



HAL
open science

Etude de la fléxoélectricité de nanosystèmes par le développement d'algorithmes mêlant approche atomistique et mécanique des milieux continus

Gautier Lecoutre

► **To cite this version:**

Gautier Lecoutre. Etude de la fléxoélectricité de nanosystèmes par le développement d'algorithmes mêlant approche atomistique et mécanique des milieux continus. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCD012 . tel-02466846

HAL Id: tel-02466846

<https://theses.hal.science/tel-02466846>

Submitted on 4 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



NNT : AAAAUBFCYXXX

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'INSTITUT FEMTO-ST**

Ecole doctorale n°ED 37

Sciences Pour l'ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Sciences pour l'ingénieur

Par

M. Gautier Lecoutre

Etude de la fléxoélectricité de nanosystèmes par le développement
d'algorithmes mêlant approche atomistique et mécanique des milieux
continus

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 5 Février 2018

Composition du Jury :

Monsieur, Ganghoffer, Jean-François
Monsieur, Lambin, Philippe
Monsieur, Yvonnet, Julien
Monsieur, Devel, Michel
Monsieur, Hirsinger, Laurent
Monsieur, Daher, Naoum

Professeur à l'Université de Lorraine
Professeur de l'Université de Namur
Professeur à l'université Paris-est
Professeur à l'ENSMM
Chargé de recherche CNRS
Chargé de recherche CNRS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse
Codirecteur de thèse

Remerciement

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs M. Devel, L. Hirsinger et N. Daher pour m'avoir accordé leur confiance, leur dévouement, leur patience et de m'avoir fait bénéficier de leur savoir pendant cette longue et fabuleuse aventure de recherche. Il a été très enrichissant de pouvoir travailler avec des encadrants travaillant sur des domaines différents et surtout d'avoir pu travailler dans une ambiance excellente et de m'avoir soutenu durant mes années de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur N. Kacem de m'avoir accordé sa confiance et de m'avoir permis de travailler dans le département de mécanique appliquée sur le sujet de mon stage qui allait devenir mon sujet de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs P. Lambin, J. Yvonnet et J.F. Ganghoffer pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les membres du jury de ma thèse.

Je remercie le département MN2S pour leur accueil.

Je remercie tous mes amis, notamment du département de MN2S, optique, Temps-fréquence et AS2M pour la très bonne ambiance entre doctorant.

Bien sûr, je remercie tout particulièrement le conseil régional de Franche-Comté et le CNRS pour leur contribution financière, élément indispensable à la réalisation de ce projet.

Résumé

La flexoélectricité d'un matériau est sa capacité à se polariser électriquement sous l'effet d'un gradient de déformation. Bien qu'il existe dans tous les matériaux, ce phénomène est encore rarement utilisé car il est en général de très faible amplitude. Cependant, à l'échelle du nanomètre, la flexoélectricité est fortement augmentée. Le défi de ce travail est donc de proposer une modélisation multi-échelle permettant, d'une part, de caractériser et de quantifier les propriétés flexoélectriques et, d'autre part, de dimensionner un nanosystème mettant en évidence des effets flexoélectriques importants. Pour cela, nous avons choisi de nous intéresser à un nanosystème constitué d'un nanotube de carbone mono-paroi semi-conducteur. Dans le cadre des milieux continus, nous avons tout d'abord appliqué le principe des puissances virtuelles et la thermodynamique des milieux continus pour obtenir de façon systématique les équations constitutives d'un matériau aux comportements couplés semi-conducteur élastique électro-magnétique, en prenant en compte les gradients de déformation, de polarisation électrique et d'aimantation. En parallèle, dans le cadre d'une approche atomistique, nous avons développé un modèle numérique afin de simuler l'effet flexoélectrique inverse de nano-objets tels que des nanotubes de carbone décrits atome par atome, avec des dipôles électriques permanents et induits sur chaque atome. Moyennant quelques hypothèses d'homogénéisation, nous avons couplé ces deux approches et obtenu les équations reliant les quantités atomistiques, calculées dans la simulation, aux quantités macroscopiques correspondantes, utilisées dans les équations constitutives des milieux continus préalablement déterminées. Les premiers résultats mettent en évidence une variation importante des éléments de l'un des tenseurs de flexoélectricité en fonction du rayon et de la longueur du nanotube.

The flexoelectricity tensor of a material characterizes its ability to polarize under the action of a deformation gradient. The phenomenon is still rarely used though it exists in every material, because the effects are usually very weak. However, for nanoscale systems, flexoelectricity can be largely enhanced because of a possibly much greater gradient. Thus, the aim of this PHD thesis is to build a model that would allow us to compute the characteristic tensors of flexoelectricity in order to design a nanosystem in which huge flexoelectric effects could be used for energy conversion. For that purpose, we have studied the flexion of several semi-conducting Single-Wall Carbon NanoTubes (SWCNT), considered either as continuous cylinders or as a discrete network of carbon atoms. In the continuum point of view, we have applied the principle of virtual powers and classical thermodynamics to systematically obtain the constitutive equations of a semi-conducting, electro-magnetic deformable continuum, including the effects of the deformation, polarization and magnetization gradients. Meanwhile, we have improved an atomistic model with distributed permanent and induced dipoles to simulate the inverse flexoelectric effect on the SWCNTs. Using homogenization hypothesis, we have coupled these two approaches by obtaining the equations binding the atomistic quantities computed in the numerical simulations, with the corresponding macroscopic quantities used in the previously obtained constitutive equations. The first numerical results seem to show a notable variation of the elements of the flexoelectric tensors as a function of the radius and length of the SWCNT

Tables des matières

Introduction	1
Chapitre 1	5
1 Différences entre piézoélectricité et flexoélectricité	6
2 Premiers travaux sur la flexoélectricité	9
3 Calcul microscopique des contributions flexoélectriques	10
4 Les différentes contributions flexoélectriques	12
4.1 La flexoélectricité statique.....	12
4.2 La réponse dynamique.....	14
4.3 Contribution surfacique de la piézoélectricité de surface à la flexoélectricité.....	15
5 Résultats de Calculs ab-initio	18
6 Effets de taille	20
7 Méthodes expérimentales de caractérisation de la flexoélectricité	22
8 Applications de la flexoélectricité	25
9 Conclusion	26
Références	28
Chapitre 2	33
1 Introduction	34
2 Notations globales	36
3 Objectivité	38
3.1 Définitions.....	38
3.2 Dérivées temporelles objectives.....	40
3.3 Différences entre l'approche énergétique et vectorielle.....	41
4 Les champs électromagnétiques	44
4.1 Les équations de Maxwell.....	44
4.2 Prise en compte explicite des différents types de charges de conduction.....	46
4.3 Force et couple pondéromoteur.....	48
5 Equations d'équilibre électro-magnéto-thermo-mécanique	51
5.1 Construction des puissances virtuelles.....	51
5.1.1 Champs de vitesses généralisées.....	51
5.1.2 Champs de vitesses objectives.....	52
5.1.3 Puissances virtuelles des forces inertielles.....	54

5.1.4	Puissances virtuelles des forces internes	55
5.1.5	Puissances virtuelles des forces volumiques extérieures	56
5.1.6	Puissance virtuelle des forces de contacts	57
5.1.7	Les principes.....	58
5.2	Équations d'équilibre locales.....	61
5.3	Equations de la thermodynamique	64
6	Transformation du second principe de la thermodynamique.....	65
7	Equation constitutive d'un milieu déformable.....	67
7.1	Inégalité de Clausius-Duhem par rapport à la configuration matérielle	67
7.2	Les équations constitutives dans un milieu déformable	69
7.2.1	Comparaison avec des études précédentes	72
7.3	Quelques cas spéciaux de lois de comportement dissipatives.....	74
8	Conclusion.....	76
	References.....	77
	Chapitre 3.....	79
1	Introduction.....	80
2	Les nanotubes de carbone.....	80
3	Principe des simulations de mécanique moléculaire classique.....	82
3.1	Statique moléculaire.....	83
3.2	Dynamique Moléculaire.....	85
4	Modélisation de l'énergie potentielle d'interaction entre atomes de carbone dans un système.....	85
4.1	Propriétés d'une « bonne » forme d'énergie potentielle	85
4.2	Petit historique du développement de potentiels réactifs pour le carbone.....	86
4.3	Les forces interatomiques.....	90
4.4	Prise en compte des conditions aux limites mécaniques	92
5	Effet d'un champ électrique extérieur sur une population d'entités polarisables. 93	
5.1	Moments dipolaires électriques dans un nanotube de carbone	93
5.1.1	Dipôles induits, champ local et polarisabilité	93
5.1.2	Dipôles permanents dans une structure carbonée	94
5.2	Définition et expressions des propagateurs de champ	96
5.2.1	Introduction : potentiel et champ électrostatique créés par des dipôles ponctuels	96
5.2.2	Régularisation des propagateurs	99
5.3	Contribution dipolaire électrique à l'énergie du système	101
5.3.1	Expression générale.....	101
5.3.2	Conditions d'équilibre électrique du système	102

5.3.3	Définition du système linéaire matriciel à résoudre	103
5.3.4	Expressions simplifiée de l'énergie induite à l'équilibre électrique	104
5.4	Expression analytique de la force	105
6	Déroulement de la programmation	107
7	Conclusion	109
Références		110
Chapitre 4.....		113
1	Introduction.....	114
2	Développement limité de la transformation	114
3	Représentation graphique des gradients de la transformation	117
4	Expressions microscopiques des variables de la mécanique des milieux continus.....	120
4.1	Définition et calcul des forces internes et externes.....	120
4.2	Méthode de Cauchy-Born simple et étendue	121
4.2.1	Principe de la méthode	121
4.2.2	Détermination de \mathbf{F} et \mathbf{G} par la méthode des moindres carrés	124
4.3	Calcul du tenseur des contraintes.....	126
4.3.1	Tenseur des contraintes du premier ordre.....	127
4.3.2	Tenseur des contraintes du second ordre	128
4.3.3	Lien entre les forces interatomiques et les forces internes.....	128
4.4	Calcul du tenseur d'élasticité.....	129
4.4.1	Application pour un nanotube de carbone	129
5	Passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique pour la partie induite par le champ électrique extérieur.....	132
5.1	Les énergies électriques du VER	132
5.1.1	L'énergie extérieure dipolaire du VER.....	134
5.1.2	L'énergie interne dipolaire du VER	135
5.2	Calcul des tenseurs macroscopiques.....	135
5.2.1	La polarisation	135
5.2.2	Le champ local	136
5.2.3	La constante diélectrique.....	139
5.2.4	Le tenseur flexoélectrique	140
6	Conclusion	142
Références		144
Chapitre 5.....		145
1	Introduction.....	146

2	Représentations du nanotube fléchi sous l'effet d'un champ extérieur, avec et sans dipôles permanents.....	146
2.1	Modèle sans dipôles permanents.....	146
2.2	Modèle avec dipôles permanents.....	148
3	Lien entre le champ extérieur et l'angle de déflexion.....	151
3.1	Simulation sans dipôles permanents.....	152
3.2	Simulation avec dipôles permanents.....	154
4	Calcul du tenseur flexoélectrique f.....	156
4.1	Variation des éléments de f selon le rayon	157
4.2	Variation des éléments de f selon la longueur	159
	Conclusion et perspectives.....	161
	Annexes	165

Liste des figures

fig 1.	Illustration de l'effet piézoélectrique direct : une contrainte mécanique appliquée est à l'origine d'une polarisation électrique qui produit une différence de potentiel électrique entre les faces du cristal [1].....	6
fig 2.	Illustration de l'effet piézoélectrique indirect : une tension électrique appliquée est à l'origine d'une déformation du matériau [1].....	6
fig 3.	Schéma illustrant l'effet d'une déformation uniforme (à gauche) et non uniforme (à droite) [4].....	7
fig 4.	La déformation du nuage atomique sépare le barycentre des charges négatives avec le noyau. La déformation crée donc un champ électrique.....	8
fig 5.	Courbure de molécules polaire de cristaux liquides [5].....	8
fig 6.	Schéma du déplacement des atomes dans 2 cellules dus à une déformation macroscopique. Cas d'une déformation uniforme dans un matériau centrosymétrique (a,b,c) et non centrosymétrique (d,e,f) et avec un gradient de déformation homogène (g,h,i). Les figure (a,d,g) montrent leur état initial, les figures (b,e,h) montre les déplacements dans le cas d'une déformation externe. Les figures (c,f,i) montre le déplacement réel comprenant les déformations externes et internes. [21]	11
fig 7.	Schéma représentant la modélisation de la contribution surfacique de la piézoélectricité permettant une réponse flexoélectrique [25].....	15
fig 8.	(a) Les orbitales π des atomes de carbone dans un plan de graphène sont symétriques et perpendiculaires au plan des orbitales σ . (b) Dans le nanotube de carbone, l'écart de chaque liaison σ d'un atome de carbone avec ses 3 plus proches voisins et le plan formé par ces 3 plus proches voisins est caractérisé par un angle $\theta_{\sigma\pi}$, qui va casser les symétries de distribution de charges des orbitales π . [40].....	19
fig 9.	(a) Schéma d'une feuille de graphène en flexion. (b) Graphique donnant le moment dipolaire par atome en fonction du rayon de courbure.....	20
fig 10.	Méthodes les plus utilisées pour quantifier les réponses flexoélectriques par flexion (à gauche) ou compression (à droite) d'un matériau [4]	22
fig 11.	Matériau piézoélectrique effectif utilisant les effets flexoélectrique en excitant longitudinalement le matériau [71]	25

fig 12.	Nanocomposite utilisant des fils flexoélectriques en vue d'obtenir un comportement analogue à un matériau piézoélectrique [73].....	26
fig 13.	Schéma du domaine \mathcal{D} avec comme contour G et comme vecteur normal \mathbf{n} à la surface $\partial\mathcal{D}$ (qui peut être discontinue).....	36
fig 14.	Schéma des interactions entre déformations, semi conduction et thermique [19] ..	46
fig 15.	Nanotube de carbone (10,0)	80
fig 16.	a) représentation « boules-bâtons » des 3 types de nanotubes de carbone (n,m). b) schéma illustrant l'origine des entiers n et m comme coordonnées du vecteur circonférence. [4]	81
fig 17.	Dimensions caractéristiques dans le modèle utilisé pour le graphène	82
fig 18.	Algorithme de minimisation de l'énergie potentielle des atomes	84
fig 19.	Définition de l'angle dièdre utilisé lorsque BC est une liaison double.....	89
fig 20.	Illustration des termes de torsion et de liaisons faibles rajoutés dans le potentiel AIREBO.89	
fig 21.	Définition de l'angle pyramidal entre l'atome α et les 3 atomes formant le plan π .	94
fig 22.	Algorithme de recherche de l'équilibre statique du système soumis à l'action d'un champ électrique extérieur E_0	107
fig 23.	Déformation du domaine par la transformation χ de la configuration initiale \mathcal{D}_0 à la configuration finale \mathcal{D}_t	115
fig 24.	Maillage sans déformation	117
fig 25.	Représentation des déformations du premier ordre ($\mathbf{G}=\mathbf{0}$).....	118
fig 26.	Représentation de déformations du deuxième ordre	119
fig 27.	Représentation des grandeurs caractéristiques d'une déformation due au second gradient de transformation \mathbf{G}	119
fig 28.	le gradient de transformation \mathbf{F} décrit le comportement tangentiel à la surface, pour décrire la courbure, on compose par une application exponentielle. On a alors $w = FW$ et $A = \exp_x(W)$ (voir [9]).....	123
fig 29.	Variation de la composante G_{211} (en \AA^{-1}) par rapport au champ électrique extérieur (en $V/\text{\AA}$) d'un nanotube de carbone (10,0) d'une longueur de 12,39 nm	125
fig 30.	Variation de la composante G_{211} par rapport à la composante $G_{112} = G_{121}$ lors de la flexion d'un nanotube de carbone (10,0) d'une longueur de 12,39 nm	126
fig 31.	Relation entre la déformation imposée et la contrainte σ_{11}	130

fig 32. Représentation des dipôles permanents sur un nanotube (10,0) soumis à un champ $E_0, x = E_0, y = 0,1 \text{ V} \cdot \text{Å}^{-1}$. Les positions à l'équilibre des atomes sont obtenues par optimisation, sans prise en compte des dipôles permanents dans le calcul des dipôles induits à l'équilibre.	147
fig 33. Dipôle induits à l'équilibre dans la même configuration que pour la fig 32.....	148
fig 34. Dipôles permanents avec prise en compte des dipôles permanents pour l'optimisation	149
fig 35. Dipôles induits avec prise en compte des dipôles permanents pour l'optimisation.	149
fig 36. Distribution des projections des dipôles sur l'axe horizontal, selon la position le long de l'axe du nanotube	150
fig 37. Distribution des projections des dipôles sur la verticale, selon la position le long de l'axe du nanotube	151
fig 38. Variation de l'angle de flexion d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré du champ appliqué avec un angle de 45° par rapport à l'axe du nanotube lorsqu'il n'est pas déformé. Pour cette courbe, nous n'avons pas pris en compte les dipôles permanents	152
fig 39. Variation du gradient du second ordre de la transformation d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré de la polarisation du matériau suivant x	154
fig 40. Variation de l'angle de flexion d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré du champ appliqué avec un angle de 45° par rapport à l'axe du nanotube lorsqu'il n'est pas déformé. Pour cette courbe, nous avons pris en compte les dipôles permanents....	155
fig 41. Variation du gradient de transformation G_{121} d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré de la polarisation du matériau suivant x. Pour cette courbe, nous avons pris en compte les dipôles permanents.....	156
fig 42. Variation du coefficient f_{2211} d'un nanotube de carbone selon son rayon pour une longueur constante de 20,6 nm.....	158
fig 43. Variation du coefficient f_{2121} d'un nanotube de carbone selon son rayon pour une longueur constante de 20.6 nm.....	158
fig 44. Coefficient flexoélectrique f_{2121} selon la longueur du nanotube (10,0).....	159
fig 45. Coefficient flexoélectrique f_{2211} selon la longueur du nanotube (10,0).....	160

fig 46. Définition des vecteurs t^+ et t^- tangent à l'arête G où le vecteur normal unitaire extérieur n de la surface fermée $\partial\mathcal{D}$ est discontinue..... 165

Introduction

L'effet piézoélectrique n'existe que pour des matériaux non centrosymétriques. En effet, si un matériau est centrosymétrique, il continuera à être centrosymétrique sous une déformation homogène. Mais une déformation non homogène peut briser les symétries d'un matériau centrosymétrique. N'importe quel matériau peut donc se polariser électriquement sous l'effet d'une déformation qui n'est pas uniforme, cet effet est appelé « la flexoélectricité ». Ce phénomène est encore rarement utilisé bien qu'il existe dans tous les matériaux, car il est en général d'amplitude très faible. Mais, pour des dimensions suffisamment petites, une différence de déformations sur une faible distance donne un grand gradient de déformation. La flexoélectricité est ainsi fortement augmentée à l'échelle du micromètre et surtout du nanomètre.

L'étude de la flexoélectricité s'est initialement restreinte à certains cristaux liquides. Toutefois, au début des années 2000, Cross et ses co-auteurs ont mesuré des effets de la flexoélectricité beaucoup plus importants que prévu pour des matériaux solides ferroélectriques de structure pérovskite. L'intérêt des chercheurs sur la flexoélectricité a alors augmenté de manière croissante, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Dans ces matériaux céramiques, la flexoélectricité provient principalement des mouvements des ions les uns par rapport aux autres, à cause du gradient de déformation, qui provoquent une polarisation supplémentaire du fait du mouvement relatif des barycentres des ions positifs et négatifs dans chaque maille. Cependant, les gradients de déformation n'affectent pas seulement la position des ions, mais affecte aussi la distribution de la densité des électrons qui va donc affecter la polarisation totale. Les effets flexoélectriques dans les structures carbonées comme le graphène ou les nanotubes de carbone sont contrôlés par ce mécanisme et pourraient également se révéler intéressants pour certaines applications, du fait de la plus grande résistance à la déformation de ces structures par rapport aux céramiques. Tout ceci est

détaillé dans la description sommaire de l'état de l'art du domaine qui constitue le premier chapitre de ce manuscrit de thèse, afin de justifier notre intérêt pour la flexoélectricité dans les structures carbonées.

Dans un premier temps, il nous a paru indispensable d'étudier théoriquement de manière approfondie les phénomènes liés à la flexoélectricité. Ainsi dans le deuxième chapitre, nous décrivons comment, dans le cadre de l'électromagnétisme et de la mécanique des milieux continus, nous avons obtenu des contraintes sur les lois de comportement qui peuvent être utilisées pour décrire des matériaux semi-conducteurs piézoélectriques et/ou flexoélectriques. Pour cela, nous avons utilisé différents principes toujours valables pour la physique non linéaire des milieux continus comme la conservation de la quantité de mouvement, le premier et deuxième principe de la thermodynamique. La méthode des puissances virtuelles qui impose l'objectivité et la conservation de la quantité de mouvement, nous a alors permis de retrouver les équations d'équilibre. Le second principe de la thermodynamique nous a ensuite permis de trouver une forme généralisée de l'inégalité de Clausius-Duhem. C'est en utilisant cette dernière inégalité que nous avons pu retrouver les équations constitutives de la piézoélectricité et de la flexoélectricité, pour des matériaux semi-conducteurs. Historiquement, pour modéliser macroscopiquement la flexoélectricité par une approche de type physique des milieux continus, les premiers chercheurs à s'intéresser à ce phénomène ont rajouté à la théorie linéaire de la piézoélectricité des termes faisant intervenir le gradient de déformation, puis le gradient de polarisation. Dans le souci de généraliser le plus possible notre travail et pour d'éventuelles recherches dans le futur, nous avons également pris en compte les effets magnétiques.

Dans une troisième partie, nous avons repris un modèle statique d'interactions entre dipôles électriques distribués sur chaque atome pour développer un modèle numérique pouvant simuler la déformation d'un matériau non-métallique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Nous verrons que la déformation est due à l'effet mécanique des couples

visant à aligner sur le champ extérieur les dipôles électriques induits par ce champ extérieur et par les dipôles permanents créés par la courbure du feuillet de carbone pour créer le nanotube, ainsi que par la déformation de la structure à cause du champ extérieur. Nous faisons alors l'hypothèse que les positions d'équilibre des atomes peuvent être calculées par minimisation itérative de l'énergie potentielle totale des liaisons entre atomes de carbone, modélisée par une fonctionnelle semi-phénoménologique appelée AIREBO, complétée par une énergie potentielle décrivant les effets du champ extérieur grâce aux interactions avec les dipôles distribués. Nous montrons alors comment le calcul de ces dipôles atomiques peut être effectué de façon auto-cohérente à chaque étape de la procédure de la minimisation. Ceci nous permettra, dans le dernier chapitre, de simuler l'effet flexoélectrique inverse de nano-objets tels que des nanotubes de carbone décrits atome par atome.

Avant d'en arriver là, nous mettrons en relation la théorie des milieux continus et la modélisation atomistique, afin de pouvoir calculer les composantes des tenseurs caractéristiques de la flexoélectricité dans l'approche milieu continu, à partir des résultats des simulations atomistiques. Pour cela, nous avons été conduit à faire des hypothèses d'homogénéisation pour faire le lien entre les deux approches. Pour la partie mécanique, cette hypothèse consiste à considérer que le gradient de déformation est homogène sur un élément du solide étudié. Cette hypothèse se nomme « la méthode de Cauchy-Born étendue ». L'hypothèse d'homogénéisation nous a permis de calculer les tenseurs des contraintes, de déformation ou d'élasticité. Pour la partie électrique, nous avons aussi dû faire une hypothèse d'homogénéisation. Pour cela, nous nous sommes inspirés de la méthode de Cauchy-Born en faisant l'hypothèse que les dipôles supplémentaires dus à la présence du champ électrique extérieur sont identiques dans un élément du solide considéré. A partir de cette hypothèse, nous avons pu en déduire l'expression de la polarisation, du champ local ou de la susceptibilité électrique. C'est en faisant le couplage entre les deux méthodes d'homogénéisation électrique et mécanique que nous arriverons à déterminer les tenseurs de couplages comme le tenseur de piézoélectricité ou de flexoélectricité. Ainsi, moyennant ces

hypothèses d'homogénéisation, nous avons pu obtenir les équations reliant les quantités atomistiques, calculées dans la simulation, aux quantités macroscopiques correspondantes, utilisées dans les équations constitutives préalablement déterminées.

Enfin, nous avons pu étudier la variation des éléments de l'un des tenseurs de flexoélectricité, en fonction du rayon et de la longueur du nanotube. Nous avons pu aussi étudier l'impact des dipôles permanents sur la flexion des nanotubes de carbone soumis à un champ électrique extérieur.

Chapitre 1

*Etat de l'art sur la flexoélectricité
dans les matériaux solides*

1 Différences entre piézoélectricité et flexoélectricité

La propriété d'un solide cristallin comme le quartz de se déformer sous une tension électrique a été découverte par les frères Curie et a été nommé « piézoélectricité » par Hankel. Un matériau est piézoélectrique lorsqu'il se polarise électriquement sous l'effet d'une contrainte appliquée suivant certaines directions (voir fig 1).

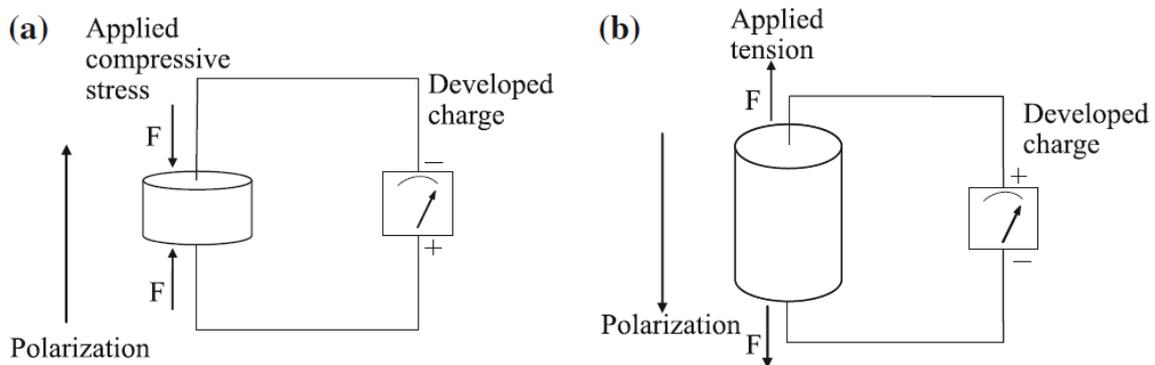


fig 1. Illustration de l'effet piézoélectrique direct : une contrainte mécanique appliquée est à l'origine d'une polarisation électrique qui produit une différence de potentiel électrique entre les faces du cristal [1].

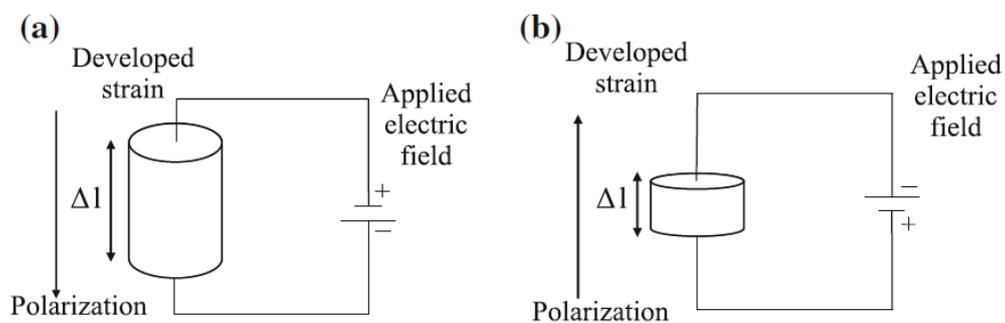


fig 2. Illustration de l'effet piézoélectrique indirect : une tension électrique appliquée est à l'origine d'une déformation du matériau [1].

Inversement, si le matériau est soumis à un champ macroscopique électrique uniforme selon certaines directions alors celui-ci se déforme, éventuellement selon d'autres directions (voir fig 2). Cette propriété prédite par Lippmann en 1881 [2] est appelée effet piézoélectrique inverse et a été vérifiée expérimentalement par les frères Curie [3]. Les effets directs (1) et indirects (2) peuvent se traduire analytiquement par les relations constitutives suivantes du matériau :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} + e_{ijk} E_k \quad (1)$$

$$P_i = e_{ijk} S_{jk} + \varepsilon_0 \chi_{ij}^S E_j \quad (2)$$

où σ le tenseur des contraintes de Cauchy et \mathbf{S} sa déformation, \mathbf{P} la polarisation induite dans le matériau, \mathbf{E} le champ électrique macroscopique. Les tenseurs donnant les constantes matériaux sont le tenseur de la piézoélectricité e_{ijk} (d'ordre 3) et le tenseur d'élasticité c_{ijkl}^E défini pour un champ électrique macroscopique fixé. χ_{ij}^S donne la susceptibilité électrique pour une déformation \mathbf{S} donnée et ε_0 est la permittivité du vide.

Cependant la piézoélectricité n'existe que pour les diélectriques appartenant à 20 des 21 groupes cristallographiques qui ne sont pas centrosymétriques puisque aucune déformation uniforme ne brise la symétrie centrale entre les ions qui composent ces cristaux (voir l'image de gauche de la fig 3).

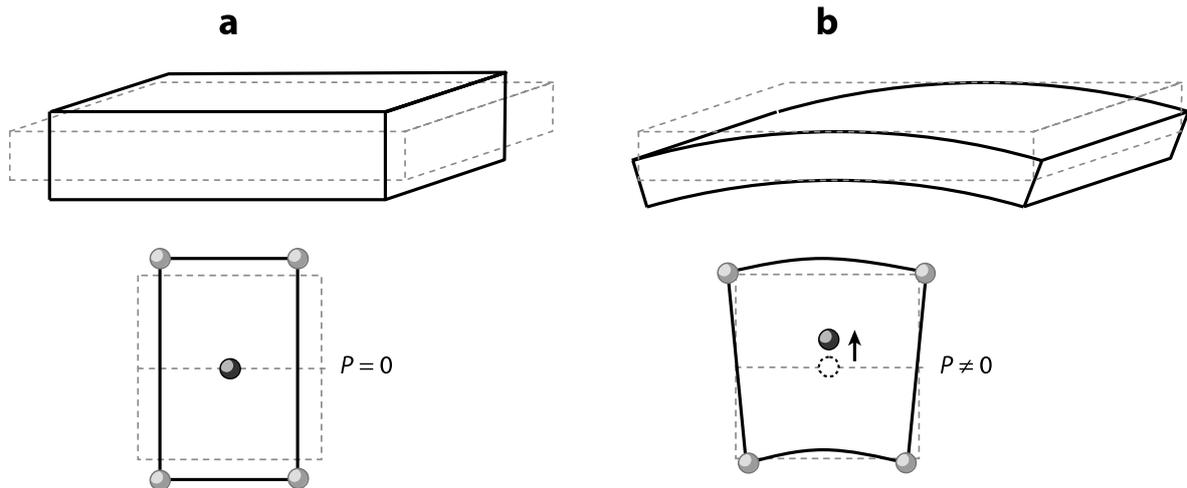


fig 3. Schéma illustrant l'effet d'une déformation uniforme (à gauche) et non uniforme (à droite) [4]

En revanche, une polarisation électrique peut se créer même dans des matériaux centrosymétriques si on induit une déformation non uniforme dans le matériau. Ce mécanisme correspond à la flexoélectricité. Une déformation non uniforme appliquée (par exemple une flexion) est à l'origine d'une brisure de symétrie dans ces cristaux centrosymétriques. Elle fait apparaître une polarisation électrique (voir l'image de droite de la fig 3). C'est-à-dire une séparation des barycentres des charges positives et négatives qui composent le cristal.

Bien que dans la plupart des cas on définit la flexoélectricité comme la création d'une polarisation induite par une dissymétrie des ions dans une maille dû à un gradient de déformation, la polarisation peut en réalité être induite par 3 mécanismes différents :

- La flexoélectricité ionique : comme expliqué ci-dessus, la polarisation ionique est induite par le déplacement relatif des ions de charges électriques opposées (voir fig 3).
- La flexoélectricité électronique : la polarisation atomique est produite par la déformation du nuage électronique de l'atome qui dissocie le barycentre des électrons de celui des protons (voir fig 4).

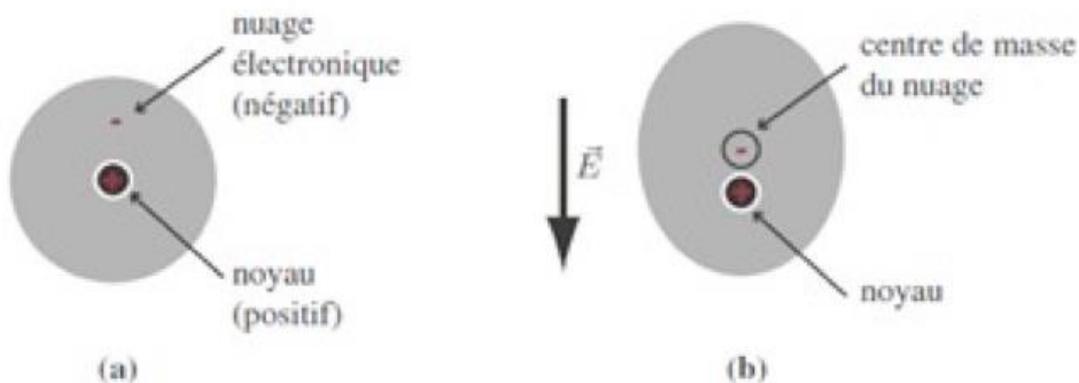


fig 4. La déformation du nuage atomique sépare le barycentre des charges négatives avec le noyau. La déformation crée donc un champ électrique.

- La flexoélectricité d'orientation polaire : Cette polarisation macroscopique est produite par l'orientation des moments dipolaires permanents dans le même sens (voir fig 5).

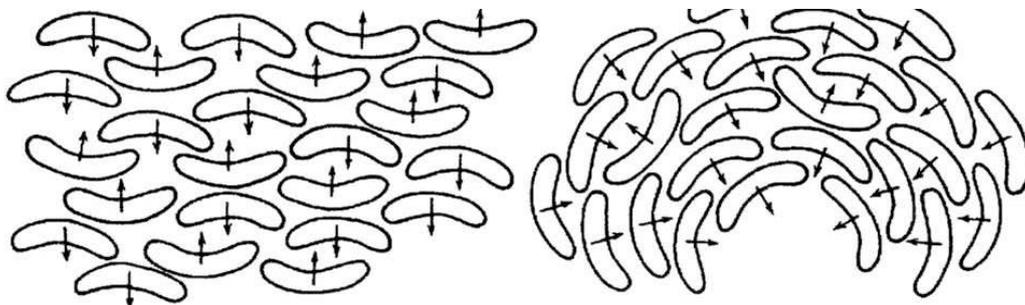


fig 5. Courbure de molécules polaire de cristaux liquides [5]

2 Premiers travaux sur la flexoélectricité

A partir de 1957, Mashkevich et Tolpygo [6] [7] [8] étudièrent la dynamique de réseaux de type diamant, en appliquant un modèle quantique de la dynamique des réseaux cristallins d'ions déformables développé précédemment par Tolpygo. Leur travail était basé sur le calcul des moments dipolaires causés par des ondes acoustiques et optiques qui induisent une déformation inhomogène. Ceci leur a permis de développer une théorie microscopique des propriétés élastiques et optiques des cristaux prédisant divers nouveaux effets dont la génération d'une onde de polarisation par une onde de déformation inhomogène du cristal. En 1963, Kogan [9] formula une première théorie phénoménologique en introduisant le gradient de déformation dans les équations constitutives pour les cristaux avec une maille non centrosymétrique :

$$P_i = \hat{\mu}_{ijkl} \frac{\partial^2 U_j}{\partial x_k \partial x_l} + e_{ijk} S_{jk} + \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (3)$$

où \mathbf{U} est le vecteur déplacement en fonction du vecteur position \mathbf{x} du point considéré, \mathbf{e} est le tenseur caractérisant la piézoélectricité (nul pour les matériaux centrosymétriques) et $\hat{\mu}$ est défini par Kogan comme le tenseur caractéristique de cette flexoélectricité. Kogan [9] donna ensuite une estimation de l'ordre de grandeur des éléments de ce tenseur $\hat{\mu}_{ijkl} \sim \frac{q}{a} \sim 1.11 \times 10^{-10} - 1.11 \times 10^{-9} \text{ C/m}$ où q est la charge élémentaire et a le paramètre de maille (pour un cristal cubique). On notera que l'équation constitutive liée à la flexoélectricité (3) peut s'exprimer par rapport au gradient de déformation symétrisée (par exemple dans les articles comportant P. Yudin parmi les co-auteurs) plutôt qu'avec le gradient de déformation non symétrisé (comme dans les articles comportant P. Sharma ou D. Vanderbilt parmi les co-auteurs). Mais le tenseur de la flexoélectricité ne sera plus le même.

En 1965, une explication microscopique de la flexoélectricité a été donnée par Harris [10] afin d'expliquer des polarisations induites dans des matériaux centrosymétriques lorsqu'on les soumettait à des chocs mécaniques. En 1968, Mindlin [11] va retrouver théoriquement les équations d'état caractéristiques de ce phénomène en rajoutant le gradient de polarisation dans l'énergie utilisée par Toupin pour ses développements sur l'électrodynamique des milieux continus à l'aide du principe variationnel [12].

Les premiers calculs atomistiques des coefficients de la flexoélectricité ont été menés par Askar et al. [13] en 1970 pour NaCl, NaI, KI et KCl, à l'aide de la théorie développée par Mindlin. Bursian et al. ont ensuite étudié l'effet de la courbure d'une poutre de $BaTiO_3$ sur la polarisation ainsi créée [14]. Ils découvrirent que l'effet est d'autant plus grand que la permittivité électrique du matériau est grande. Ce phénomène était alors en général décrit comme étant « une piézoélectricité non locale » [15]. En 1970, Axe et al. [16] découvrirent une manifestation de la flexoélectricité en étudiant le spectre de phonons à basse énergie dans un matériau pérovskite ferroélectrique. Selon Tagantsev, le mot flexoélectricité fait son apparition pour les structures cristallines pour la première fois en 1981 dans un article de Indenbom, inspiré par la théorie des cristaux liquides de De Gennes, pour décrire des effets similaires.

3 Calcul microscopique des contributions flexoélectriques

Tagantsev élabore une nouvelle théorie [4], [17]–[19] pour la description microscopique de la flexoélectricité en s'inspirant des travaux de Martin [20] étudiant la description piézoélectrique à l'échelle microscopique. Lorsqu'un cristal est déformé, le

$$w_{n,i} = \int_{x_j^0}^{R_j^n} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} dy_j + w_{n,i}^{\text{int}} \quad (4)$$

déplacement de l'atome n situé en $R_{n,i}$ selon l'axe i peut s'écrire de la façon suivante :

où x_j^0 et R_j^n sont respectivement les coordonnées d'un point immobile dans le référentiel et de la position de l'atome n avant la déformation. Dans l'équation (4), Le premier terme correspond au déplacement externe macroscopique. Le second terme correspond au déplacement interne non homogène qui donne la différence entre une déformation homogène du réseau cristallin et de la déformation réelle estimée.

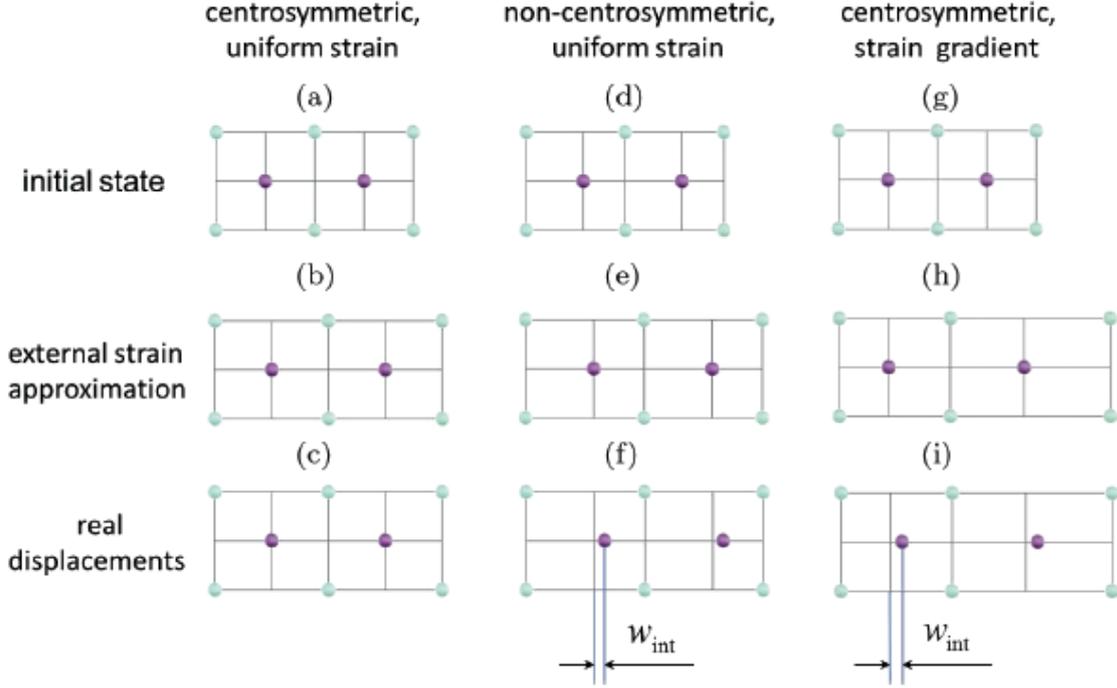


fig 6. Schéma du déplacement des atomes dans 2 cellules dus à une déformation macroscopique. Cas d'une déformation uniforme dans un matériau centrosymétrique (a,b,c) et non centrosymétrique (d,e,f) et avec un gradient de déformation homogène (g,h,i). Les figures (a,d,g) montrent leur état initial, les figures (b,e,h) montre les déplacements dans le cas d'une déformation externe. Les figures (c,f,i) montre le déplacement réel comprenant les déformations externes et internes. [21]

Si le matériau est composé de charges Q_n à la position $R_{n,i}$ alors la différence de polarisation avant et après déformation donne :

$$\delta P_j = V_{fin}^{-1} Q_n (R_{n,j} + w_{n,j}) - V^{-1} Q_n R_{n,j} \quad (5)$$

V_{fin} et V représente les volumes avant et après déformation.

Supposons maintenant que l'on puisse écrire le déplacement interne $w_{n,i}^{int}$ sous forme d'une combinaison linéaire des éléments du gradient de la déformation symétrisée

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right)^1 :$$

¹ Historiquement, Tagantsev a d'abord étudié la contribution flexoélectrique par rapport au gradient de la déformation non symétrisé [17], [18]. Il a par la suite choisit de prendre en compte la contribution flexoélectrique par rapport gradient de la déformation symétrisé. Par soucis de synthétiser ses travaux, nous avons choisi d'utiliser le gradient de la déformation symétrisé dans les calculs.

$$w_{n,j}^{\text{int}} = N_{n,j}^{ikl} \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_l} \quad (6)$$

D'après (4), (5) et (6), on obtient alors :

$$\delta P_j = V^{-1} Q_n N_{n,j}^{ikl} \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_l} + \delta P_j^{\text{ext}} \quad (7)$$

Le premier terme dans (7) traduit la flexoélectricité dans le volume V puisqu'il s'agit d'une proportionnalité entre la polarisation et le gradient de polarisation, on identifie le tenseur de flexoélectricité:

$$\mu_{ikjl} = V^{-1} \sum_p Q_p N_{p,j}^{ikl} \quad (8)$$

Le dernier terme dans (7) qui est dû à la présence du premier terme dans (4) correspond à l'effet de surface flexoélectrique. Cet effet a été introduit pour la première fois par Resta [18].

Tagantsev et al. [16] [17] identifient ainsi plusieurs types de contributions dans les réponses de type flexoélectrique, qui n'ont pas d'analogue avec la piézoélectricité. En 2006, Maranganti et al. élaborèrent aussi une théorie afin d'expliquer phénoménologiquement et macroscopiquement la flexoélectricité [22]. Ces derniers ont utilisé le principe variationnel développé par Mindlin [11] et Toupin [12] pour trouver les équations d'équilibre et les équations constitutives de la flexoélectricité avec une approche de type dynamique des réseaux. Notons que le choix de prendre comme variable le gradient de déformation symétrisé (dérivée par rapport à la déformation $\frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_l}$ [21] ou non symétrisé (seconde dérivée par rapport

au déplacement) $\frac{\partial^2 U_j}{\partial x_k \partial x_l}$ [23] dépend des chercheurs.

4 Les différentes contributions flexoélectriques

4.1 La flexoélectricité statique

La flexoélectricité peut être décomposée en une réponse statique et une réponse dynamique [18]. Comme vu précédemment, la flexoélectricité est une réponse linéaire entre la

polarisation P_i et le gradient de déformation $\frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_j} = \nabla_j \varepsilon_{kl}$, en l'absence de champ électrique extérieur. On introduit alors le tenseur flexoélectrique dont les coefficients sont définis par:

$$\mu_{ijkl} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial (\nabla_j \varepsilon_{kl})} \right)_{E=0} \quad (9)$$

Par souci de simplicité, dans ce premier chapitre nous étudierons le cas unidimensionnel. Les équations s'écriront par rapport à la variable d'espace x . La flexoélectricité statique est obtenue en introduisant un couplage linéaire entre la polarisation P et le gradient de déformation $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$ dans la densité volumique d'un potentiel thermodynamique:

$$\Phi_G(P(x), \varepsilon(x), x) = a\varepsilon P^2 + \frac{1}{2}(\varepsilon_0 \chi)^{-1} P^2 + \frac{c}{2} \varepsilon^2 - gP\varepsilon - f_1 P \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - f_2 \varepsilon \frac{\partial P}{\partial x} - PE - \varepsilon \sigma \quad (10)$$

Dans cette expression, nous retrouvons les énergies dues à l'électrostriction, l'électrostatique, la déformation, la piézoélectricité puis aux termes correspondant à la flexoélectricité. χ , c , g , f_1 , f_2 représentent respectivement la susceptibilité électrique, le tenseur d'élasticité, un tenseur de piézoélectricité et 2 tenseurs liés à la flexoélectricité. Le premier terme lié à l'électrostriction n'apparaît généralement pas dans l'étude de la flexoélectricité. On le négligera donc par la suite. Suivons maintenant Tagantsev et décomposons le potentiel thermodynamique Φ_G en une somme de deux contributions [21]:

$$\Phi_G = \Phi - \frac{f_1 + f_2}{2} \frac{\partial(\varepsilon P)}{\partial x} \quad (11)$$

Avec

$$\Phi = \frac{1}{2\varepsilon_0 \chi} P^2 + \frac{c}{2} \varepsilon^2 - gP\varepsilon - f \left(P \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \varepsilon \frac{\partial P}{\partial x} \right) - PE - \varepsilon \sigma \quad (12)$$

où $f = f_1 - f_2$ est le tenseur de flexocouplage [4].

On retrouve les équations constitutives après avoir minimisé la densité volumique d'énergie thermodynamique Φ_G intégrée sur le volume du solide, $\int \Phi_G dV$. Pour que

l'intégrale soit minimale, on doit alors résoudre l'équation d'Euler-Lagrange

$$\frac{\partial \Phi_G}{\partial A} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \dot{A}} \right) = 0, \text{ où } A \text{ représente l'une des variables du problème } (\varepsilon \text{ et } P). \text{ On}$$

obtient alors [21]:

$$P = \varepsilon_0 \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + e \varepsilon \quad (13)$$

$$\sigma = f \frac{\partial P}{\partial x} + c \varepsilon - g P \quad (14)$$

avec $\mu = f \varepsilon_0 \chi$ et $e = \varepsilon_0 \chi g$ (15)

L'effet piézoélectrique présente une symétrie pour la piézoélectricité directe et inverse, c'est-à-dire que la déformation homogène induit une polarisation homogène (lorsque $E = 0$) et qu'inversement une polarisation homogène induit une déformation homogène (lorsque $\sigma = 0$). Par contre, les effets direct et indirect de la flexoélectricité présentent une asymétrie. En effet, dans un matériau non-piézoélectrique, un gradient de déformation induit une polarisation homogène (lorsque $E = 0$), alors que c'est un gradient de polarisation homogène qui induit une déformation homogène (lorsque $\sigma = 0$).

4.2 La réponse dynamique

Yudin et al. [21] définissent la densité volumique d'énergie cinétique T par :

$$T = \frac{\rho}{2} \dot{U}^2 + M_{ij} \dot{U}_i \dot{P}_j + \gamma_{ij} \dot{P}_i \dot{P}_j \quad (16)$$

où ρ est la densité volumique et U donne le déplacement. γ_{ij} est un tenseur caractérisant la dynamique de polarisation. La réponse dynamique due à la flexoélectricité intervient lors de la minimisation de l'action $\iint (T - \Phi + \varepsilon \sigma) dx dt$. Après cette minimisation par rapport à x et t , on obtient les équations du mouvement suivantes :

$$P = \varepsilon_0 \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \varepsilon_0 \chi M \ddot{U} + \varepsilon_0 \chi \gamma \ddot{P} \quad (17)$$

$$\rho\ddot{U} = c \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - M\ddot{P} + \frac{\mu}{\varepsilon_0 \chi} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (18)$$

La signification de l'effet dynamique flexoélectrique est l'induction d'une contribution supplémentaire à la polarisation due à l'accélération du milieu. Tagantsev a donné une façon de calculer \mathbf{M} dans [18]. Maugin va définir le tenseur γ (qu'il considère scalaire) comme étant une « inertie de polarisation » [24] bien qu'il considère que le tenseur \mathbf{M} est nul.

4.3 Contribution surfacique de la piézoélectricité de surface à la flexoélectricité

Dans un système fini, l'effet de surface a en général une contribution beaucoup plus faible que l'effet du volume mais peut ne pas être négligeable dans certains cas, comme par exemple les couches minces. Dans cette partie, nous reprendrons le calcul de Tagantsev et Yurkov dans le calcul de la contribution surfacique de la piézoélectricité [25]. Comme le montrent Tagantsev et al. [25], dans un matériau centrosymétrique, la symétrie est cassée à la surface du matériau, une fine couche d'épaisseur λ devient alors piézoélectrique avec un tenseur de piézoélectricité \mathbf{h}_{ijk} .

Tagantsev et al. modélisent alors une plaque d'épaisseur h ayant deux couches minces à ses extrémités, qui sont piézoélectriques et d'épaisseur λ . L'épaisseur λ est supposée largement inférieure à l'épaisseur h . Supposons que la plaque est uniformément déformée par une courbure G et isotrope.

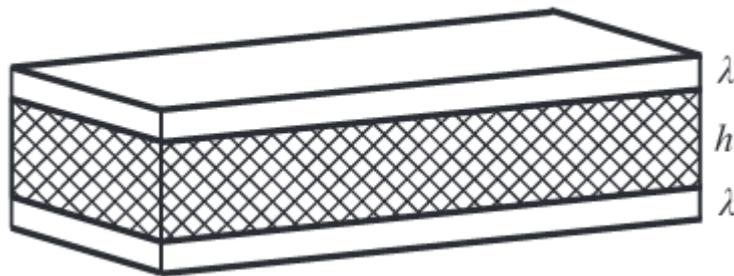


fig 7. Schéma représentant la modélisation de la contribution surfacique de la piézoélectricité permettant une réponse flexoélectrique [25]

Si on choisit une densité volumique de potentiel thermodynamique de forme quadratique dans la couche λ dépendant des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ et de la polarisation P_λ , on a :

$$F_\lambda = \frac{\alpha}{2} P_\lambda^2 - P_\lambda (h_{333} \varepsilon_{33} + h_{311} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})) + \frac{c_{11}}{2} (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2) + c_{12} (\varepsilon_{11} \varepsilon_{22} + \varepsilon_{11} \varepsilon_{33} + \varepsilon_{22} \varepsilon_{33}) \quad (19)$$

où $c_{11} = c_{1111}$, $c_{12} = c_{1122}$, α donne l'inverse de la susceptibilité électrique à déformation constante.

Puisque la plaque est fine, on peut supposer que nous avons une relation entre la courbure G et les déformations :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{hG}{2} \quad (20)$$

D'après les conditions aux limites, la surface est mécaniquement libre, on a alors les contraintes nulles aux limites et donc $\sigma_{33} = \frac{\partial F_\lambda}{\partial \varepsilon_{33}} = 0$. On a alors :

$$\varepsilon_{33} = -\frac{c_{12}}{c_{11}} hG + \frac{h_{333}}{c_{11}} P_\lambda \quad (21)$$

En utilisant les équations (20) et (21), on réécrit l'équation (19) en multipliant cette dernière équation par λ , on obtient une nouvelle expression de la densité d'énergie surfacique Φ_λ :

$$\Phi_\lambda = 2\lambda \left[\frac{\chi_\lambda^{-1}}{2\varepsilon_0} P_\lambda^2 - \left(h_{311} - \frac{c_{12}}{c_{11}} h_{333} \right) hGP_\lambda \right] + \Phi_1 \quad (22)$$

$$\text{Avec } (\varepsilon_0 \chi_\lambda)^{-1} = \left(\alpha - \frac{h_{333}^2}{c_{11}} \right)^{-1}$$

et donc, χ_λ donne la vraie susceptibilité diélectrique dans les conditions mécaniques actuelles. Φ_1 donne la contribution mécanique pure. Pour connaître le champ électrique dans la couche

λ , on utilise l'équation d'état $E_\lambda = \frac{\partial \Phi_\lambda}{\partial P_\lambda}$, on obtient alors :

$$P_\lambda = \varepsilon_0 \chi_\lambda E_\lambda + ehG \quad (23)$$

E_h , ε_h et ε_0 sont respectivement le champ électrique dans le volume, la permittivité électrique de h et la permittivité du vide. La composante normale du déplacement électrique \mathbf{D} doit être conservée à travers les interfaces ; On doit donc avoir nécessairement :

$$D_z = P_\lambda + \varepsilon_0 E_\lambda = P_h + \varepsilon_h E_h = \varepsilon_h E_h \quad (24)$$

De plus la différence de potentiel aux extrémités du condensateur doit être nul et donc :

$$2\lambda E_\lambda + hE_h = 0 \quad (25)$$

En utilisant les équations (23), (24) et (25), on trouve l'expression donnant le déplacement électrique induit par le gradient de déformation :

$$D = e\lambda \frac{h\varepsilon_f}{2\lambda\varepsilon_f + h\varepsilon_\lambda} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x_3} \quad (26)$$

$$\text{Avec } \varepsilon_\lambda = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \chi_\lambda \text{ et } \mathbf{e} = \varepsilon_0 \chi_\lambda (h_{311} - \frac{c_{12}}{c_{11}} h_{33})$$

Dans le cas d'une couche mince, on a $D \sim e\lambda \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_\lambda} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x_3}$. On trouve alors le coefficient

flexoélectrique suivant :

$$\mu_{1133}^{eff} = e\lambda \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_\lambda} \quad (27)$$

Tagantsev et al. ont pu évaluer le coefficient $f^{eff} = \frac{\mu^{eff}}{\varepsilon_0 \chi_f} \approx \frac{e\lambda}{\varepsilon_\lambda}$ en évaluant l'épaisseur

$\lambda = 0.4 \text{ nm}$ avec $\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_0} = 10$ et $\mathbf{e} = 1 \text{ C.m}^{-2}$. A partir de ces valeurs, il trouve une valeur de

$f^{eff} = 4V$, ce qui montre que l'effet surfacique peut être très important lorsqu'on le compare avec les effets dus au volume ($f \sim 1-10V$).

De même, Shen et Hu [26] ont élaboré une théorie comprenant l'effet de surface en s'inspirant des travaux de Mindlin et de Gurtin et Murdoch [27].

Par cette contribution, si la polarisation varie continuellement du volume à la surface du matériau alors le gradient de polarisation crée va induire une contrainte mécanique due à l'effet inverse de la flexoélectricité [28], [29]. Cet effet peut être aussi fort que la flexoélectricité dans le volume.

5 Résultats de Calculs ab-initio

Tout d'abord, Stengel [30]–[33] travailla sur l'explication des contributions flexoélectriques avec une méthode ab-initio. Dans la théorie de la flexoélectricité, il découvre que la dépendance entre les gradients de déformation et les champs électriques dans l'expression de l'énergie s'explique par une invariance de Jauge. A partir de calculs ab-initio, il démontre les effets statiques et dynamiques de la flexoélectricité, ainsi que les effets de surface.

En généralisant les travaux de Resta [34] qui expriment la composante du tenseur μ_{xxx} comme étant une expression dépendant du troisième moment des charges induites, des calculs ab-initio ont été menés par Hong et Vanderbilt pour du diamant, du silicium cristallin ainsi que des pérovskites (BaTiO_3 , SrTiO_3 ..) afin de calculer la contribution flexoélectrique statique [35].

$$P_x = \mu_{xxx} \frac{\partial \varepsilon_{xx}}{\partial x} \quad (28)$$

Par la suite, Stengel, Hong et Vanderbilt [36], [37] développèrent une méthode pour calculer directement les coefficients flexoélectriques par calculs ab-initio sur du C, Si, NaCl, CsCl, BaZrO_3 , PbTiO_3 et du SrTiO_3 . Ces calculs de coefficients de flexoélectricité ont été réalisés par identification à un modèle multipolaire allant jusqu'à l'ordre octupolaire. Par la suite, Hong et al. [35], [37], [38] trouvèrent que les coefficients μ étaient de l'ordre de $0.1\text{--}1 \text{ nC/m}$ ou alors que les coefficients f avaient une valeur allant de 10 à 20 Volts. On notera que les coefficients flexoélectrique μ sont définis à champ électrique constant mais que dans certains cas, les calculs se font à déplacement électrique constant [37]. Ce calcul μ^D

est utile pour un calcul avec une constante diélectrique constante alors que le calcul de μ est utilisé pour une température constante.

De même, Ponomareva et al. [39] ont utilisé une simulation ab-initio, en développant un Hamiltonien effectif afin de quantifier les tenseurs flexoélectriques à différentes températures du BST ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$).

En ce qui concerne les structures carbonées, les premiers calculs ab-initio caractérisant la flexoélectricité ont été réalisés en 2002 par Dumitrica et al. [40], mais le lien entre leurs résultats de calculs et la flexoélectricité n'a été remarqué que 13 ans plus tard par Kvashnin et al. [41] qui attribuèrent la création de dipôles permanents selon l'angle des liaisons entre atomes de carbone (voir fig 8), selon le rayon du nanotube et sa chiralité, à l'effet flexoélectrique. Kvashnin et al. purent ainsi écrire la relation entre le dipôle et l'angle pyramidal ou la courbure c :

$$p = m\theta_{\sigma\pi} = M.c \quad (29)$$

avec une constante $m = 2.34 \text{ D.rad}^{-1}$ [41].

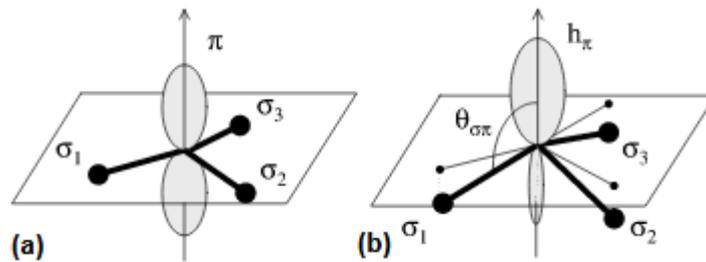


fig 8. (a) Les orbitales π des atomes de carbone dans un plan de graphène sont symétriques et perpendiculaires au plan des orbitales σ . (b) Dans le nanotube de carbone, l'écart de chaque liaison σ d'un atome de carbone avec ses 3 plus proches voisins et le plan formé par ces 3 plus proches voisins est caractérisé par un angle $\theta_{\sigma\pi}$, qui va casser les symétries de distribution de charges des orbites π . [40]

Kalinin et Meunier [42] ont également calculé la polarisation induite par la courbure de la structure carbonée :

$$p = \frac{M}{R} \quad (30)$$

où R est le rayon de courbure de la structure. Ils trouvèrent un coefficient presque identique à celui de Dumitrica et de Kvashnin et al. Dumitrica et al. ont trouvé un dipôle de $0.82D\text{\AA}$, Kalinin et Meunier ont trouvé un dipôle entre 0.75 et $0.9D\text{\AA}$ et Kvashnin et al. ont trouvé $0.8D\text{\AA}$.

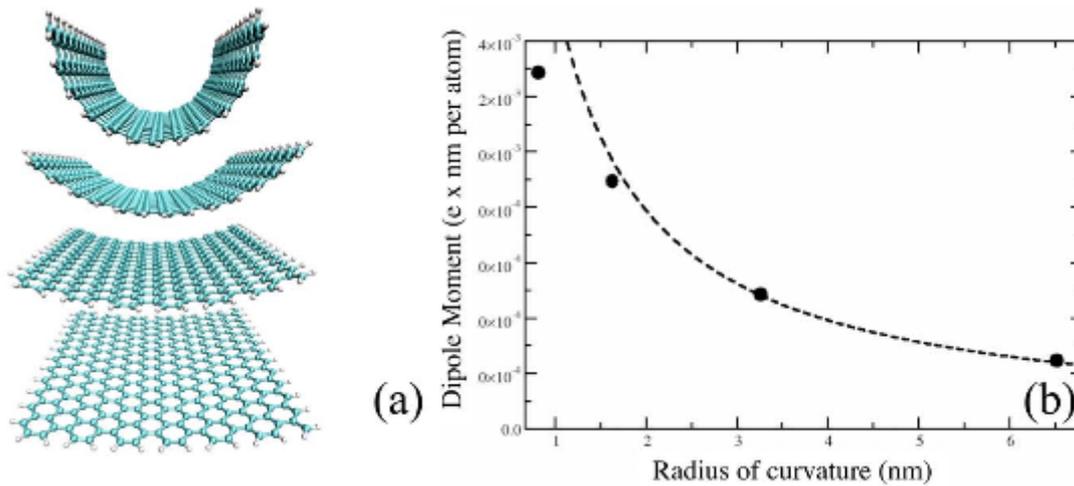


fig 9. (a) Schéma d'une feuille de graphène en flexion. (b) Graphique donnant le moment dipolaire par atome en fonction du rayon de courbure

Notons au passage que la piézoélectricité peut exister dans le graphène sous réserve d'existence de « trous » non symétriques dans la feuille de graphène qui brisent la centrosymétrie dans le matériau [43].

6 Effets de taille

Utilisant des simulations atomistiques, Majdoub et al [23] ont étudié l'impact de la flexoélectricité sur la constante diélectrique dans des condensateurs, ce qui leur permit d'expliquer les phénomènes comme le « dead layer effect » pour lesquels il n'était pas possible d'expliquer la variation de la constante diélectrique auparavant.

Majdoub et al. [44] étudièrent aussi la dépendance de la flexoélectricité d'une nanopoutre de BaTiO_3 en fonction de son épaisseur. En utilisant la théorie de Mindlin, ils

trouvèrent que l'effet flexoélectrique devient de plus en plus important lorsque la taille diminue comme attendu du fait du gradient et devient non négligeable par rapport à la piézoélectricité pour une épaisseur inférieure à 2 nm. Pour le PZT, Majdoub et al. trouvèrent néanmoins que l'énergie récupérée par l'effet piézoélectrique est doublée lorsque son épaisseur est de l'ordre de 20 nm, grâce à l'effet flexoélectrique [45]. Majdoub et al. [44] et Liu et al. [46], [47] trouvèrent qu'il y a un effet de taille très important de la piézoélectricité lorsque l'épaisseur varie. Ce phénomène est dû au couplage entre la piézoélectricité et la flexoélectricité, Liu et al. ont ainsi montré qu'il est possible d'avoir un effet piézoélectrique apparent jusqu'à 10 fois plus important qu'un effet piézoélectrique pur.

7 Méthodes expérimentales de caractérisation de la flexoélectricité

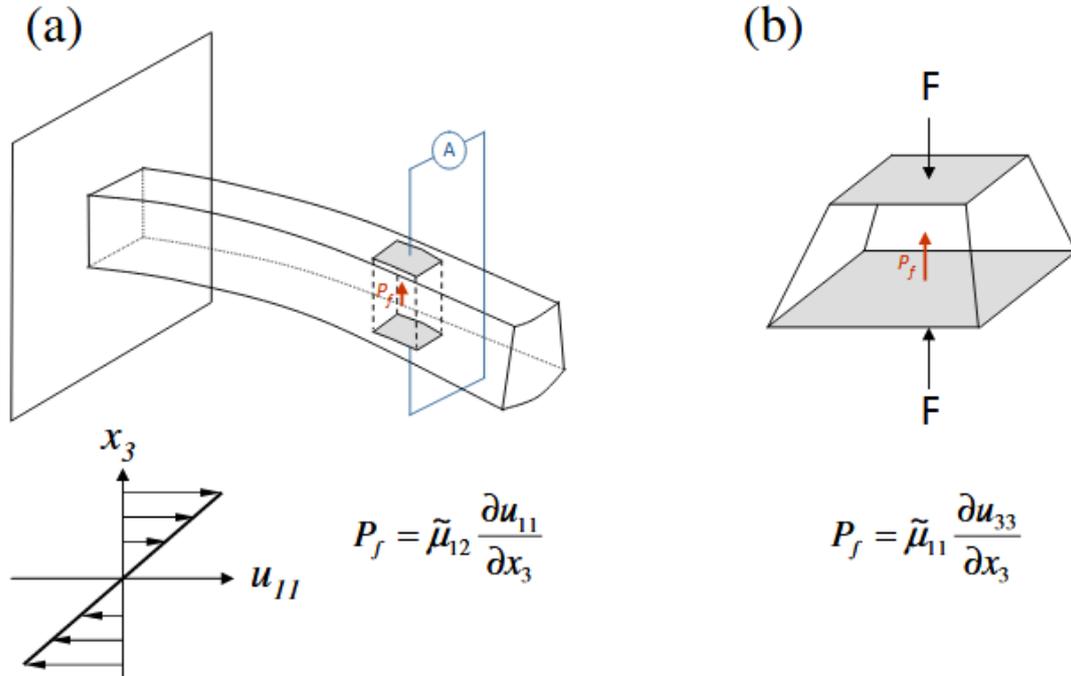


fig 10. Méthodes les plus utilisées pour quantifier les réponses flexoélectriques par flexion (à gauche) ou compression (à droite) d'un matériau [4]

La principale méthode pour mesurer le coefficient μ consiste à imposer une flexion à un matériau pour pouvoir mesurer la polarisation induite par son gradient de déformation. (voir fig 10 a). Cette méthode a pu être utilisée sur des polymères [48] ou plus récemment par Cross afin de quantifier la réponse flexoélectrique d'une céramique de type pérovskite [49]–[54]. En utilisant l'équation suivante, on peut identifier le coefficient flexoélectrique effectif $\tilde{\mu}_{12} = \tilde{\mu}_{13}$ (notation de Voigt pour réduire le nombre d'indice en exploitant les symétries).

$$P_3 = \tilde{\mu}_{12} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x_3} \quad (31)$$

Comme le montrent Zubko et al. [55], la déformation ε_{11} peut induire d'autres déformations par le couplage entre déformations causé par un coefficient de Poisson non nul. Par exemple, pour une poutre ayant des propriétés mécaniques isotropes, on a :

$$\tilde{\mu}_{12} = -\nu\mu_{11} + (1-\nu)\mu_{12} \quad (32)$$

Ma et Cross ont réalisé quelques expériences dans des matériaux ferroélectriques comme le PMN où ils ont trouvé $\tilde{\mu}_{12} = 4 \times 10^{-6} \text{ C/m}$ à température ambiante et ont étudié la dépendance du tenseur selon la température et la permittivité [49], [50]. Ils se sont aperçu que les effets flexoélectriques sont beaucoup plus importants que les estimations de Marvan[56] (10 000 fois supérieur). Ils ont étudié le BST [53] au-dessus de sa température de Curie de 23°C et ont pu prouver expérimentalement la proportionnalité du coefficient μ_{12} avec la susceptibilité électronique en faisant varier la température et en observant la même tendance de variation pour le coefficient flexoélectrique et la susceptibilité . A température ambiante, ils obtiennent une valeur de $\tilde{\mu}_{12}$ de $100 \times 10^{-6} \text{ C/m}$ pour le BST et de seulement de $1.4 \times 10^{-6} \text{ C/m}$ pour le PZT [54]. Cependant, la proportionnalité entre le tenseur flexoélectrique et la permittivité n'est plus vraie lorsque la permittivité électrique devient trop importante et que les phénomènes non linéaires entrent en jeu. Pour le BaTiO_3 , Cross et al. ont calculé un coefficient $\tilde{\mu}_{12} = 10 \times 10^{-6} \text{ C/m}$ [51]. D'importants effets ont été calculés par Baskaran et al. sur des couches minces de Polyvinylidene Fluoride (PVDF) avec des valeurs d'environ $80 \mu\text{C/m}$ [57]–[59]. Cependant, imposer une seule flexion à un matériau ne peut pas suffire pour connaître tous les coefficients flexoélectrique. Récemment, Zhang et al. ont proposé de nouvelles méthodes pour calculer différents coefficients en appliquant une torsion sur un matériau en PVDF afin de créer une déformation inhomogène. Ils trouveront plusieurs coefficients flexoélectriques effectifs $\mu_{2312} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ C.m}^{-1}$ [60], $\mu_{4211} = 7.3 \times 10^{-10} \text{ C.m}^{-1}$ [61] et $\mu_{3121} = 1.037 \times 10^{-8} \text{ C/m}$ [62].

Une autre méthode consiste à compresser un matériau ayant une forme pyramidale (voir fig 10b). Les contraintes sur les faces du dessus et du dessous n'étant pas les mêmes, on obtient une polarisation induite par la flexoélectricité. En 1988, Marvan et Havrànek trouvèrent expérimentalement que l'ordre de grandeur du coefficient flexoélectrique est de

10^{-11} ou 10^{-10} C/m à partir de cette méthode [56]. Plus récemment, Ma et Cross et Baskaran et al. ont utilisé cette méthode sur le PMN (Plomb Magnesium Niobate), BST (Barium Strontium Titanate), PZT (Titano-Zirconate de Plomb), ou le BaTiO₃ [57], [63].

$$P_3 = \tilde{\mu}_{11} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x_3} \quad (33)$$

où pour un matériau isotrope, $\tilde{\mu}_{11} = \mu_{11} - 2\nu\mu_{12}$.

Certains expérimentateurs ont tenté de quantifier la flexoélectricité à partir de son effet inverse en appliquant un gradient de polarisation pour mesurer le gradient de déformation qui en résulte sur le BST [64] ou le PMN-PT [41] [65]. Toutefois, dans ces expériences, l'électrostriction étant le phénomène dominant, il faut alors soustraire les effets dus à l'électrostriction des effets dus à la flexoélectricité.

Tagantsev [66] a aussi proposé pour des structures de type pérovskite de mesurer la fréquence des ondes acoustiques transverses excitées par des gradients de polarisation. Cette méthode a permis de mesurer la somme des contributions statiques et dynamiques.

Zubko et al. réalisèrent aussi des expériences sur le SrTiO₃ afin de calculer les différents coefficients flexoélectriques en répétant les expériences selon différentes orientations du réseau. Ils trouvèrent des valeurs de l'ordre de 10^{-9} C/m à température ambiante mais peut-être 100 fois supérieures à basse température puisque la permittivité diélectrique des ferroélectriques augmente lorsque la température baisse [55].

Maranganti et Sharma [67] étudièrent théoriquement les contributions ioniques de la flexoélectricité sur les pérovskites diélectriques et des semi-conducteurs pour pouvoir les comparer aux résultats des expérimentateurs (Zubko, Catalan, Cross). A partir des méthodes de calcul étudiant les ondes acoustiques dans les cristaux, développées par Tagantsev, ils vont trouver des résultats très proches des valeurs de Askar sur le NaCl et le KCl. [13]

Catalan et al [62][63] ont étudié les effets du gradient de déformation sur la constante diélectrique dans les couches minces. Ils supposèrent que la déformation imposée ne se relaxe pas directement sur la surface du film mais de manière exponentielle dans le volume de la couche mince. Ils purent ainsi mettre en évidence les effets de surface dans le

calcul des contributions de la flexoélectricité. Lorsque la flexoélectricité induite par cette déformation est introduite dans l'énergie libre du système, la constante diélectrique diminue. En faisant varier la température, ils montrèrent que les coefficients flexoélectriques dans le volume traduisent bien la réponse linéaire avec le gradient de déformation lorsque la polarisation induite est faible et sont proportionnels à la susceptibilité.

8 Applications de la flexoélectricité

En travaillant la forme du matériau (voir fig 11) Fousek et al. [70] ont pu réaliser un nanocomposite non piézoélectrique ayant une réponse globale analogue à celle d'un matériau piézoélectrique grâce aux propriétés flexoélectriques. Cross et al. ont fait des expériences sur un matériau de forme pyramidale avec un fort coefficient flexoélectrique (BST) et compressé par deux coques métalliques (voir fig 11). Lorsque la compression a lieu, un gradient de déformation se crée sur chaque pyramide et induit une polarisation électrique [63], [71]. Par la suite, Sharma et al ont étudié ce phénomène théoriquement [72]. Ces derniers ont eu l'idée de relier plusieurs couches de surfaces présentant des déformations non homogènes avec des matériaux non piézoélectriques afin de simuler un matériau piézoélectrique.

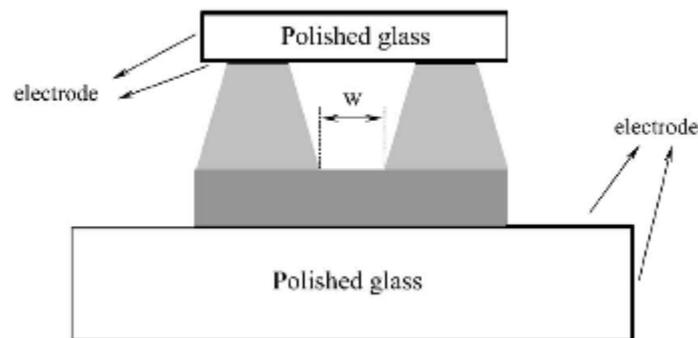


fig 11. Matériau piézoélectrique effectif utilisant les effets flexoélectrique en excitant longitudinalement le matériau [71]

D'autres chercheurs ont fait de même à partir de la flexoélectricité transverse en fléchissant du BST (voir fig 12) [73].

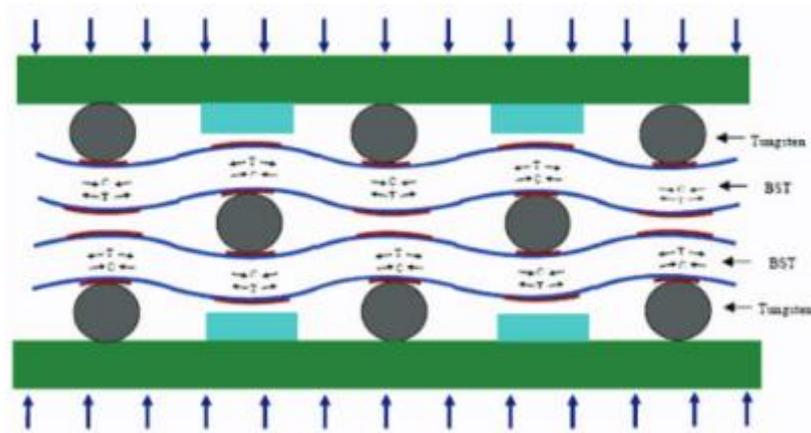


fig 12. Nanocomposite utilisant des fils flexoélectriques en vue d'obtenir un comportement analogue à un matériau piézoélectrique [73]

A partir des effets flexoélectriques, Gruvermann et al. [74] ont montré qu'il était possible de changer le sens de la polarisation sur des condensateurs PZT en créant une flexion sur le substrat en Si. De même, Lu et al. [75] ont pu inverser le sens de polarisation d'une couche mince en BaTiO_3 en créant une déformation non homogène à l'aide d'une pointe AFM. D'autres chercheurs tentèrent de récupérer de l'énergie électrique en excitant mécaniquement une poutre non piézoélectrique fait de Polyvinylidene Difluoride (PVDF) [62] ou sur du Titanate de Strontium (STO) [76], [77]. Ils obtiennent un meilleur apport en énergie lorsque la poutre se rapproche de l'échelle du nanomètre. Enfin, Han et al. ont montré que l'on pouvait obtenir des nanogénérateurs en faisant croître directement des nanoparticules de PZT sur des nanotubes de carbone multiparois. Ils purent ainsi obtenir dans le meilleur des cas une tension crête de 8,6 V pour un courant de 4,7 nA, lorsqu'une force de 20 N était appliqué sur un composite de ce fibres et d'une matrice de PDMS [78].

9 Conclusion

Nous présentons maintenant les quelques résultats les plus important pour la suite. Nous avons vu que les lois constitutives donné par Tagantsev et al. [4], [21] caractérisant la flexoélectricité directe et indirecte sont donnés par :

$$P = \varepsilon_0 \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + e \varepsilon \quad (34)$$

$$\sigma = f \frac{\partial P}{\partial x} + c \varepsilon - g P \quad (35)$$

$$\text{avec } \mu = f \varepsilon_0 \chi \text{ et } e = \varepsilon_0 \chi g \quad (36)$$

Il est important de constater que la façon de calculer les coefficients de flexocouplage f ou de flexoélectricité μ est très différente selon qu'on les calcule par rapport au gradient de la déformation symétrisé ou non. De plus, les coefficients de flexoélectricité μ peuvent être différents selon les conditions expérimentales. Comme nous l'avons vu dans les travaux de Hong et Vanderbilt [37], les coefficients sont différents si on les calcule à champ électrique constant ou à déplacement électrique constant.

Un des objectifs du prochain chapitre sera de généraliser et de démontrer de manière rationnelle ces résultats permettant éventuellement d'inclure de la dissipation. Ensuite, dans les chapitres suivant, nous étudierons les contributions flexoélectriques de nanotubes de carbone à partir des contributions électroniques (déformation du nuage électronique).

Références

- [1] P. Dineva, D. Gross, R. Müller, et T. Rangelov, « Piezoelectric Materials », in *Dynamic Fracture of Piezoelectric Materials*, vol. 212, Cham: Springer International Publishing, 2014, p. 7-32.
- [2] G. Lippmann, « Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques », *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 10, n° 1, p. 381-394, 1881.
- [3] P. Curie et J. Curie, « Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées », *Comptes Rendus L'Académie Sci.*, vol. 93, p. 1137, 1881.
- [4] P. Zubko, G. Catalan, et A. K. Tagantsev, « Flexoelectric effect in solids », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 43, p. 387-421, 2013.
- [5] T. D. Nguyen, S. Mao, Y.-W. Yeh, P. K. Purohit, et M. C. McAlpine, « Nanoscale Flexoelectricity », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 7, p. 946-974, févr. 2013.
- [6] K. B. Tolpygo, « Long wavelength oscillations of diamond-type crystals including long range forces », *Sov. Phys. SOLID STATE*, vol. 4, n° 7, p. 1297-1301, janv. 1963.
- [7] V. S. Mashkevich et K. B. Tolpygo, « Electrical, Optical and Elastic Properties of Diamond Type Crystals 1 », *J Exper Theor. Phys*, vol. 32, p. 520-525, mars 1957.
- [8] V. S. Mashkevich, « Electrical, Optical, and Elastic Properties of Diamond-Type Crystals II. Lattice Vibrations with Calculation of Atomic Dipole Moments », *Sov. Phys. JETP*, vol. 5, n° 4, 1957.
- [9] S. M. Kogan, « Piezoelectric effect during inhomogeneous deformation and acoustic scattering of carriers in crystals », *Sov. Phys. SOLID STATE*, vol. 5, n° 10, p. 2069-2070, avr. 1964.
- [10] P. Harris, « Mechanism for the Shock Polarization of Dielectrics », *J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 3, p. 739, 1965.
- [11] R. D. Mindlin, *Polarization Gradient in Elastic Dielectrics*. Vienna: Springer Vienna, 1972.
- [12] R. Toupin, « The Elastic Dielectric », *Journal of Rational Mechanics and Analysis*, p. 849-915, 1956.
- [13] A. Askar, P. C. Y. Lee, et A. S. Cakwak, « Lattice-Dynamics Approach to the Theory of Elastic Dielectrics with Polarization Gradient », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 8, oct. 1969.
- [14] E. V. Bursian et O. I. Zaikovskii, « Changes in the curvature of a ferroelectric film due to polarization », *Sov. Phys. SOLID STATE*, vol. 10, n° 5, p. 1121-1124, 1968.
- [15] E. V. Bursian et N. N. Trunov, « Nonlocal piezoelectric effect », *Sov. Phys. SOLID STATE*, vol. 10, p. 760-762, 1974.

- [16] J. D. Axe, J. Harada, et G. Shirana, « Anomalous Acoustic Dispersion in Centrosymmetric Crystals with Soft Optic Phonons », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 3, p. 1227-1234, févr. 1970.
- [17] A. K. Tagantsev, « Theory of flexoelectric effect in crystals », *Zh Eksp Teor Fiz*, vol. 88, p. 2108-2122, 1985.
- [18] A. K. Tagantsev, « Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 34, n° 8, p. 5883, 1986.
- [19] A. K. Tagantsev, « Pyroelectric, piezoelectric, flexoelectric, and thermal polarization effects in ionic crystals », *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 30, n° 7, p. 588-603, juill. 1987.
- [20] R. M. Martin, « Piezoelectricity », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 4, p. 1607, 1972.
- [21] P. V. Yudin et A. K. Tagantsev, « Fundamentals of flexoelectricity in solids », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 43, p. 432001, nov. 2013.
- [22] R. Maranganti, N. D. Sharma, et P. Sharma, « Electromechanical coupling in nonpiezoelectric materials due to nanoscale nonlocal size effects: Green's function solutions and embedded inclusions », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 1, juill. 2006.
- [23] M. S. Majdoub, R. Maranganti, et P. Sharma, « Understanding the origins of the intrinsic dead layer effect in nanocapacitors », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 11, mars 2009.
- [24] G. Maugin, « The method of virtual power in continuum mechanics: application to coupled fields », *Acta Mech.*, vol. 35, n° 1, p. 1-70, 1980.
- [25] A. K. Tagantsev et A. S. Yurkov, « Flexoelectric effect in finite samples », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 4, p. 044103, août 2012.
- [26] S. Shen et S. Hu, « A theory of flexoelectricity with surface effect for elastic dielectrics », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 58, n° 5, p. 665-677, mai 2010.
- [27] M. E. Gurtin et A. I. Murdoch, « A continuum theory of elastic material surfaces », *Arch. Ration. Mech. Anal.*, vol. 57, n° 4, p. 291-323, 1975.
- [28] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, et R. Blinc, « Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 16, avr. 2009.
- [29] A. S. Yurkov, « Elastic boundary conditions in the presence of the flexoelectric effect », *JETP Lett.*, vol. 94, n° 6, p. 455-458, nov. 2011.
- [30] M. Stengel, « Unified *ab initio* formulation of flexoelectricity and strain-gradient elasticity », *Phys. Rev. B*, vol. 93, n° 24, juin 2016.
- [31] M. Stengel, « Surface control of flexoelectricity », *Phys. Rev. B*, vol. 90, n° 20, p. 201112, 2014.
- [32] M. Stengel, « Microscopic response to inhomogeneous deformations in curvilinear coordinates », *Nat. Commun.*, vol. 4, nov. 2013.
- [33] M. Stengel, « Flexoelectricity from density-functional perturbation theory », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 17, p. 174106, 2013.

- [34] R. Resta, « Towards a bulk theory of flexoelectricity », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 12, p. 127601, 2010.
- [35] J. Hong et D. Vanderbilt, « First-principles theory of frozen-ion flexoelectricity », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 18, p. 180101, 2011.
- [36] M. Stengel et D. Vanderbilt, « First-principles theory of flexoelectricity », *Flexoelectricity Solids Theory Appl.*, p. 31, 2016.
- [37] J. Hong et D. Vanderbilt, « First-principles theory and calculation of flexoelectricity », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 17, p. 174107, 2013.
- [38] J. Hong, G. Catalan, J. F. Scott, et E. Artacho, « The flexoelectricity of barium and strontium titanates from first principles », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, n° 11, p. 112201, mars 2010.
- [39] I. Ponomareva, A. K. Tagantsev, et L. Bellaïche, « Finite-temperature flexoelectricity in ferroelectric thin films from first principles », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 10, mars 2012.
- [40] T. Dumitrică, C. M. Landis, et B. I. Yakobson, « Curvature-induced polarization in carbon nanoshells », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, n° 1, p. 182–188, 2002.
- [41] A. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, et B. I. Yakobson, « Flexoelectricity in Carbon Nanostructures: Nanotubes, Fullerenes, and Nanocones », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 14, p. 2740-2744, juill. 2015.
- [42] S. V. Kalinin et V. Meunier, « Electronic flexoelectricity in low-dimensional systems », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 3, janv. 2008.
- [43] S. Chandratre et P. Sharma, « Coaxing graphene to be piezoelectric », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 2, p. 023114, 2012.
- [44] M. S. Majdoub, P. Sharma, et T. Cagin, « Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 12, mars 2008.
- [45] M. S. Majdoub, P. Sharma, et T. Çağın, « Dramatic enhancement in energy harvesting for a narrow range of dimensions in piezoelectric nanostructures », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 12, sept. 2008.
- [46] C. Liu, S. Hu, et S. Shen, « Effect of flexoelectricity on electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire », *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, n° 11, p. 115024, nov. 2012.
- [47] C. Liu, H. Wu, et J. Wang, « Giant piezoelectric response in piezoelectric/dielectric superlattices due to flexoelectric effect », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 19, p. 192901, nov. 2016.
- [48] E. Fukada, G. M. Sessler, J. E. West, A. Berraïssoul, et P. Günther, « Bending piezoelectricity in monomorph polymer films », *J. Appl. Phys.*, vol. 62, n° 9, p. 3643-3646, nov. 1987.
- [49] W. Ma et L. E. Cross, « Large flexoelectric polarization in ceramic lead magnesium niobate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 26, p. 4420, 2001.
- [50] W. Ma et L. E. Cross, « Observation of the flexoelectric effect in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 19, p. 2920, 2001.

- [51] W. Ma et L. E. Cross, « Flexoelectricity of barium titanate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 23, p. 232902, 2006.
- [52] W. Ma et L. E. Cross, « Flexoelectric effect in ceramic lead zirconate titanate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 7, p. 072905, 2005.
- [53] W. Ma et L. E. Cross, « Flexoelectric polarization of barium strontium titanate in the paraelectric state », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 18, p. 3440, 2002.
- [54] W. Ma et L. E. Cross, « Large flexoelectric polarization in ceramic lead magnesium niobate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 26, p. 4420, 2001.
- [55] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P. R. L. Welche, et J. F. Scott, « Strain-Gradient-Induced Polarization in SrTiO₃ Single Crystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, n° 16, oct. 2007.
- [56] M. Marvan et A. Havránek, « Flexoelectric effect in elastomers », in *Relationships of Polymeric Structure and Properties*, Springer, 1988, p. 33–36.
- [57] S. Baskaran, X. He, Q. Chen, et J. Y. Fu, « Experimental studies on the direct flexoelectric effect in α -phase polyvinylidene fluoride films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 24, p. 242901, juin 2011.
- [58] S. Baskaran *et al.*, « Giant flexoelectricity in polyvinylidene fluoride films », *Phys. Lett. A*, vol. 375, n° 20, p. 2082-2084, mai 2011.
- [59] S. Baskaran, X. He, Y. Wang, et J. Y. Fu, « Strain gradient induced electric polarization in α -phase polyvinylidene fluoride films under bending conditions », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 1, p. 014109, janv. 2012.
- [60] S. Zhang *et al.*, « Investigation of the 2312 flexoelectric coefficient component of polyvinylidene fluoride: Deduction, simulation, and mensuration », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [61] S. Zhang, M. Xu, X. Liang, et S. Shen, « Shear flexoelectric coefficient μ_{1211} in polyvinylidene fluoride », *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 20, p. 204102, mai 2015.
- [62] S. Zhang, X. Liang, M. Xu, B. Feng, et S. Shen, « Shear flexoelectric response along 3121 direction in polyvinylidene fluoride », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 14, p. 142902, oct. 2015.
- [63] L. E. Cross, « Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 1, p. 53-63, janv. 2006.
- [64] J. Y. Fu, W. Zhu, N. Li, et L. E. Cross, « Experimental studies of the converse flexoelectric effect induced by inhomogeneous electric field in a barium strontium titanate composition », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, n° 2, p. 024112, juill. 2006.
- [65] P. Hana, M. Marvan, L. Burianova, S. J. Zhang, E. Furman, et T. R. Shrout, « Study of the Inverse Flexoelectric Phenomena in Ceramic Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate », *Ferroelectrics*, vol. 336, n° 1, p. 137-144, juill. 2006.
- [66] A. K. Tagantsev, E. Courtens, et L. Arzel, « Prediction of a low-temperature ferroelectric instability in antiphase domain boundaries of strontium titanate », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 22, nov. 2001.

- [67] R. Maranganti et P. Sharma, « Atomistic determination of flexoelectric properties of crystalline dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 5, août 2009.
- [68] G. Catalan, L. J. Sinnamon, et J. M. Gregg, « The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, n° 13, p. 2253, 2004.
- [69] G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L. J. Sinnamon, et J. M. Gregg, « Strain gradients in epitaxial ferroelectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 2, juill. 2005.
- [70] J. Fousek, L. E. Cross, et D. B. Litvin, « Possible piezoelectric composites based on the flexoelectric effect », *Mater. Lett.*, vol. 39, n° 5, p. 287–291, 1999.
- [71] J. Y. Fu, W. Zhu, N. Li, N. B. Smith, et L. Eric Cross, « Gradient scaling phenomenon in microsize flexoelectric piezoelectric composites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 18, p. 182910, 2007.
- [72] N. D. Sharma, R. Maranganti, et P. Sharma, « On the possibility of piezoelectric nanocomposites without using piezoelectric materials », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, n° 11, p. 2328-2350, nov. 2007.
- [73] B. Chu, W. Zhu, N. Li, et L. E. Cross, « Flexure mode flexoelectric piezoelectric composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 10, p. 104109, 2009.
- [74] A. Gruverman *et al.*, « Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 4, p. 728-730, juill. 2003.
- [75] H. Lu *et al.*, « Mechanical Writing of Ferroelectric Polarization », *Science*, vol. 336, n° 6077, p. 59-61, avr. 2012.
- [76] Q. Deng, M. Kammoun, A. Erturk, et P. Sharma, « Nanoscale flexoelectric energy harvesting », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 51, n° 18, p. 3218-3225, sept. 2014.
- [77] A. G. Moura et A. Erturk, « Electroelastodynamics of flexoelectric energy conversion and harvesting in elastic dielectrics », *J. Appl. Phys.*, vol. 121, n° 6, p. 064110, févr. 2017.
- [78] J. K. Han *et al.*, « Nanogenerators consisting of direct-grown piezoelectrics on multi-walled carbon nanotubes using flexoelectric effects », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, sept. 2016.

Chapitre 2

*Principe des puissances virtuelles
appliqué aux milieux
déformables électro-magnéto-
thermo-mécaniques*

1 Introduction

Le but de ce travail est de modéliser des matériaux piézoélectriques, flexoélectriques et/ou flexomagnétiques et semi-conducteurs en utilisant les principes de la physique non linéaire des milieux continus. Généralement, pour modéliser la flexoélectricité, on prend en compte la théorie linéaire de la piézoélectricité en rajoutant en plus le gradient de polarisation (voir le travail de Midlin [1] qui utilise le principe d'Hamilton) et le gradient de déformation (voir [2], [3], [4] en Russe, traduit en anglais dans [5], [6], [7] et plus récemment, [8] [9]). La théorie « quasi-linéaire » est en quelque sorte rudimentaire quant à sa base conceptuelle. Elle ne permet pas de traiter de façon consistante la réponse non linéaire de la structure, due aux grandes déformations ou encore le comportement dissipatif et couplé non linéairement de tels matériaux.

Par ailleurs, il a été montré qu'une description objective de la mécanique et de l'électromagnétisme des milieux continus peut être obtenue à partir d'une méthode énergétique appelée « principe des puissances virtuelles » [10]–[21]. En effet, Maugin montre que cette méthode est particulièrement bien adaptée pour le couplage entre les interactions des champs électromagnétiques et la déformation du système [16][21]. Collet, Pouget et Maugin ont appliqué la méthode des puissances virtuelles en prenant en compte des gradients de polarisation et d'imanation (ferroélectricité, ferromagnétisme...) [17]. Collet applique la méthode avec des gradients de déformations [15]. Daher et Maugin ont appliqué la méthode aux matériaux semi-conducteurs présentant des discontinuités et des interfaces [19]. Cette formulation théorique décrit le couplage entre la mécanique, l'électromagnétisme et la semi-conduction des milieux continus en présence de surfaces singulières. La théorie est basée sur la notion de dualité, qui est bien adaptée aux principes de symétrie et d'invariance tel le principe d'objectivité (invariance par translation et rotation) des équations décrivant l'état du système. C'est ainsi que la symétrie du tenseur des contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) est assurée par le principe d'objectivité, au lieu d'être déduite du principe de conservation du moment de la quantité de mouvement.

Nous allons étendre les équations données dans [19] en ajoutant les gradients de déformation, de polarisation et d'aimantation. On montrera ainsi comment l'utilisation du principe des puissances virtuelles mène aux équations d'équilibre dans le volume et les conditions aux limites donnant le comportement des systèmes déformables, polarisables, magnétisables, et semi-conducteurs modélisés par la prise en compte de différents types de charges.

Les principales notations sur le mouvement et la déformation sont données dans la section 2 de ce chapitre et dans le glossaire (voir annexe C). La section 3 est consacrée à l'objectivité qui est primordiale dans la méthode des puissances virtuelles. Les formes invariantes des équations de Maxwell en approximation galiléenne dans le référentiel en comouvement sont données dans la section 4. La section 5 donne la modélisation de la semi conduction décrivant les différents continua (avec des charges de différentes espèces). Les équations d'équilibre locales et globales de nature électro-magnéto-thermo-mécaniques sont déduites dans la section 6 après avoir utilisé le principe des puissances virtuelles, ainsi que le premier et le second principe de la thermodynamique. Les équations constitutives sous leurs formes générales sont établies dans la section 7, où une comparaison de notre travail sera faite avec des travaux précédents, notamment en ce qui concerne la fléxoélectricité. Certains développements renvoyés en annexes, permettent une meilleure explication de la méthode et fournissent certaines démonstrations.

2 Notations globales

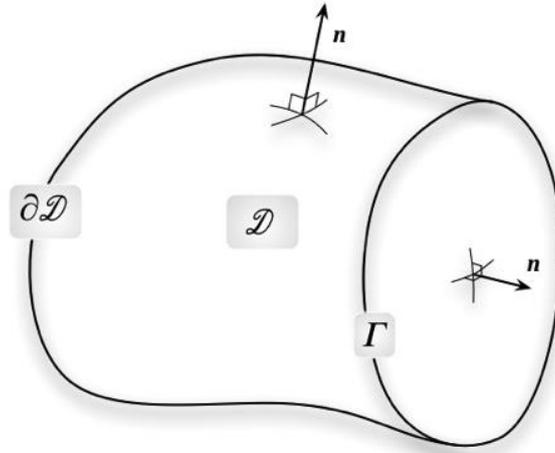


fig 13. Schéma du domaine \mathcal{D} avec comme contour G et comme vecteur normal \mathbf{n} à la surface $\partial\mathcal{D}$ (qui peut être discontinue)

Nous utilisons les notations classiques de la mécanique des milieux continus. La transformation non linéaire du corps matériel B entre sa configuration de référence K_R au temps t_0 et sa configuration déformée K_t au temps t est représentée par le difféomorphisme :

$$x_i = \chi_i(X_K, t) \quad (1)$$

où X_K , $K = 1, 2, 3$ et x_i , $i = 1, 2, 3$ indiquent la position en coordonnées cartésiennes rectangulaires dans K_R et K_t respectivement, de la même particule matérielle. Le corps matériel B dans la fig 13 occupe le volume \mathcal{D} de l'espace euclidien E^3 au temps t . La surface correspondant à la frontière de \mathcal{D} est notée $\partial\mathcal{D}$ et \mathbf{n} est son vecteur normal unitaire dirigé vers l'extérieur de \mathcal{D} . La vitesse de chaque point, dans le référentiel Galiléen fixe R_G (le référentiel du laboratoire), est notée \mathbf{v} . Le champ des vitesses \mathbf{v} , le gradient de la transformation directe \mathbf{F} , et indirecte \mathbf{F}^{-1} , le taux de transformation \mathbf{D} et le taux de rotation $\mathbf{\Omega}$ sont définis par :

$$\mathbf{v} = \left. \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial t} \right|_{\text{fixed } X} = \{v_i\} \quad (2)$$

$$\mathbf{F} = \left\{ x_{i,K} = \left. \frac{\partial \mathcal{X}_i}{\partial X_K} \right|_t \right\} \quad \mathbf{F}^{-1} = \left\{ X_{K,i} = \left. \frac{\partial X_K}{\partial x_i} \right|_t \right\} \quad (3)$$

$$\mathbf{D} = \left\{ D_{ij} = v_{(i,j)} = \frac{1}{2}(v_{i,j} + v_{j,i}) = D_{ji} \right\} \quad (4)$$

$$\mathbf{\Omega} = \left\{ \Omega_{ij} = v_{[i,j]} = \frac{1}{2}(v_{i,j} - v_{j,i}) = -\Omega_{ji} \right\}$$

Remarquons que l'antisymétrie de $\mathbf{\Omega}$ permet de l'écrire comme un pseudo-vecteur : (5)

$$\omega_i = -\frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \Omega_{jk} \quad \Omega_{jk} = -\varepsilon_{jkp} \Omega_p$$

De plus, le produit des deux gradients de transformations étant égal à l'identité, on a :

$$x_{i,K} X_{K,j} = \delta_{ij} \quad X_{K,i} x_{i,L} = \delta_{KL} \quad (6)$$

et

$$J = \det(\mathbf{F}) > 0 \quad (7)$$

où δ_{ij} et δ_{KL} sont les symboles Kronecker et J est le jacobien de la transformation (i.e. le déterminant de la matrice jacobienne \mathbf{F}). On utilise ici la convention de sommation d'Einstein. Les notations dyadique et tensorielle seront également utilisées. Ainsi les opérateurs gradients s'expriment par:

$$\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}_j}; j = 1, 2, 3 \right\} \quad \nabla_R = \left\{ \frac{\partial}{\partial X_K}; K = 1, 2, 3 \right\} \quad (8)$$

Le tenseur correspondant au second gradient de transformation est défini par :

$$\mathbf{G} = \nabla \mathbf{F} = \left\{ x_{i,KL} = x_{k,LK} = \left. \frac{\partial \mathcal{X}_i}{\partial X_K \partial X_L} \right|_t \right\} \quad (9)$$

La divergence d'un tenseur d'ordre 2 est prise par rapport au dernier indice :

$$(\text{div } \mathbf{t})_i = \nabla_j t_{ij} = t_{ij,j} \quad (10)$$

Le symbole $\llbracket \dots \rrbracket$ indique le saut de A à travers une surface orientée de la région $-$ à la région $+$

$$A = A^+ - A^- \quad (11)$$

Le même symbole est aussi utilisé pour la ligne G (voir annexe A, eqn (A6)).

Soit ρ_0 et ρ la densité dans les configurations K_R et K_t respectivement. L'équation de conservation de la masse peut s'écrire de deux manières différentes :

$$\rho_0 - \rho J = 0 \quad \text{ou} \quad \dot{\rho} + \rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (12)$$

où le point indique la différenciation totale par rapport au temps t :

$$\dot{Y} = \frac{dY}{dt} = \frac{\partial Y}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla Y \quad (13)$$

3 Objectivité

3.1 Définitions

Si un observateur est au repos ou en mouvement, les propriétés matérielles qu'il observe doivent rester les mêmes. Les mesures effectuées dans un repère de référence sont suffisantes pour déterminer ces propriétés physiques dans toutes les configurations en mouvement rigide (translation ou rotation) les unes par rapport aux autres. Contrairement aux autres types d'effort, les forces intérieures, pour lesquelles nous sommes amenés à construire des lois de comportement, ne dépendent pas du mouvement de l'observateur. On dit alors qu'elles sont objectives.

Soit R' un repère en mouvement de corps rigide par rapport à un autre repère R . Soit un point X_i au temps t dans R et un point X'_i au temps t' dans R' . On a donc

$$\begin{aligned}
x'_i(t') &= Q_{ij}(t)x_j + b_i(t) & t' &= t - t_0 \\
Q_{ik}Q_{jk} &= Q_{kl}Q_{kj} = \delta_{ij} & \det(\mathbf{Q}) &= \pm 1
\end{aligned} \tag{14}$$

- Définition 1

On dit que les mouvements x et x' sont équivalents si et seulement si :

$$x'_i(t') = Q_{ij}(t)x_j + b_i(t)$$

- Définition 2

Toute quantité tensorielle est objective si pour des mouvements objectivement équivalents elle obéit à la loi de transformation tensorielle appropriée quel que soit le temps.

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}'(\mathbf{X}, t') &= \mathbf{S}(\mathbf{X}, t) \\
S'_k(\mathbf{X}, t') &= Q_{kl}(t)S_l(\mathbf{X}, t) \\
S'_{kl}(\mathbf{X}, t') &= Q_{km}(t)Q_{ln}(t)S_{mn}(\mathbf{X}, t)
\end{aligned} \tag{15}$$

Nous allons montrer maintenant que le gradient des vitesses $v_{K,L}$ est objectif à partir de la définition 2. Par définition et pour une chronologie newtonienne ($dt = dt'$), nous avons :

$$v'_i = \frac{dx'_i}{dt'} \quad \text{et} \quad v_i = \frac{dx_i}{dt} = \frac{dx_i}{dt'} \tag{16}$$

On a donc directement :

$$v'_k = Q_{km}v_m + \dot{Q}_{km}x_m + \dot{b}_k \tag{17}$$

Et en utilisant (16) et (17), on obtient :

$$\begin{aligned}
v'_{k,l} &= Q_{km} \frac{dv_m}{dx'_l} + \dot{Q}_{km} \frac{dx_m}{dx'_l} \\
&= Q_{km} \frac{dv_m}{dx_n} \frac{dx_n}{dx'_l} + \dot{Q}_{km} \frac{dx_m}{dx'_l} \\
&= Q_{km}v_{m,n}Q_{ln} + \dot{Q}_{km}Q_{lm}
\end{aligned} \tag{18}$$

On a ainsi :

$$\begin{aligned} D_{kl}' &= Q_{km} Q_{ln} D_{kl} \\ \Omega_{kl}' &= Q_{km} Q_{ln} \Omega_{kl} + \dot{Q}_{km} Q_{ln} \end{aligned} \quad \text{avec } D_{kl} = v_{(k,l)} \text{ et } \Omega_{kl} = v_{[k,l]} \quad (19)$$

D_{ij} est donc objectif

Nous pouvons aussi montrer que $v_{K,LK}$ est objectif à partir de (18) :

$$\begin{aligned} v_{k,lp}' &= Q_{km} Q_{ln} \frac{dv_{m,n}}{dx_p'} \\ &= Q_{km} Q_{ln} \frac{dv_{m,n}}{dx_r} \frac{dx_r}{dx_p'} \\ &= Q_{km} Q_{ln} Q_{pr} v_{m,nr} \end{aligned} \quad (20)$$

On a montré ainsi que $v_{k,lp}$ et D_{ij} sont objectifs.

3.2 Dérivées temporelles objectives

L'équation (17) nous montre sur l'exemple de la vitesse que la dérivée temporelle classique n'est pas objective. Il faut donc introduire (au moins) une nouvelle dérivée par rapport au temps.

Ainsi, la dérivée de Jaumann, notée D_J , d'un vecteur \mathbf{a} ou d'un tenseur du second ordre \mathbf{T} est définie par [16] :

$$\hat{a}_i = (D_J \mathbf{a})_i = \dot{a}_i - \Omega_{ij} a_j \quad (21)$$

$$(D_J \mathbf{T})_{ij} = \dot{T}_{ij} - \Omega_{ik} T_{kj} - \Omega_{jk} T_{ik} \quad (22)$$

Pour des raisons expliquées plus tard, on introduit une dérivée spécifique pour un gradient de vecteur $\nabla \mathbf{a}$ définie de façon similaire [12][14][15][16] :

$$\hat{a}_{ij} = [D_J (\nabla \mathbf{a})]_{ij} + D_{kj} a_{i,k} = (\dot{a}_i)_{,j} - \Omega_{ik} a_{k,j} \quad (23)$$

D'autre part, la dérivée convective, notée D_C , est définie de la manière suivante pour un vecteur \mathbf{A} et pour un gradient de vecteur $\nabla \mathbf{a}$ [17] :

$$\dot{\mathbf{A}}^* = (D_C \mathbf{A}) = \dot{\mathbf{A}} - (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \mathbf{A} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (24)$$

$$\hat{a}_{ij} = [D_C (\nabla \mathbf{a})]_{ij} = \dot{a}_{i,j} + a_{i,k} v_{k,j} - v_{i,k} a_{k,j} = (\dot{a}_i)_{,j} - v_{i,k} a_{k,j} \quad (25)$$

Si $\mathbf{A} = \rho \mathbf{a}$, la dérivée de Jaumann d'un vecteur \mathbf{a} (21) peut être déduite de la dérivée convective \mathbf{A}^* par :

$$\rho \hat{a}_i = \rho (D_J \mathbf{a})_i = \dot{A}_i + D_{i,j} A_j \quad (26)$$

Finalement, on peut écrire la relation entre les différentes dérivées du gradient de vecteurs $\nabla \mathbf{a}$ en utilisant (23) et (25), ce qui donne la relation :

$$\hat{a}_{ij} = \hat{a}_{ij} + D_{ik} a_{k,j} \quad (27)$$

Notons pour finir que ces dérivées ne sont pas les seules dérivées objectives. Nous les utilisons car elles simplifieront les expressions par la suite, mais il en existe une infinité.

3.3 Différences entre l'approche énergétique et vectorielle

En mécanique, il existe 2 approches équivalentes pour décrire le mouvement d'un corps :

- L'approche vectorielle qui utilise la notion de vecteur pour représenter des efforts.
- L'approche énergétique qui détermine les forces qui s'exercent sur un système à partir des énergies mises en jeu.

L'approche énergétique est proche de notre expérience courante. En effet, si nous voulons connaître le poids d'un objet, nous le soulevons, si nous voulons connaître la rigidité d'un ressort, nous l'étirons, etc... Dans chaque cas, nous faisons « travailler » l'objet étudié. De plus, la méthode se révèle être d'une grande souplesse d'emploi. Selon que l'on choisira un espace vectoriel de vitesses plus ou moins vaste, on aura par dualité une description des efforts plus ou moins fine. Dans ce qui suit, nous allons comparer les 2 méthodes dans un cas simple de mécanique pure.

L'approche vectorielle consiste à introduire le tenseur des contraintes afin de décrire les forces d'interactions exercées en un point du milieu. On utilise le théorème de Cauchy qui montre qu'en tout point M d'un solide, la dépendance du vecteur contrainte \mathbf{T} par rapport à \mathbf{n} est linéaire. Il existe donc un champ tensoriel du second ordre $\boldsymbol{\sigma}$ tel que pour tout point M, on a :

$$T_i(\mathbf{n}) = \sigma_{ij} n_j \quad (28)$$

En appliquant la loi fondamentale de la statique, on obtient alors :

égalité des résultantes :

$$\int_{\mathcal{D}} f_i d\omega + \int_{\partial\mathcal{D}} T_i da = 0 \quad (29)$$

égalité des moments (en l'absence de densité de couple) :

$$\int_{\mathcal{D}} \mathbf{x} \times \mathbf{f} d\omega + \int_{\partial\mathcal{D}} \mathbf{x} \times \mathbf{T} da = 0 \quad (30)$$

\mathbf{F} et \mathbf{T} désignent respectivement les forces volumiques s'exerçant sur \mathcal{D} et les actions de contacts sur les bords $\partial\mathcal{D}$.

A partir du théorème de la divergence et de l'égalité des résultantes, on obtient l'équation d'équilibre :

$$\sigma_{ij,j} + f_i = 0 \quad (31)$$

L'égalité des moments donne alors, après quelques calculs :

$$\sigma_{ij}^* = \sigma_{ji}^* \quad (32)$$

De façon alternative, le principe des puissances virtuelles décrit les forces d'interaction à partir de la notion de puissance virtuelle de déformation dont la forme simplifiée découle du principe d'objectivité. En effet, la forme générale $\sigma_{ij}^* V_{ij}^* = \sigma_{(ij)}^* v_{(i,j)}^* + \sigma_{[ij]}^* v_{[i,j]}^*$ doit se réduire à $\sigma_{(ij)}^* v_{(i,j)}^* = \sigma_{ij}^* D_{ij}^*$, puisque $\Omega_{ij} = v_{[i,j]}$ ne fait pas partie des variables objectives. On doit donc avoir $\sigma_{[ij]}^* = 0$, c'est à dire $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. On postule ensuite

que la puissance virtuelle des déformations est égale à la puissance des efforts extérieurs quel que soit le mouvement virtuel considéré. On a donc :

$$\int_{\mathcal{D}} \sigma_{ij} D_{ij}^* d\omega = \int_{\mathcal{D}} f_i v_i^* dv + \int_{\partial\mathcal{D}} T_i v_i^* da \quad (33)$$

L'étoile indique le caractère virtuel du mouvement.

De plus, on a :

$$\sigma_{(ij)} D_{ij}^* = \sigma_{ij} v_{i,j}^* = (\sigma_{ij} v_i^*)_{,j} - \sigma_{i,j} v_i^* \quad (34)$$

En utilisant le théorème de la divergence, on obtient donc :

$$\int_{\mathcal{D}} (\sigma_{ij,j} + f_i) v_i^* d\omega + \int_{\partial\mathcal{D}} (T_i - \sigma_{ij} n_j) v_i^* da = 0 \quad (35)$$

Cet exemple nous montre l'importance du mouvement virtuel : en supposant que l'équation ci-dessus est vraie quelle que soit v_i^* , on en déduit directement que chacun des deux contenus de parenthèses doit être nul indépendamment de l'autre, ce qui redonne l'équation d'équilibre (31) et l'équation (28).

L'avantage du principe des puissances virtuelles par rapport à l'approche vectorielle classique se dégage clairement pour des milieux plus complexes qui peuvent être polarisables, magnétisables ou semi-conducteurs. En effet, la description de phénomènes complexes nécessite l'introduction de la notion de mouvement généralisé incluant des variables de bases indépendantes qui ne sont pas de nature mécanique. Nous les expliciterons dans la section 5, mais nous rappelons ici que même s'il n'existe pas de règles systématiques qui nous les fournissent, certains axiomes doivent être respectés [22].

- 1) Axiome de causalité : son but est de choisir les variables constitutives indépendantes pour un matériau sujet à des changements limités. Dans le cas d'un matériau auquel on applique une force extérieure, certains changements observables peuvent avoir lieu. Par exemple, les points matériels du système peuvent se déplacer de telle façon que le système se déforme ; la température, l'état électromagnétique ou la composition chimique peuvent changer. Ces quantités observables constituent des variables indépendantes.

- 2) Axiome d'équiprésence : cet axiome est une mesure de précaution puisqu'il dit que toutes les lois de comportement doivent dépendre de la même liste de variables constitutives indépendantes. Certains critères tels que l'axiome d'admissibilité peuvent ultérieurement éliminer la dépendance par rapport à certaines variables.
- 3) Axiome de déterminisme : le comportement matériel ne dépend pas des points extérieurs au corps ni des événements futurs. C'est un axiome d'exclusion.
- 4) Axiome d'objectivité : les lois de comportement doivent être indépendantes du mouvement de l'observateur.
- 5) Axiome d'invariance matérielle : les orientations cristallographiques des points matériels dans un corps donnent lieu à des symétries dans les propriétés matérielles ; Ceci impose des restrictions sur les lois de comportement.
- 6) Axiome de localisation spatiale : les lois de comportement sont influencées seulement par le voisinage proche d'une position donnée.
- 7) Axiome de mémoire : ce principe est l'analogue du principe de localisation spatiale dans le domaine du temps.
- 8) Axiome d'admissibilité : toutes les lois de comportement ne doivent en aucune manière violer les équations de base de la mécanique des milieux continus.

4 Les champs électromagnétiques

4.1 Les équations de Maxwell

Dans le référentiel galiléen R_G (le référentiel du laboratoire), Les équations de Maxwell en milieux continus sont (en unité SI):

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (36)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} \qquad \nabla \cdot \mathbf{D} = q_f \qquad (37)$$

où \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{J} , q_f sont respectivement le vecteur champ électrique, l'induction magnétique, le déplacement électrique, le champ magnétique, la densité totale de courant électrique des charges libres, la densité volumique des charges libres donné dans le référentiel R_G au temps t . ε_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité du vide et la perméabilité du vide

tel $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$ (où c représente la vitesse de la lumière dans le vide). En utilisant les équations (37)₁ et (37)₂, on obtient l'équation de la conservation de la densité de charge électrique.

$$\frac{\partial q_f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (38)$$

Dans R_G la densité volumique de polarisation et d'aimantation sont données par:

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad \mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{H} \quad (39)$$

\mathbf{P} et \mathbf{M} donne la polarisation électrique par unité de volume et l'aimantation par unité de volume.

Soit \mathcal{E} , \mathcal{B} , \mathcal{H} , \mathcal{J} , \mathcal{P} , \mathcal{M} représentant \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{H} , \mathbf{J} , \mathbf{P} , \mathbf{M} dans le référentiel en co-mouvement $R_C(x, t)$ avec une vitesse \mathbf{v} par rapport au référentiel R_G . Dans l'approximation Galiléenne, à $o(v^2)$ près, on peut écrire les relations de passage entre les grandeurs dans R_G et dans $R_C(x, t)$:

$$\mathcal{E} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (40)$$

$$\frac{\mathcal{B}}{\mu_0} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{v} \times (\varepsilon_0 \mathbf{E}) \quad (41)$$

$$\mathcal{H} = \mathbf{H} - \mathbf{v} \times \mathbf{D} = \frac{\mathcal{B}}{\mu_0} - \mathcal{M} \quad (42)$$

$$\mathcal{J} = \mathbf{J} - q_f \mathbf{v} \quad (43)$$

$$\mathcal{P} = \mathbf{P} \quad \mathcal{M} = \mathbf{M} + \mathbf{v} \times \mathbf{P} \quad (44)$$

Ainsi, il n'y a pas symétrie entre \mathcal{P} et \mathcal{M} dans le cadre de l'approximation galiléenne. Le champ électrique \mathcal{E} est généralement appelé l'intensité électromotrice et le vecteur \mathcal{J} représente la densité de courant de conduction c'est-à-dire la densité de courant électrique des charges libres dans le référentiel en co-mouvement.

De même, les équations (36) et (37) peuvent être écrites dans le référentiel en co-mouvement $R_C(\mathbf{x}, t)$. Il vient alors :

$$\nabla \times \mathcal{E} + \mathbf{B}^* = 0 \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (45)$$

$$\nabla \times \mathcal{H} - \mathbf{D}^* = \mathcal{J} \qquad \nabla \cdot \mathbf{D} = q_f \qquad (46)$$

4.2 Prise en compte explicite des différents types de charges de conduction

Phénoménologiquement, la conduction (ou la diffusion) du courant par unité de charge peut être considérée comme étant une vitesse. Par dualité (recherche d'une quantité objective qui par produit scalaire avec la partie objective du champ des vitesses donnera une puissance des efforts intérieurs invariante par tout mouvement rigidifiant), les forces internes liées seront construites. On aura alors le schéma de la Fig 2 traduisant les différentes interactions [16]. Les continua de charges α , peuvent correspondre à des électrons, trous, ions, impuretés, etc. α donne le type de charge. Nous avons les relations suivantes:

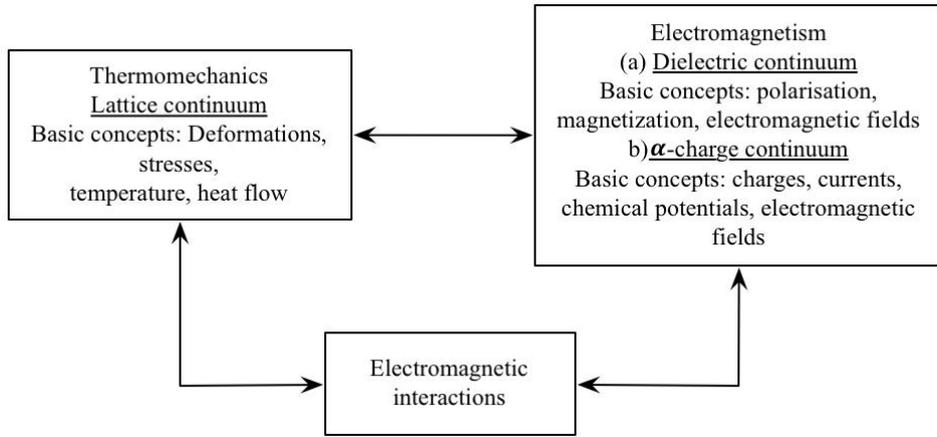


fig 14. Schéma des interactions entre déformations, semi conduction et thermique [19]

$$q_f = \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} \qquad \mathbf{J} = \sum_{\alpha} \mathbf{J}^{\alpha} \qquad (47)$$

$$\mathbf{v}^{\alpha} = \frac{\mathbf{J}^{\alpha}}{q_f^{\alpha}} \qquad (48)$$

$$\mathbf{u}^{\alpha} = \mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v} = \frac{\mathcal{J}^{\alpha}}{q_f^{\alpha}} \qquad (49)$$

où q_f^α , \mathbf{v}^α , \mathbf{v} et \mathbf{u}^α donnent respectivement la densité volumique des charges électriques de type α , le champ des vitesses décrivant le $\alpha^{\text{ième}}$ continuum, la déformation matérielle globale et la vitesse relative. \mathcal{J}^α représente la densité de courant électrique des charges de type α qui diffusent dans le matériau. De même que pour la conservation de la masse (voir par exemple [19]), on peut écrire pour chaque continuum α , une équation de conservation de la charge qui prenne en compte les possibilités de recombinaisons entre électrons et trous ou inversement la possibilité de génération de paires :

$$\frac{d^\alpha}{dt} \int_{\mathcal{D}} q_f^\alpha d\omega = \int_{\mathcal{D}} r^\alpha d\omega \quad (50)$$

où r^α représente la source telle que :

$$\sum_{\alpha} r^\alpha = 0 \quad (51)$$

et où, pour tout scalaire, vecteur ou tenseur Y , la dérivée par rapport au temps caractéristique du mouvement du continuum α est définie par :

$$\frac{d^\alpha Y}{dt} = \frac{\partial Y}{\partial t} + \mathbf{v}^\alpha \cdot \nabla Y \quad (52)$$

L'équation (50) nous donne donc aussi la conservation locale des charges de type α :

$$\frac{d^\alpha q_f^\alpha}{dt} + q_f^\alpha \nabla \cdot \mathbf{v}^\alpha = r^\alpha \quad (53)$$

En appliquant (52) avec $Y = q_f^\alpha$, on peut alors vérifier facilement que les équations (48) et (53) se combinent pour donner :

$$\frac{\partial q_f^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}^\alpha = r^\alpha \quad (54)$$

Notons qu'en sommant sur α et en utilisant les eqns (47) et (51), l'équation (54) redonne bien l'équation (38) valable pour la totalité des types de charges.

Notons pour finir ce paragraphe que pour les calculs ultérieurs, il est utile de réécrire les équations (46) de la façon suivante :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{q^{eff}}{\epsilon_0} \quad (55)$$

$$\nabla \times \left(\frac{\mathcal{B}}{\mu_0} \right) - \epsilon_0^* \mathbf{E} = \mathcal{J}^{eff} \quad (56)$$

où la charge effective q^{eff} et le courant effectif \mathcal{J}^{eff} dans R_c sont donnés par:

$$q^{eff} = \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} - \nabla \cdot \mathbf{P} = \sum_{\alpha} q^{\alpha(eff)} \quad q^{\alpha(eff)} = q_f^{\alpha} \left(1 - \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}}{\nabla \cdot \mathbf{D}} \right) \quad (57)$$

$$\mathcal{J}^{eff} = \mathcal{J} + \mathbf{P} + \nabla \times \mathcal{M} = \sum_{\alpha} \mathcal{J}^{\alpha(eff)} \quad \mathcal{J}^{\alpha(eff)} = \mathcal{J}^{\alpha} + q_f^{\alpha} \left(\mathbf{P} + \nabla \times \mathcal{M} \right) (\nabla \cdot \mathbf{D})^{-1} \quad (58)$$

avec

$$\mathcal{J} = \sum_{\alpha} \mathcal{J}^{\alpha} \quad (59)$$

4.3 Force et couple pondéromoteur

Nous donnons ici l'expression des forces et des couples volumiques agissant sur la matière déformable, considérée comme continue, dues aux champs électromagnétiques. Nous notons toutefois qu'ils peuvent être calculés à partir de moyennes sur des ensembles de micro-états de la thermodynamique statistique, dans la limite non relativiste, en se limitant aux dipôles électriques et magnétiques pour la description microscopique (voir le livre d'Eringen et Maugin [22]). Ce processus de moyennes à l'échelle microscopique donne pour la densité volumique de forces pondéromotrices :

$$\mathbf{f}^{em} = q^{eff} \mathcal{E} + (\mathcal{J}^{eff} - \nabla \times \mathcal{M}) \times \mathbf{B} + \nabla \cdot (\mathcal{E} \otimes \mathbf{P}) + (\nabla \mathbf{B}) \cdot \mathcal{M} \quad (60)$$

où : $[\nabla \cdot (\mathcal{E} \otimes \mathbf{P})]_i = (\mathcal{E}_i P_j)_{,j}$ et $[(\nabla \mathbf{B}) \cdot \mathcal{M}]_i = B_{j,i} \mathcal{M}_j$

La densité volumique de couple pondérateur d'origine électromagnétique \mathbf{c}^{em} est quant à elle un pseudo-vecteur, puisqu'elle s'exprime comme une somme de produits vectoriels. Elle est ainsi issue d'un tenseur d'ordre 2, dont nous verrons plus tard qu'il correspond à la partie antisymétrique du tenseur des contraintes électromagnétiques.

$$c_k^{em} = \varepsilon_{klm} C_{lm}^{em} = (\mathbf{P} \times \mathcal{E} + \mathcal{M} \times \mathbf{B})_k \quad (61)$$

où ε_{ijk} est le tenseur de Levi-Civita.

Voyons maintenant comment le tenseur des contraintes \mathbf{t}^{em} et celui de la densité surfaciques des forces s'exerçant sur $\partial\mathcal{D}$, \mathbf{T}^{em} , peuvent être déduits de l'équation (60) :

Théorème : il existe au moins un tenseur (des contraintes) t_{ij}^{em} et un vecteur (densité volumique d'impulsion généralisée du champ électromagnétique) \mathbf{G} , définis à partir des champs électromagnétiques, tels que :

$$\mathbf{f}^{em} = \nabla \cdot \mathbf{t}^{em} - \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial t}, \quad C_{ij}^{em} = -t_{[ij]}^{em} \quad (62)$$

Pour des questions de commodités d'interprétation physique, on choisit la décomposition suivante :

$$\mathbf{f}^{em} = {}_L\mathbf{f} + \nabla \cdot \bar{\mathbf{t}}^{em} \quad (63)$$

où ${}_L\mathbf{f}$ est la "force de Lorentz" :

$${}_L\mathbf{f} = q^{eff} \mathcal{E} + \mathcal{J}^{eff} \times \mathbf{B} = \nabla \cdot \mathbf{t}^F - \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial t} \quad (64)$$

$$t_{ij}^{em} = t_{ij}^F + \bar{t}_{ij}^{em} \quad \mathbf{G} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (65)$$

$$t_{ij}^F = \varepsilon_0 E_i E_j + \frac{B_i B_j}{\mu_0} - \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} \right) \delta_{ij} \quad (66)$$

$$\bar{t}_{ij}^{em} = \mathcal{E}_i P_j - \mathcal{M}_i B_j + \mathcal{M} \cdot \mathbf{B} \delta_{ij} \quad (67)$$

Notons que compte tenu de leur définition respective et notamment du fait que t_{ij}^F est manifestement symétrique, on a :

$$C_{ij}^{em} = -t_{[ij]}^{em} = -\bar{t}_{[ij]}^{em} \quad (68)$$

En ce qui concerne la densité de contrainte électromagnétique de surface \mathbf{T}^{em} , le théorème de la divergence appliqué à (61), permet de définir \mathbf{T}^{em} sur chaque surface par [18][20]:

$$T_i^{em} = -\llbracket t_{ij}^{em} + G_i v_j \rrbracket n_j \quad (69)$$

où le symbole $\llbracket \dots \rrbracket$ représente le saut à travers $\partial\mathcal{D}$, donné par (11).

Voyons maintenant comment (57) et (58) nous permettent de décomposer la force de Lorentz sur les différents continua de charges, à l'aide du champ auxiliaire :

$$\mathcal{E}^\alpha = \left(1 - \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}}{\nabla \cdot \mathbf{D}}\right) \mathcal{E} + (\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{v}^{eff}) \times \mathbf{B} \quad (70)$$

avec

$$\mathbf{v}^{eff} = \mathbf{v} - \frac{\mathbf{P} + \nabla \times \mathcal{M}}{\nabla \cdot \mathbf{D}} \quad (71)$$

Compte tenu de ces définitions, on peut maintenant réécrire la force de Lorentz ${}_L\mathbf{f}$ comme [19] :

$${}_L\mathbf{f} = \sum_{\alpha} \mathbf{f}^{\alpha} \quad \text{avec} \quad \mathbf{f}^{\alpha} = q_f^{\alpha} \mathcal{E}^{\alpha} \quad (72)$$

On peut aussi noter qu'en l'absence de polarisation et d'aimantation, l'expression (70) peut s'écrire sous la forme classique :

$$\mathcal{E}_{(P=0; \mathcal{M}=0)}^{\alpha} = \mathbf{E} + \mathbf{v}^{\alpha} \times \mathbf{B} \quad (73)$$

5 Equations d'équilibre électro-magnéto-thermo-mécanique

5.1 Construction des puissances virtuelles

Les équations d'équilibre électro-magnéto-thermo-mécanique des milieux continus peuvent être déduites à partir de trois principes écrits dans leur forme globale pour un volume \mathcal{D} [16], [20]. Ces principes sont le principe des puissances virtuelles et le premier et second principe de la thermodynamique.

Dans la suite, on appellera respectivement $\mathcal{P}_{(a)}$, $\mathcal{P}_{(i)}$, $\mathcal{P}_{(v)}$, $\mathcal{P}_{(c)}$, $\mathcal{P}_{(e)}$, K , E , N , U^{em} , \dot{Q}_h , $\dot{\mathcal{N}}$, les puissances des forces virtuelles, des forces internes, des forces externes sur \mathcal{D} , des forces externes de contact et des forces « prescrites », l'énergie cinétique, l'énergie interne, l'entropie, l'énergie électromagnétique due aux champs électromagnétiques, le taux de création d'énergie et le taux de création d'entropie. Afin de construire les différentes puissances virtuelles, on construit un espace vectoriel des mouvements généralisés, puis par dérivation par rapport au temps un espace des vitesses généralisées, puis après utilisation du principe d'objectivité et recours à la dualité, un espace de densités volumiques de forces généralisées.

5.1.1 Champs de vitesses généralisées

Cette approche se prête facilement à la généralisation en utilisant une procédure systématique faisant appel aux notions de dualité et d'application linéaire sur un espace vectoriel et au principe d'objectivité. Nous commençons par le choix de l'espace vectoriel des vitesses \mathcal{V} selon le problème considéré. Lorsque \mathcal{V} est fixé, les efforts extérieurs sont introduits par dualité et forment un espace appelé \mathcal{F} , dual de \mathcal{V} c'est-à-dire que le produit d'un élément de \mathcal{V} et celui d'un élément de \mathcal{F} donne un nombre, ici une densité volumique de puissance des efforts intérieurs.

Nous voulons étudier la déformation d'un milieu polarisable et magnétisable qui peut être semi-conducteur. On écrit donc l'espace des champs de mouvements généralisés de la manière suivante :

$$\chi(\mathcal{X}, t) = \{x_i, x_i^\alpha, \pi_i, \mu_i\} \quad (74)$$

L'espace des champs de vitesses généralisées correspondant (en dérivant par rapport à t) est alors défini en tout point de \mathcal{D} par :

$$\mathcal{V}^{(0)} = \{v_i, v_i^\alpha, \dot{\pi}_i, \dot{\mu}_i\} \quad (75)$$

$$\text{avec} \quad \pi_i = \frac{P_i}{\rho} \quad \text{et} \quad \mu_i = \frac{\mathcal{M}_i}{\rho} \quad (76)$$

π_i est donc la polarisation par unité de masse dans R_c , tandis que μ_i est l'aimantation par unité de masse dans R_c

Pour une théorie du second gradient et donc pour avoir une meilleure description des variations au voisinage d'un point appartenant à \mathcal{D} , on va prendre en compte aussi les gradients du champ de vitesse $\mathcal{V}^{(0)}$ [15][16]. Ici, on prend en compte la vitesse v_i et son premier et second gradient $v_{i,j}$ et $v_{i,jk}$, ainsi que v_i^α , $\dot{\pi}_i$, $\dot{\mu}_i$ et leurs premiers gradients. On obtient :

$$\mathcal{V} = \left\{ v_i, v_{i,j}, v_{i,jk}, v_i^\alpha, v_{i,j}^\alpha, \dot{\pi}_i, (\dot{\pi}_i)_{,j}, \dot{\mu}_i, (\dot{\mu}_i)_{,j} \right\} \quad (77)$$

Cet espace vectoriel peut être décomposé de la manière suivante:

$$\mathcal{V} = \left\{ v_i, D_{ij}, \Omega_{ij}, v_{i,jk}, u_i^\alpha, D_{ij}^\alpha, \Omega_{ij}^\alpha, \dot{\pi}_i, (\dot{\pi}_i)_{,j}, \dot{\mu}_i, (\dot{\mu}_i)_{,j} \right\} \quad (78)$$

$$\text{avec} \quad v_{i,j} = v_{(i,j)} + v_{[i,j]} = D_{ij} + \Omega_{ij} \quad \text{et} \quad v_{i,j}^\alpha = v_{(i,j)}^\alpha + v_{[i,j]}^\alpha = D_{ij}^\alpha + \Omega_{ij}^\alpha \quad (79)$$

5.1.2 Champs de vitesses objectives

Les forces intérieures représentent phénoménologiquement les moyennes sur des volumes mesoscopiques (petits à l'échelle du système, grand à l'échelle des atomes) des interactions entre composants microscopiques. C'est à partir de ces forces que l'on construira les lois de comportement qui devront être obligatoirement objectives (c'est-à-dire invariantes

par translation ou rotation du trièdre de référence). Les vitesses généralisées qui sont les variables duales des forces dans l'expression des puissances doivent donc être elles aussi objectives en vertu de l'invariance du produit scalaire. Nous construirons les forces intérieures par dualité avec le champ de vitesses généralisées dont nous ne garderons que la partie objective et les interpréterons avec une analyse dimensionnelle. Pour construire le champ de vitesse objectif, on va choisir une base linéairement indépendante qui est incluse dans \mathcal{V} . On va pour cela utiliser les dérivées de Jaumann (21) pour les champs électromagnétiques, ainsi que les dérivées temporelles (23) pour le champ de vitesses globales et pour les vitesses des continua α [19]. Donc, pour les champs de polarisation, on a :

$$\hat{\pi}_i = (D_J \boldsymbol{\pi})_i = \dot{\pi}_i - \Omega_{ij} \pi_j \quad (80)$$

$$\hat{\pi}_{ij} = [D_J (\boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{\pi})]_{ij} + D_{kj} \pi_{i,k} = (\dot{\pi}_i)_{,j} - \Omega_{ik} \pi_{k,j} \quad (81)$$

$$\hat{\pi}_i^\alpha = (D_J^\alpha \boldsymbol{\pi})_i = \dot{\pi}_i^\alpha - \Omega_{ij}^\alpha \pi_j \quad (82)$$

$$\hat{\pi}_{ij}^\alpha = [D_J^\alpha (\boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{\pi})]_{ij} + D_{kj} \pi_{i,k}^\alpha = (\dot{\pi}_i^\alpha)_{,j} - \Omega_{ik}^\alpha \pi_{k,j} \quad (83)$$

Les dérivées de Jaumann, $\hat{\mu}_i$ et $\hat{\mu}_i^\alpha$, $\hat{\mu}_{ij}$ et $\hat{\mu}_{ij}^\alpha$, sont introduites de la même façon. L'espace objectif \mathcal{V}_{obj}^l est alors composé à l'aide d'un ensemble de variables objectives et indépendantes.

$$\mathcal{V}_{obj} = \{ D_{ij}, v_{i,jk}, \mathbf{u}_i^\alpha, D_{ij}^\alpha, \hat{\pi}_i, \hat{\pi}_{ij}, \hat{\mu}_i, \hat{\mu}_{ij}, \hat{\pi}_i^\alpha, \hat{\pi}_{ij}^\alpha, \hat{\mu}_i^\alpha, \hat{\mu}_{ij}^\alpha \}$$

Cette base de \mathcal{V}_{obj}^l n'est pas unique, mais permet de simplifier les expressions, notamment pour le passage du référentiel Lagrangien au référentiel eulérien. Nous notons en effet que les deux dérivées convectives (24) et (25) nous permettent d'introduire d'autres variables objectives comme, $\overset{*}{\mathbf{P}}$, $\overset{*}{\mathcal{M}}$, ou les tenseurs, $\overset{\wedge}{\boldsymbol{\pi}}$ et $\overset{\wedge}{\boldsymbol{\mu}}$, qui seront utilisées dans la section 6.

Les champs objectifs, éléments de \mathcal{F}_{obj} , peuvent maintenant être construits par dualité avec les éléments correspondants de \mathcal{V}_{obj}^l afin de construire les forces internes généralisées intervenant dans le calcul de la puissance des efforts intérieurs [16] :

$$\mathcal{F}_{obj} = \left\{ \sigma_{ij} = \sigma_{ji}, \mu_{ijk}, {}^L\mathcal{E}_i^\alpha, \sigma_{ij}^\alpha = \sigma_{ji}^\alpha, {}^L E_i, {}^L\mathcal{E}_{ij}, {}^L B_i, {}^L\mathcal{B}_{ij}, {}^L E_i^\alpha, {}^L\mathcal{E}_{ij}^\alpha, {}^L B_i^\alpha, {}^L\mathcal{B}_{ij}^\alpha \right\}$$

σ_{ij}^α et σ_{ij} représentent respectivement, le tenseur des contraintes intrinsèques du premier ordre correspondant au type de charge α et celui dû à la déformation du milieu. μ_{ijk} est le tenseur intrinsèque des contraintes du deuxième ordre. Une analyse dimensionnelle montre que ${}^L B_i$ et ${}^L B_i^\alpha$ sont des champs d'induction magnétique qui reflètent phénoménologiquement les interactions entre les spins et les mouvements du réseau cristallin, tandis que ${}^L\mathcal{E}_i^\alpha$, ${}^L E_i$ et ${}^L E_i^\alpha$ sont homogènes à des champs électriques qui reflètent phénoménologiquement les interactions entre les multipôles provenant de la polarisation du matériau et les mouvements du réseau cristallin. L'apparition des termes ${}^L\mathcal{E}_{ij}^\alpha$, ${}^L\mathcal{B}_{ij}^\alpha$, ${}^L\mathcal{E}_{ij}^\alpha$ et ${}^L\mathcal{B}_{ij}^\alpha$ correspond à la prise en compte des premiers gradients spatiaux de $\boldsymbol{\pi}$ et $\boldsymbol{\mu}$. Comme le gradient de $\boldsymbol{\mu}$ permet de tenir compte phénoménologiquement des énergies d'échange d'Heisenberg ${}^L\mathcal{B}_{ij}$ et ${}^L\mathcal{B}_{ij}^\alpha$ sont interprétées comme provenant des interactions entre spins voisins et ne sont pris en compte que pour les matériaux ferromagnétiques [16].

5.1.3 Puissances virtuelles des forces inertielles

La force d'inertie est due aux quantités d'accélération de la matière $\rho\dot{v}_i$ et du champ électromagnétique $\partial G_i/\partial t$, à la quantité d'accélération due à la polarisation et à celle due à l'aimantation si le matériau est magnétique, d'où la présence de β' qui est pris égal à 1 si le matériau a une susceptibilité magnétique grande devant 1 et 0 sinon. [16][20]

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{(a)}^* (\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^{(0)*}) = & \int_{\mathcal{D}} \rho \left[\left(\dot{v}_i + \rho^{-1} \frac{\partial G_i}{\partial t} \right) v_i^* + d \ddot{\pi}_i \dot{\pi}_i^* + \beta' \gamma^{-1} \dot{\mu}_i \omega_i^* \right] d\omega \\ & + \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} G_i v_j n_j v_i^* da \end{aligned} \quad (84)$$

Dans cette expression, $d = (m_e/e)^2$ représente l'inertie de polarisation [16], tandis que γ représente ici le rapport gyromagnétique d'un électron², c'est-à-dire le coefficient de proportionnalité entre son moment magnétique et son moment cinétique et ω_i^* représente la

² Le rapport gyromagnétique de l'électron est $\gamma_e = g_{Landé} \mu_B / \hbar$, où $g_{Landé}$ est un nombre appelé facteur de Landé fonction des nombres quantiques correspondants aux divers opérateurs de moments cinétiques concernés et $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est appelé magnéton de Bohr.

vitesse angulaire virtuelle de précession du moment magnétique autour du champ magnétique³.

5.1.4 Puissances virtuelles des forces internes

Les forces internes qui correspondent aux interactions atomiques dans les réseaux cristallins, aux interactions électriques et magnétique doivent être objectives et donc s'exprimer sous la forme d'un produit scalaire entre un élément de \mathcal{V}_{obj}^* et la force généralisée correspondante [16][20].

$$\mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) = - \int_{\mathcal{D}} p_{(i)}^* d\omega \quad (85)$$

avec

$$\begin{aligned} p_{(i)}^* = & \sigma_{ij} D_{ij}^* + \mu_{ijk} v_{i,jk}^* - \rho {}^L E_i \hat{\pi}_i^* - \rho {}^L B_i \hat{\mu}_i^* + {}^L \mathcal{E}_{ij} \hat{\pi}_{ij}^* + \beta {}^L \mathcal{B}_{ij} \hat{\mu}_{ij}^* - \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \\ & + \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} D_{ij}^{\alpha*} - \rho {}^L E_i^{\alpha} \hat{\pi}_i^{\alpha*} - \rho {}^L B_i^{\alpha} \hat{\mu}_i^{\alpha*} + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \hat{\pi}_{ij}^{\alpha*} + \beta {}^L \mathcal{B}_{ij}^{\alpha} \hat{\mu}_{ij}^{\alpha*} \right) \end{aligned} \quad (86)$$

où, b est égal à 1 lorsque ${}^L \mathcal{B}_{ij}$ et ${}^L \mathcal{B}_{ij}^{\alpha}$ jouent un rôle important (i.e quand le matériau a une susceptibilité magnétique grande devant 1). $\hat{\pi}_i^*$, $\hat{\mu}_i^*$, $\hat{\pi}_{ij}^*$, $\hat{\mu}_{ij}^*$, $\hat{\pi}_i^{\alpha*}$, $\hat{\mu}_i^{\alpha*}$, $\hat{\pi}_{ij}^{\alpha*}$ et $\hat{\mu}_{ij}^{\alpha*}$ représentent respectivement les dérivées de Jaumann données dans (80)-(83)

Après avoir développé la puissance virtuelle des forces internes (voir annexe B, [10][15]), on trouve :

³ ω_i^* est telle que $\dot{\vec{\mu}}^* = \vec{\omega}^* \wedge \vec{\mu}$ avec $\vec{\omega} = \gamma \vec{B}$ pour le mouvement réel du moment cinétique orbital. Si on considère alors $\vec{\mu}$ comme un rotateur rigide, l'égalité de la résultante dynamique avec le somme des moments (dont les couples) pour chaque particule individuelle, se traduit par le fait que cette résultante dynamique est égale à $\vec{\mu} \wedge \vec{B} = -\gamma^{-1} \dot{\vec{\mu}}$, ce qui contribue à justifier la forme présente dans $\mathcal{P}_{(a)}^*$ lorsque tous les moments cinétiques des atomes du volume mésoscopique sont alignés dans le même sens (ferromagnétisme).

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) &= \int_{\mathcal{D}} \left(\sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L E_{[i} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k|} \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|} \mu_{j],k} \right)_{,j} v_i^* d\omega \\
&+ \int_{\mathcal{D}} \left[(\rho {}^L E_i + {}^L \mathcal{E}_{ij,j}) \dot{\pi}_i^* + (\rho {}^L B_i + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij,j}) \dot{\mu}_i^* \right] d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \left({}^L \mathcal{E}_{ij} n_j \dot{\pi}_i^* + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij} n_j \dot{\mu}_i^* \right) da \\
&- \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \left[\left(\sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L E_{[i} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k|} \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|} \mu_{j],k} \right) n_j \right] v_i^* da \\
&+ \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \left[\left(\hat{\nabla}_j - n_j (\hat{\nabla}_p n_p) \right) (\mu_{ijk} n_k) \right] v_i^* da - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \mu_{ijk} n_j n_k \frac{\partial v_i^*}{\partial n} da - \int_{\Gamma_\gamma} \left[\mu_{ijk} n_k b_j \right] v_i^* ds \\
&+ \int_{\mathcal{D}} \left[\sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} + \rho {}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^{\alpha} \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}^{\alpha} \mu_{j],k} \right)_{,j} v_i^{\alpha*} + \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \right] d\omega \\
&+ \int_{\mathcal{D}} \sum_{\alpha} \left[(\rho {}^L E_i^{\alpha} + {}^L \mathcal{E}_{ij,j}^{\alpha}) \dot{\pi}_i^* + (\rho {}^L B_i^{\alpha} + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij,j}^{\alpha}) \dot{\mu}_i^* \right] d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \sum_{\alpha} \left({}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} n_j \dot{\pi}_i^* + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha} n_j \dot{\mu}_i^* \right) da \\
&- \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} + \rho {}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^{\alpha} \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}^{\alpha} \mu_{j],k} \right) n_j v_i^{\alpha*} da
\end{aligned} \tag{87}$$

où

$$A_{[i} B_{j]} = \frac{1}{2} (A_i B_j - A_j B_i) \quad \text{et} \quad C_{[i|k|} B_{j]} = \frac{1}{2} (C_{ik} B_j - C_{jk} B_i) \tag{88}$$

et où $\hat{\nabla}$ donne le gradient surfacique sur le bord $\partial\mathcal{D}$, $n_j \nabla_j = \frac{\partial}{\partial n}$ donne la dérivée par rapport à la normal extérieure et $\mathbf{b} = \boldsymbol{\tau} \times \mathbf{n}$ correspond au vecteur normal de la ligne G (voir annexe A pour plus de détails).

5.1.5 Puissances virtuelles des forces volumiques extérieures

La puissance des efforts extérieurs qui s'exercent sur \mathcal{D} correspond à :

$$\mathcal{P}_{(v)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^*) = \int_{\mathcal{D}} \left((f_i) v_i^* + \Phi_{ij} D_{ij}^* + C_{ij} \Omega_{ij}^* + \Xi_{ijk} v_{i,jk} + \rho K_i \dot{\pi}_i^* + \rho L_i \dot{\mu}_i^* \right. \\
\left. + K_{ij} (\dot{\pi}_i^*)_{,j} + L_{ij} (\dot{\mu}_i^*)_{,j} + \sum_{\alpha} f_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \right) d\omega \tag{89}$$

f_i représente les forces volumiques comme la gravitation. Φ_{ij} et C_{ij} sont respectivement les doubles forces symétriques volumiques et les couples volumiques exercés sur \mathcal{D} . K_i et L_i sont homogènes à un champ électriques et à un champ magnétique. On pose alors :

$$\begin{aligned}
\Phi_{ij} &= -t_{(ij)}^{em} & C_{ij} &= -t_{[ij]}^{em} \\
K_i &= \mathcal{E}_i & L_i &= B_i
\end{aligned} \tag{90}$$

où le tenseur t_{ij}^{em} est le tenseur des contraintes électromagnétiques introduit en (62). K_{ij} et L_{ij} ont la même dimension que ${}^L\mathcal{E}_{ij}$ et ${}^L\mathcal{B}_{ij}$. Comme il n'existe (pour le moment) aucun support expérimental justifiant l'existence des champs K_{ij} , Ξ_{ijk} , L_{ij} , on pose donc :

$$K_{ij} = 0 \quad \Xi_{ijk} = 0 \quad L_{ij} = 0 \tag{91}$$

et où f^α sont des forces volumiques sur les charges faisant partie du continuum α . [16].

La puissance virtuelle des forces extérieures devient alors :

$$\mathcal{P}_{(v)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^*) = \int_{\mathcal{D}} \left(f_i v_i^* - t_{(ij)}^{em} D_{ij}^* - t_{[ij]}^{em} \Omega_{ij}^* + \rho \mathcal{E}_i \dot{\pi}_i^* + \rho B_i \dot{\mu}_i^* + \sum_{\alpha} f_i^\alpha u_i^{\alpha*} \right) d\omega \tag{92}$$

5.1.6 Puissance virtuelle des forces de contacts

La puissance virtuelle des forces de contacts correspond à :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(c)}^*(\partial\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^{(0)*}) = \\
\int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\gamma} \left(\bar{T}_i v_i^* + \bar{R}_{ij} v_{i,j}^* + \frac{\rho Q_i}{\varepsilon_0} \dot{\pi}_i^* + \beta \mu_0 \rho \mathcal{F}_i \dot{\mu}_i^* + \sum_{\alpha} T_i^\alpha u_i^{\alpha*} \right) da + \int_{\Gamma_\gamma} \bar{L}_i v_i^* ds
\end{aligned} \tag{93}$$

où \bar{T}_i est le vecteur contrainte surfacique. \bar{L}_i , Q_i et \mathcal{F}_i ont respectivement la dimension d'une densité linéique de force le long de l'arête Γ et de distributions surfaciques de dipôles électriques et magnétiques. $\mu_0 \rho \mathcal{F}$ est la force d'échange de contact qui correspond à la contribution volumique de ${}^L\mathcal{B}_{ij}$. Ce terme n'existe que dans le cas du ferromagnétisme d'où la

présence du facteur β . Le terme $\frac{\rho Q_i}{\varepsilon_0}$ est appelé le vecteur « traction de polarisation électronique »

Notons que la puissance virtuelle des forces de contacts peut s'écrire d'une autre manière si on introduit les quantités suivantes (voir [11][15]) :

$$\begin{aligned}
T_i + T_i^{em} &= \bar{T}_i + \bar{T}_i^{em} - \left(\hat{V}_j - n_j \left(\hat{V}_p n_p \right) \right) \bar{R}_{ij} && \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \\
R_i &= \bar{R}_{ij} n_j && \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \\
L_i &= \bar{L}_i + \llbracket \bar{R}_{ij} b_j \rrbracket = \bar{L}_i + \varepsilon_{jkp} \llbracket \bar{R}_{ij} \tau_k n_p \rrbracket && \text{sur } \Gamma_{\nearrow}
\end{aligned} \tag{94}$$

où $\boldsymbol{\tau}$ est le vecteur tangent unitaire à la ligne G , défini dans l'annexe A et e_{ijk} correspond au tenseur de Levi-Civita (voir annexe C).

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(c)}^*(\partial\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^{(0)*}) &= \int_{\partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow}} \left(T_i v_i^* + R_i \frac{\partial v_i^*}{\partial n} + \frac{\rho Q_i}{\varepsilon_0} \dot{\pi}_i^* \right) da \\
&+ \int_{\partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow}} \left(\beta \mu_0 \rho \mathcal{F}_i \dot{\mu}_i^* + \sum_{\alpha} T_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \right) da + \int_{\Gamma_{\nearrow}} L_i v_i^* ds
\end{aligned} \tag{95}$$

5.1.7 Les principes

Afin de trouver les équations d'équilibre et les équations constitutives décrivant le système étudié, nous avons besoin de trois principes : le principe des puissances virtuelles, le premier et le second principe de la thermodynamique.

- Principe des puissances virtuelles

Dans le référentiel Galiléen, la puissance virtuelle des forces inertielles doit être égale à la somme des puissances virtuelles des forces internes, externes et de contacts pour n'importe quel champ de vitesse virtuelle. Ceci se traduit par :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(a)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^{(0)*}) \\
= \mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) + \mathcal{P}_{(v)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^*) + \mathcal{P}_{(c)}^*(\partial\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}^{(c)*})
\end{aligned} \tag{96}$$

- Premier principe de la thermodynamique

La variation de l'énergie totale doit être égale à la somme des puissances des forces exercées sur le système et du taux de chaleur reçue par le système \dot{Q}_h , [16].

Mathématiquement, on peut écrire :

$$\frac{d}{dt} [K(\mathcal{D}) + E(\mathcal{D}) + U^{em}(\mathcal{D})] = \mathcal{P}_{(e)}(\bar{\mathcal{D}}) + \dot{Q}_h(\bar{\mathcal{D}}) \quad (97)$$

où $\bar{\mathcal{D}}$ représente l'adhérence de \mathcal{D} ($\bar{\mathcal{D}} = \mathcal{D} \cup \partial\mathcal{D}$) dans \mathbb{R}^3 .

- Second principe de la thermodynamique

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie. Dans toute transformation d'un système thermodynamique, la dérivée particulière de l'entropie dans le domaine \mathcal{D} doit être supérieure à l'entropie créée dans $\bar{\mathcal{D}}$.

Mathématiquement, on a :

$$\frac{d}{dt} N(\mathcal{D}) \geq \dot{\mathcal{N}}(\bar{\mathcal{D}}) \quad (98)$$

Pour un milieu magnétisable, polarisable, déformable et semi-conducteur, les expressions des quantités entrant dans (97) et (98) sont données par :

$$K(\mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \rho d \dot{\boldsymbol{\kappa}}^2 \right) d\omega \quad (99)$$

$$E(\mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} \rho \varepsilon d\omega \quad (100)$$

$$U^{em}(\mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} - 2\mathcal{M} \cdot \mathcal{B} \right) d\omega \quad (101)$$

$$N(\mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} \rho \eta d\omega \quad (102)$$

$$\dot{Q}_h(\bar{\mathcal{D}}) = \int_{\mathcal{D}} \rho h d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} da \quad (103)$$

$$\dot{\mathcal{N}}(\bar{\mathcal{D}}) = \int_{\mathcal{D}} \rho \sigma d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}} \boldsymbol{\phi} \cdot \mathbf{n} da \quad (104)$$

où d est l'inertie de polarisation électrique, ε est l'énergie interne par unité massique, η est l'entropie par unité de masse, h est le taux de chaleur par unité de masse fournie par l'extérieur à \mathcal{D} et \mathbf{q} est le vecteur courant de chaleur représentant le taux de la chaleur surfacique reçue, i.e. la somme des puissances des flux thermiques $\tilde{\mathbf{q}}$ et du vecteur de Poynting \mathcal{S} dans R_C [16] :

$$\mathbf{q} = \tilde{\mathbf{q}} + \mathcal{S} \quad (105)$$

$$\mathcal{S} = \boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{H}} \quad (106)$$

Les champs $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\phi}$ sont liés à h , \mathbf{q} et à la température θ ($\theta > 0$, $\inf(\theta) = 0$). Ces relations seront établies plus tard.

Finalement, pour trouver la puissance des forces « prescrites », on utilise l'identité entre formes globales de l'énergie électromagnétique introduite par Maugin [20] et on applique le principe des puissances virtuelles pour un champ de vitesses réel. On obtient:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[K(\mathcal{D}) + U^{em}(\mathcal{D}) \right] &= \mathcal{P}_{(e)}(\bar{\mathcal{D}}) + \mathcal{P}_{(i)}(\mathcal{D}, \mathcal{V}_{obj}) \\ &\quad - \int_{\mathcal{D}} \left(\boldsymbol{\mathcal{J}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} + \sum_{\alpha} \mathbf{f}^{\alpha} \cdot \mathbf{u}^{\alpha} \right) d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}} \mathcal{S} \cdot \mathbf{n} da \end{aligned} \quad (107)$$

où $\mathcal{P}_{(e)}(\bar{\mathcal{D}})$ représente la puissance totale des forces prescrites, donnée par :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{(e)}(\bar{\mathcal{D}}) &= \int_{\mathcal{D}} f_i v_i d\omega + \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_{\nearrow}} \left(T_i v_i + R_i \frac{\partial v_i}{\partial n} + \frac{\rho Q_i}{\varepsilon_0} \dot{\pi}_i \right) da \\ &\quad + \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_{\nearrow}} \left(\beta \mu_0 \rho \mathcal{F}_i \dot{\mu}_i + \sum_{\alpha} T_i^{\alpha} u_i^{\alpha} \right) da + \int_{\Gamma_{\nearrow}} L_i v_i ds \end{aligned} \quad (108)$$

et $\mathcal{P}_{(i)}(\mathcal{D}, \mathcal{V}_{obj})$ donne la puissance des forces internes pour des vitesses réelles.

Dans les équations (86)-(92) et (108), \mathbf{f} et \mathbf{T} sont respectivement les forces volumiques et surfaciques d'origine purement mécanique. \mathbf{f}^α et \mathbf{T}^α sont respectivement les forces volumiques et surfaciques d'origine purement mécanique associées aux forces liées au continuum de charges α . Le tenseur symétrique σ_{ij} est appelé le tenseur des contraintes intrinsèque du premier ordre. Les quantités σ_{ij} , σ_{ij}^α , ${}^L E_i$, ${}^L B_i$, ${}^L E_i^\alpha$, ${}^L B_i^\alpha$ et ${}^L \mathcal{E}_i^\alpha$ sont introduites par dualité à l'espace vectoriel objectif \mathcal{V}_{obj} construit précédemment. ${}^L E_i$ est le champ électrique local et représente les interactions entre le continuum de charges électriques et le réseau cristallin alors que ${}^L B_i$ représente les interactions entre le champ de spins et le réseau cristallin. Finalement, les μ_{ijk} , ${}^L \mathcal{E}_{ij}$, ${}^L \mathcal{B}_{ij}$, ${}^L \mathcal{E}_{ij}^\alpha$ et ${}^L \mathcal{B}_{ij}^\alpha$ sont obtenus car nous prenons en compte les gradients $\nabla \nabla \mathbf{v}$, $\nabla \boldsymbol{\mu}$, $\nabla \boldsymbol{\pi}$ et $\nabla \mathbf{v}^\alpha$ soumises au principe d'objectivité. La quantité ${}^L \mathcal{E}_{ij}$ a une interprétation physique dans le modèle « shell-shell » de Askar [23] de la théorie dynamique du réseau cristallins. Finalement ${}^L E_i$ et ${}^L \mathcal{E}_{ij}$ représente respectivement les interactions de type « shell-core » et « shell-shell ». ${}^L \mathcal{B}_{ij}$ peut s'interpréter comme étant comme étant le tenseur d'interaction des spins qui traduit les interactions entre spins magnétiques voisins. (cf. thèse B. Collet [24])

5.2 Équations d'équilibre locales

Pour les champs virtuels \mathbf{v}^* , $\mathbf{v}^{\alpha*}$, $\boldsymbol{\pi}^*$, $\boldsymbol{\mu}^*$ et $\hat{\partial} \mathbf{v}^* / \hat{\partial} n$ agissant sur \mathcal{D} , $\partial \mathcal{D}$ et Γ on obtient les équations de mouvement à partir des équations (96) et (62) qui donnent les égalités entre les mouvements et les interactions dans un milieu déformable, magnétisable, polarisable et semi-conducteur :

$$\boxed{\nabla \frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial n}}$$

$$\mu_{ijk} n_j n_k = R_i \quad \text{ou} \quad \mu_{ijk} n_k = \bar{R}_{ij} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \quad (109)$$

$$\boxed{\nabla \mathbf{v}^*}$$

$$t_{ij,j} + f_i + f_i^{em} - \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} (\mathcal{E}_i^{\alpha} + {}^L\mathcal{E}_i^{\alpha}) = \rho \dot{v}_i \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (110)$$

$$t_{ij} n_j = \bar{T}_i + \bar{T}_i^{em} - \sum_{\alpha} T_i^{\alpha} \quad \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \quad (111)$$

$$L_i = \varepsilon_{j pq} \llbracket \mu_{ijk} n_k \tau_p n_q \rrbracket \quad \text{ou} \quad \bar{L}_i = 0 \quad \text{sur } \Gamma_{\nearrow} \quad (112)$$

Où le tenseur de Cauchy non symétrique t_{ij} est défini par:

$$t_{ij} = \sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho \left({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]} \right) - \left({}^L \mathcal{E}_{[i|k|} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{B}_{[i|k|} \mu_{j],k} \right) \quad (113)$$

Le symbole $\llbracket \dots \rrbracket$ donne le saut sur G (voir annexe A, eqn (A6):

$$\llbracket \mu_{ijk} n_k \tau_p n_q \rrbracket = \mu_{ijk} \left(n_k^+ \tau_p^+ n_q^+ + n_k^- \tau_p^- n_q^- \right) \quad (114)$$

$$\boxed{\nabla \mathbf{v}^{\alpha*}}$$

$$t_{ij,j}^{\alpha} + q_f^{\alpha} (\mathcal{E}_i^{\alpha} + {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha}) = 0 \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (115)$$

$$t_{ij}^{\alpha} n_j = T_i^{\alpha} \quad \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \quad (116)$$

avec:

$$t_{ij}^{\alpha} = \sigma_{ij}^{\alpha} + \rho \left({}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} \right) - \left({}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^{\alpha} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{B}_{[i|k|}^{\alpha} \mu_{j],k} \right) \quad (117)$$

$$\boxed{\nabla \dot{\boldsymbol{\pi}}^*}$$

$${}^L \mathcal{E}_{ij,j}^T + \rho \mathcal{E}_i^{eff} = \rho d \ddot{\pi}_i \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (118)$$

$${}^L\mathcal{E}_{ij}^T n_j = \frac{\rho Q_i}{\varepsilon_0} \quad \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \quad (119)$$

Le champ électrique effectif \mathcal{E}^{eff} et le champ local du premier ordre ${}^L\mathbf{E}^T$ et du deuxième ordre ${}^L\mathcal{E}_{ij}^T$ sont définis par:

$$\mathcal{E}_i^{eff} = \mathcal{E}_i + {}^L\mathbf{E}_i^T \quad (120)$$

$${}^L\mathbf{E}_i^T = {}^L\mathbf{E}_i + \sum_{\alpha} {}^L\mathbf{E}_i^{\alpha} \quad \text{et} \quad {}^L\mathcal{E}_{ij}^T = {}^L\mathcal{E}_{ij} + \sum_{\alpha} {}^L\mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \quad (121)$$

$$\boxed{\nabla \cdot \dot{\boldsymbol{\mu}}^*}$$

- Si $\beta' = \beta = 1$, i.e. lorsque le matériau est ferromagnétique à basses températures [14][21]

$${}^L\mathcal{B}_{ij,j}^T + \rho B_i^{eff} = -\rho \frac{\omega_i}{\gamma} \quad \text{tel que } \dot{\boldsymbol{\mu}} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu} \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (122)$$

$$\varepsilon_{ipq} \left({}^L\mathcal{B}_{pj}^T n_j - \rho \mu_0 \mathcal{F}_p \right) \mu_q = 0 \quad \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \quad (123)$$

- Si $b = 1, b' = 0$, i.e. le matériau est ferromagnétique près de la température de Curie

$${}^L\mathcal{B}_{ij,j}^T + \rho B_i^{eff} = 0 \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (124)$$

$${}^L\mathcal{B}_{ij}^T n_j = \rho \mu_0 \mathcal{F}_i \quad \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow} \quad (125)$$

- Si $b' = b = 0$, sinon

$$B_i^{eff} = 0 \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (126)$$

Avec l'induction magnétique effective \mathbf{B}^{eff} et le champ local d'induction du premier ordre ${}^L\mathbf{B}^T$ et du deuxième ordre ${}^L\mathcal{B}_{ij}^T$ définie par:

$$B_i^{eff} = B_i + {}^L B_i^T \quad (127)$$

$${}^L B_i^T = {}^L B_i + \sum_{\alpha} {}^L B_i^{\alpha} \quad \text{et} \quad {}^L \mathcal{B}_{ij}^T = {}^L \mathcal{B}_{ij} + \sum_{\alpha} {}^L \mathcal{B}_{ij}^{\alpha} \quad (128)$$

Si on définit le tenseur des contraintes total par :

$$t_{ij}^T = t_{ij} + \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha} \quad (129)$$

Et utilisant les équations (115) et (116), on peut réécrire les équations (110) and (111) d'une façon plus conventionnelle:

$$t_{ij,j}^T + f_i + f_i^{em} = \rho \dot{v}_i \quad \text{dans } \mathcal{D} \quad (130)$$

$$t_{ij}^T n_j = \bar{T}_i + \bar{T}_i^{em} \quad \text{sur } \partial\mathcal{D} - \Gamma_{\gamma} \quad (131)$$

5.3 Equations de la thermodynamique

À partir du premier principe de la thermodynamique (97) et du principe des puissances virtuelles (où \mathbf{v}^* coïncide avec la vitesse réelle \mathbf{v}) (107), On obtient le théorème de l'énergie :

$$\dot{E}(\mathcal{D}) + \mathcal{P}_{(i)}(\mathcal{D}, \mathcal{V}_{obj}^k) = \dot{Q}_h(\bar{\mathcal{D}}) + \dot{Q}_{em}(\bar{\mathcal{D}}) \quad (132)$$

où on a :

$$\dot{Q}_{em}(\bar{\mathcal{D}}) = \int_{\mathcal{D}} \dot{q}_{em} d\omega + \int_{\partial\mathcal{D}} \mathcal{S}.n da \quad (133)$$

avec
$$\dot{q}_{em} = \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha}.\mathcal{E} - \mathbf{f}^{\alpha}.\mathbf{u}^{\alpha}) \quad (134)$$

De l'équation (132), on déduit l'équation locale correspondant au théorème de l'énergie :

$$\rho \dot{\varepsilon} = p_{(i)} + \dot{q}_{em} - \nabla.\tilde{\mathbf{q}} + \rho h \quad (135)$$

Le second principe de la thermodynamique est ensuite appliqué en utilisant les grandeurs :

$$\sigma = \frac{h}{\theta} \quad \text{et} \quad \phi_i = \frac{\tilde{q}_i}{\theta} \quad (136)$$

À partir de l'équation (136), l'équation locale correspondant au deuxième principe de la thermodynamique (98) est donnée par :

$$\rho \theta \frac{d\eta}{dt} \geq \rho h - \nabla \cdot \tilde{\mathbf{q}} + \phi \cdot \nabla \theta \quad (137)$$

6 Transformation du second principe de la thermodynamique

Pour étudier le système à température constante, on introduit la densité d'énergie libre de Helmholtz ψ :

$$\psi = \varepsilon - \eta \theta \quad (138)$$

On obtient ainsi l'inégalité de Clausius-Duhem dans sa forme locale à partir de (135) et (137):

$$-\rho \left(\frac{d\psi}{dt} + \eta \frac{d\theta}{dt} \right) + p_{(i)} + \dot{q}_{em} - \phi \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad (139)$$

D'autre part, avec (86), (26), (27), (72), (49) et (115), on obtient:

$$\begin{aligned} p_{(i)} + \dot{q}_{em} = & \tilde{t}_{ij}^T D_{ij} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - {}^L E_i^T P_i - {}^L B_i^T \mathcal{M}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij}^T \hat{\pi}_{ij} + \beta {}^L \mathcal{B}_{ij}^T \hat{\mu}_{ij} \\ & + \sum_{\alpha} \left[\left(t_{ij}^{\alpha} u_i^{\alpha} \right)_{,j} + \mathcal{I}_i^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\alpha} \right] \end{aligned} \quad (140)$$

où $\tilde{\mathbf{t}}^T$ et \mathbf{t}^{α} sont des tenseurs symétriques:

$$\tilde{t}_{ij}^T = \sigma_{ij} + \sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{\alpha} - {}^L E_{(i} P_{j)} - {}^L B_{(i} \mathcal{M}_{j)} + {}^L \mathcal{E}_{(i|k}^T \pi_{j),k} + \beta {}^L \mathcal{B}_{(i|k} \mu_{j),k} \quad (141)$$

$$t_{ij}^{\alpha} \equiv \sigma_{ij}^{\alpha} - {}^L E_{(i}^{\alpha} P_{j)} - {}^L B_{(i}^{\alpha} \mathcal{M}_{j)} + {}^L \mathcal{E}_{(i|k}^{\alpha} \pi_{j),k} + \beta {}^L \mathcal{B}_{(i|k}^{\alpha} \mu_{j),k} \quad (142)$$

où ${}^L E_i^T$, ${}^L B_i^T$, ${}^L \mathcal{E}_{ik}^T$, ${}^L \mathcal{B}_{ik}^T$, P_i , \mathcal{M}_i , $\hat{\pi}_{ij}$ and $\hat{\mu}_{ij}$ ont été définis dans (121), (128), (24) avec (76) et (25) avec (76).

Il est difficile de reconnaître la théorie des milieux déformables semi-conducteurs à partir des équations de la section 5 et de l'équation (139). Afin d'essayer d'en clarifier le sens, on définit alors :

$$t_{ij}^{\alpha} = q_f^{\alpha} M_{ij}^{\alpha} \quad (143)$$

Le tenseur M_{ij}^{α} qui a la dimension d'un potentiel chimique va être réduit comme en [19], ce qui conduit à poser :

$$M_{ij}^{\alpha} = -\mu^{\alpha} \delta_{ij} \quad (144)$$

En utilisant l'équation (49), on peut alors simplifier (140). On obtient :

$$p_{(i)} + \dot{q}^{em} = \tilde{t}_{ij}^T D_{ij} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - {}^L E_i^T P_i - {}^L B_i^T \mathcal{M}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij}^T \hat{\pi}_{ij} + \beta {}^L \mathcal{B}_{ij}^T \hat{\mu}_{ij} + \sum_{\alpha} \left[\mathcal{E}^{\alpha(eff)} \cdot \mathcal{J}^{\alpha} - \mu^{\alpha} \nabla \cdot \mathcal{J}^{\alpha} \right] \quad (145)$$

où on a introduit le champ électrique effectif électromoteur pour le type de charge α par:

$$\mathcal{E}^{\alpha(eff)} = \mathcal{E} - \nabla \mu^{\alpha} \quad (146)$$

De plus, on doit prendre en compte les concentrations des types de charges. (voir Kiréev [25]). Soit m^{α} et n^{α} donnant respectivement la masse d'une particule α et le nombre de particule α par unité de volume dans \mathcal{D} : la fraction massique c^{α} est donnée par :

$$c^{\alpha} = \frac{n^{\alpha} m^{\alpha}}{\rho} \quad (147)$$

Si q^{α} est une charge d'une particule du type α , on a:

$$q_f^{\alpha} = n^{\alpha} q^{\alpha} \quad (148)$$

On peut définir la charge électrique massique pour le type α , noté \mathbf{C}_V^{α} , tel que:

$$c_\lambda^\alpha = \frac{c^\alpha}{\lambda^\alpha} \quad \text{avec} \quad \lambda^\alpha = \frac{m^\alpha}{q^\alpha} \quad (149)$$

Donc, la densité volumique des charges électriques q_f^α donne:

$$q_f^\alpha = \rho c_\lambda^\alpha \quad (150)$$

On obtient ainsi l'équation de conservation de la charge pour le type de charge α . (53) peut s'écrire alors:

$$\rho \frac{dc_\lambda^\alpha}{dt} + \nabla \cdot \mathcal{J}^\alpha = r^\alpha \quad (151)$$

Compte tenu de ces nouvelles définitions, de $\phi = \tilde{\mathbf{q}}/\theta$ et d'après les équations (145) et (151), on peut réécrire l'inégalité de Clausius-Duhem (139) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & -\rho \left(\frac{d\psi}{dt} + \eta \frac{d\theta}{dt} \right) + \tilde{t}_{ij}^T D_{ij} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - {}^L E_i^T P_i^* \\ & - {}^L B_i^T \mathcal{M}_i^* + {}^L \mathcal{E}_{ik}^T \hat{\pi}_{ij} + \beta {}^L \mathcal{B}_{ik}^T \hat{\mu}_{ij} + \sum_\alpha \mathcal{E}_i^{\alpha(eff)} \mathcal{J}_i^\alpha + \sum_\alpha \mu^\alpha \left(\rho \frac{dc_\lambda^\alpha}{dt} - r^\alpha \right) + \theta \tilde{\mathbf{q}} \cdot \nabla \left(\frac{1}{\theta} \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (152)$$

où \tilde{t}_{ij}^T , ${}^L E_i^T$, ${}^L B_i^T$, ${}^L \mathcal{E}_{ij}^T$, ${}^L \mathcal{B}_{ij}^T$, $\mathcal{E}_i^{\alpha(eff)}$, P_i^* , \mathcal{M}_i^* , $\hat{\pi}_{ij}$ et $\hat{\mu}_{ij}$ sont définis par les équations (141), (121), (128), (146), (24) avec (76), et (25) avec (76).

L'inégalité (152) qui reflète la contrainte thermodynamique (le processus doit être thermodynamiquement admissible) est importante pour la construction des équations constitutives (ou lois de comportement).

7 Equation constitutive d'un milieu déformable

7.1 Inégalité de Clausius-Duhem par rapport à la configuration matérielle

En grande déformation, il est utile d'écrire l'équation (152) à partir de variables exprimées par rapport à la configuration matérielle K_R (ou Lagrangienne). On définit alors:

$$\begin{aligned}
\tilde{T}_{KL} &= J X_{K,i} X_{L,j} \tilde{t}_{ij} \\
T_{KLM} &= J X_{K,i} X_{L,j} X_{M,k} \mu_{ijk} \\
\mathcal{P}_K &= J X_{K,i} P_i & \mathcal{M}_K &= J X_{K,i} M_i \\
\mathcal{P}_{KL} &= X_{K,i} \pi_{i,L} = X_{K,i} x_{j,L} \pi_{i,j} & \mathcal{M}_{KL} &= X_{K,i} \mu_{i,L} = X_{K,i} x_{j,L} \mu_{i,j} \\
\mathcal{J}_K^\alpha &= J X_{K,i} \mathcal{J}_i^\alpha \\
Q_K &= J X_{K,i} \tilde{q}_i
\end{aligned} \tag{153}$$

Les variables conjuguées des quantités données dans (153) correspondent à :

$$\begin{aligned}
E_{KL} &= \frac{1}{2} (x_{i,K} x_{i,L} - \delta_{KL}) = E_{LK} & F_{KLM} &= x_{i,M} x_{i,KL} = F_{LKM} \\
{}^L\mathcal{E}_K &= x_{i,K} {}^L E_i & {}^L\mathcal{E}_K^\alpha &= x_{i,K} {}^L E_i^\alpha \\
{}^L\mathcal{B}_K &= x_{i,K} {}^L B_i & {}^L\mathcal{B}_K^\alpha &= x_{i,K} {}^L B_i^\alpha \\
{}^L\mathcal{E}_{KL} &= J x_{i,K} X_{L,j} {}^L \mathcal{E}_{ij} & {}^L\mathcal{E}_{KL}^\alpha &= J x_{i,K} X_{L,j} {}^L \mathcal{E}_{ij}^\alpha \\
{}^L\mathcal{B}_{KL} &= J x_{i,K} X_{L,j} {}^L \mathcal{B}_{ij} & {}^L\mathcal{B}_{KL}^\alpha &= J x_{i,K} X_{L,j} {}^L \mathcal{B}_{ij}^\alpha \\
\mathcal{E}_K^{\alpha(eff)} &= x_{i,K} \mathcal{E}_i^{\alpha(eff)} \\
G_K &= \nabla_i \left(\frac{1}{\theta} \right) x_{i,K}
\end{aligned} \tag{154}$$

On a donc :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} E_{KL} &= x_{i,K} x_{j,L} D_{ij} & \frac{d}{dt} F_{KLM} &= x_{k,K} x_{j,L} x_{i,M} v_{i,jk} + 2 x_{i,KL} x_{j,M} D_{ij} \\
\frac{d}{dt} \mathcal{P}_K &= J X_{K,i} \dot{P}_i^* & \frac{d}{dt} \mathcal{M}_K &= J X_{K,i} \dot{M}_i^*
\end{aligned} \tag{155}$$

$$\frac{d}{dt} \mathfrak{P}_{KL} = X_{K,i} x_{j,L} \hat{\pi}_{ij} \qquad \frac{d}{dt} \mathfrak{M}_{KL} = X_{K,i} x_{j,L} \hat{\mu}_{ij}$$

On obtient finalement l'inégalité de Clausius-Duhem dans la configuration Lagrangienne:

$$\begin{aligned} & -\rho_0 \left(\frac{d\psi}{dt} + \eta \frac{d\theta}{dt} - \sum_{\alpha} \mu^{\alpha} \frac{dc_{\lambda}^{\alpha}}{dt} \right) + (\tilde{T}_{KL} - A_{(KL)}) \frac{dE_{KL}}{dt} + T_{MLK} \frac{dF_{KLM}}{dt} \\ & - {}^L\mathfrak{E}_K^T \frac{d\mathfrak{P}_K}{dt} - {}^L\mathfrak{B}_K^T \frac{d\mathfrak{M}_K}{dt} + {}^L\mathfrak{E}_{KL}^T \frac{d\mathfrak{P}_{KL}}{dt} + \beta {}^L\mathfrak{B}_{KL}^T \frac{d\mathfrak{M}_{KL}}{dt} + \sum_{\alpha} \mathfrak{J}_K^{\alpha} \mathfrak{E}_K^{\alpha(eff)} \\ & - \sum_{\alpha} \mu^{\alpha} R^{\alpha} + \theta Q_K G_K \geq 0 \end{aligned} \quad (156)$$

où ${}^L\mathfrak{A}_K^T$ et ${}^L\mathfrak{A}_{KL}^T$ sont définis par (avec \mathfrak{A} égal à \mathfrak{E} ou \mathfrak{B}):

$${}^L\mathfrak{A}_K^T = {}^L\mathfrak{A}_K + \sum_{\alpha} {}^L\mathfrak{A}_K^{\alpha} \qquad \text{et} \qquad {}^L\mathfrak{A}_{KL}^T = {}^L\mathfrak{A}_{KL} + \sum_{\alpha} {}^L\mathfrak{A}_{KL}^{\alpha} \quad (157)$$

Avec :

$$R^{\alpha} = J r^{\alpha}, \quad \rho_0 = J \rho, \quad J = \frac{dv}{dV} \quad (158)$$

$$A_{KL} = 2 X_{K,i} X_{M,i} F_{PNM} T_{LNP} = 2 C_{KM}^{-1} F_{PNM} T_{LNP}$$

où C_{KM} correspond au tenseur usuel de dilatation.

L'élaboration d'équations constitutives, thermodynamiquement admissibles, peut maintenant être entreprise à partir de (156).

7.2 Les équations constitutives dans un milieu déformable

Les fonctions $\psi, \eta, \mu^{\alpha}, T_{KL}, T_{MLK}, {}^L\mathfrak{E}_K^T, {}^L\mathfrak{B}_K^T, {}^L\mathfrak{E}_{KL}^T, {}^L\mathfrak{B}_{KL}^T, \mathfrak{E}^{\alpha(eff)}, R^{\alpha}$ et Q_K dépendent des variables indépendantes suivantes :

$$\theta, c_{\lambda}^{\alpha}, E_{KL}, F_{KLM}, \mathfrak{P}_K, \mathfrak{M}_K, \mathfrak{P}_{KL}, \mathfrak{M}_{KL}, \mathfrak{J}_K^{\alpha}, G_K \quad (159)$$

Pour simplifier, les variables internes ne seront pas évoquées dans ces travaux (comme l'incompressibilité par exemple). \mathcal{Y} ne dépend que des variables (159). En calculant $d\psi/dt$ et en utilisant les équations (156), on obtient une inégalité linéaire

$\dot{\theta}, \dot{c}_\lambda^\alpha, \dot{E}_{KL}, \dot{F}_{KLM}, \dot{\mathcal{P}}_K, \dot{\mathcal{M}}_K, \dot{\mathcal{P}}_{KL}, \dot{\mathcal{M}}_{KL}, \dot{J}_K^\alpha, \dot{G}_K, J_K^\alpha, G_K$ qui doit être satisfaite pour chaque facteur. La condition nécessaire et suffisante pour que l'inégalité soit vérifiée est : (voir par exemple [26] section 10.11):

$$\eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (160)$$

$$\mu^\alpha = \frac{\partial \psi}{\partial c_\lambda^\alpha} \quad (161)$$

$$\tilde{T}_{KL} - A_{(KL)} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial E_{KL}} \quad (162)$$

$$T_{MLK} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial F_{KLM}} \quad (163)$$

$${}^L\mathcal{E}_K^T = -\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{P}_K} \quad (164)$$

$${}^L\mathcal{B}_K^T = -\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{M}_K} \quad (165)$$

$${}^L\mathcal{E}_{KL}^T = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{P}_{KL}} \quad (166)$$

$${}^L\mathcal{B}_{KL}^T = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{M}_{KL}} \quad (167)$$

Pour les termes dissipatifs, on a:

$$\mathcal{E}^{\alpha(\text{eff})} = \mathcal{G}^\alpha(\zeta_R | \xi_D) \quad (168)$$

$$Q = \mathcal{L}(\zeta_R | \xi_D) \quad (169)$$

$$R^\alpha = \mathcal{R}^\alpha(\zeta_R | \xi_D) \quad (170)$$

$$\frac{d}{dt} J^\alpha = \mathcal{J}^\alpha(\zeta_R | \xi_D) \quad (171)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{G} = \widehat{\mathbf{G}}(\zeta_R | \xi_D) \quad (172)$$

où ζ_R donne les paramètres réversibles et ξ_D donne les paramètres dissipatifs. On a donc :

$$\zeta_R = \{c_\lambda^\alpha, \theta, E_{KL}, F_{KLM}, \mathcal{P}_K, \mathcal{M}_K, \mathcal{P}_{KL}, \mathcal{M}_{KL}\} \quad (173)$$

$$\xi_D = \{\mathcal{J}_K^\alpha, G_K, \mu^\alpha, a_K^\alpha, b_K\} \quad (174)$$

avec
$$a_K^\alpha = -\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{J}_K^\alpha} \quad b_K = -r_0 \frac{\mathcal{Y}}{\mathcal{G}_K} \quad (175)$$

On obtient alors l'inégalité résiduelle correspondant à de la dissipation dans \mathcal{D} :

$$\sum_\alpha \mathcal{J}_K^\alpha \mathcal{E}_K^{\alpha(eff)} - \sum_\alpha \mu^\alpha R^\alpha + G_K \theta Q_K + \sum_\alpha a_K^\alpha \frac{d \mathcal{J}_K^\alpha}{dt} + b_K \frac{d G_K}{dt} \geq 0 \quad (176)$$

A l'équilibre thermodynamique, on a obligatoirement

$$\mathcal{J}_K^\alpha = 0, \quad \mu^\alpha = 0, \quad G_K = 0, \quad a_K^\alpha = 0, \quad b_K = 0 \quad (177)$$

Cette réduction implique des arguments de continuité dans l'expression (168)-(172) à l'équilibre thermodynamique.

Afin d'illustrer la construction des équations constitutives, on va sélectionner des variables utiles pour l'étude d'un problème physique. On va de plus développer \mathcal{Y} en une série de Taylor allant jusqu'à l'ordre 2. Par exemple, pour un problème électromécanique où l'aimantation est négligée, on a :

$$\begin{aligned} & \rho_0 \psi(\theta, c_\lambda^\alpha, E_{KL}, F_{KLM}, P_K, P_{KL}) \\ &= -\frac{1}{2}(\varepsilon_0 \chi_{KL})^{-1} P_K P_L + \frac{1}{2}(\varepsilon_0^{22} \chi_{IJKL})^{-1} P_{IJ} P_{KL} + \frac{1}{2} c_{IJKL} E_{IJ} E_{KL} + \frac{1}{2} c_{KLMNOP} F_{KLM} F_{NOP} \\ & - \frac{1}{2} C (\theta - \theta_0)^2 + h_{KIJ} P_K E_{IJ} + {}^{12} \chi_{KIJ}^{-1} P_K P_{IJ} + {}^{22} f_{IJKL} E_{IJ} P_{KL} + {}^{31} f_{HIJK} F_{HIJ} P_K + {}^{32} f_{HIJKL} F_{HIJ} P_{KL} \\ & + {}^{32} c_{HIJKL} F_{HIJ} E_{KL} + \left(p(\varepsilon_0 \chi)^{-1} \right)_K (\theta - \theta_0) P_K + \left(p'(\varepsilon_0^{22} \chi)^{-1} \right)_{KL} (\theta - \theta_0) P_{KL} + \alpha_{KL} (\theta - \theta_0) E_{KL} \\ & + {}^3 \alpha_{KLM} (\theta - \theta_0) F_{KLM} - \rho_0 \eta_0 (\theta - \theta_0) + {}^2 T_{KL}^0 E_{KL} - {}^L E_K^0 P_K + {}^L E_{KL}^0 P_{KL} + {}^3 T_{KLM}^0 F_{KLM} + \Sigma_0 \\ & + \sum_\alpha \left[\frac{1}{2} \delta^\alpha c_\lambda^\alpha + \varphi^\alpha (\theta - \theta_0) + {}^1 \gamma_K^\alpha P_K + {}^2 \gamma_{KL}^\alpha P_{KL} + {}^2 \lambda_{KL}^\alpha E_{KL} + {}^3 \lambda_{KLM}^\alpha F_{KLM} + \rho_0 \mu^{\alpha 0} \right] c_\lambda^\alpha \end{aligned} \quad (178)$$

On obtient alors les équations constitutives suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{KL} - A_{(KL)} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial E_{KL}} = c_{IJKL} E_{IJ} + {}^{32}c_{HIJKL} F_{HIJ} + h_{KLI} \mathcal{P}_I + {}^{22}f_{IJKL} \mathcal{P}_{IJ} \\ + \alpha_{KL} (\theta - \theta_0) + \sum_{\alpha} {}^2\lambda_{KL}^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + {}^2T_{KL}^0 \end{aligned} \quad (179)$$

$$\begin{aligned} T_{MLK} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial F_{KLM}} = {}^{33}c_{KLMNOP} F_{NOP} + {}^{31}f_{KLMP} \mathcal{P}_P + {}^{32}f_{KLMNO} \mathcal{P}_{NO} \\ + {}^{32}c_{KLMNO} E_{NO} + {}^3\alpha_{KLM} (\theta - \theta_0) + \sum_{\alpha} {}^3\lambda_{KLM}^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + {}^3T_{KLM}^0 \end{aligned} \quad (180)$$

$$\begin{aligned} {}^L\epsilon_K^T = -\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{P}_K} = (\varepsilon_0 \chi_{KL})^{-1} \mathcal{P}_L - h_{KIJ} E_{IJ} - {}^{31}f_{HIJK} F_{HIJ} - {}^{12}\chi_{KIJ}^{-1} \mathcal{P}_{IJ} \\ - \left(p(\varepsilon_0 \chi) \right)_K^{-1} (\theta - \theta_0) - \sum_{\alpha} {}^1\gamma_K^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + {}^L\epsilon_K^0 \end{aligned} \quad (181)$$

$$\begin{aligned} {}^L\epsilon_{KL}^T = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{P}_{KL}} = (\varepsilon_0 {}^{22}\chi_{KLIJ})^{-1} \mathcal{P}_{IJ} + {}^{12}\chi_{IKL}^{-1} \mathcal{P}_I + {}^{22}f_{KLIJ} E_{IJ} + {}^{32}f_{HIJKL} F_{HIJ} \\ + \left(p'(\varepsilon_0 {}^{22}\chi) \right)_{KL}^{-1} (\theta - \theta_0) + \sum_{\alpha} {}^2\gamma_{KL}^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + {}^L\epsilon_{KL}^0 \end{aligned} \quad (182)$$

$$\begin{aligned} \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \frac{1}{\rho_0} \left[C(\theta - \theta_0) - \left(p(\varepsilon_0 \chi) \right)_K^{-1} \mathcal{P}_K - \left(p'(\varepsilon_0 {}^{22}\chi) \right)_{KL}^{-1} \mathcal{P}_{KL} \right. \\ \left. - \alpha_{KL} E_{KL} - {}^3\alpha_{KLM} F_{KLM} - \sum_{\alpha} \varphi^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + \rho_0 \eta_0 \right] \end{aligned} \quad (183)$$

$$\mu^{\alpha} = \frac{\partial \psi}{\partial c_{\lambda}^{\alpha}} = \frac{1}{\rho_0} \left[\delta^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + \varphi^{\alpha} (\theta - \theta_0) + {}^1\gamma_K^{\alpha} \mathcal{P}_K + {}^2\gamma_{KL}^{\alpha} \mathcal{P}_{KL} + {}^2\lambda_{KL}^{\alpha} E_{KL} + {}^3\lambda_{KLM}^{\alpha} F_{KLM} + \rho_0 \mu^{\alpha 0} \right] \quad (184)$$

Si l'une des quantités est grande, il faudra alors développer l'énergie \mathcal{Y} jusqu'à un ordre supérieur.

7.2.1 Comparaison avec des études précédentes

Rappelons tout d'abord les équations d'équilibre (130) dans \mathcal{D} trouvées précédemment :

$$t_{ij,j}^T + f_i + f_i^{em} = \rho \dot{v}_i \quad (185)$$

avec

$$t_{ij}^T = t_{ij} + \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha}$$

$$t_{ij} = \sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho \left({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]} \right) - \left({}^L \mathcal{E}_{[i|k|} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|} \mu_{j],k} \right)$$

$$t_{ij}^{\alpha} = \sigma_{ij}^{\alpha} + \rho \left({}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} \right) - \left({}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^{\alpha} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}^{\alpha} \mu_{j],k} \right)$$

Ce travail généralise les travaux précédents. Par exemple, l'article [19] de Daher et Maugin ne prend pas en compte les gradients de polarisation, d'aimantation et de déformation. Toutefois, même avec ces termes, les équations d'équilibre (185) peuvent être réduites et avoir la même forme que dans [19] :

$$t_{ij} = \sigma_{ij} + \rho \left({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]} \right) \tag{186}$$

$$t_{ij}^{\alpha} = \sigma_{ij}^{\alpha} + \rho \left({}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} \right)$$

De même, on obtient les mêmes équations d'équilibre que Collet [15] en négligeant la semi-conduction et la polarisation. On a alors la forme réduite de t_{ij} et de t_{ij}^{α} :

$$t_{ij} = \sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|} \mu_{j],k} \tag{187}$$

$$t_{ij}^{\alpha} = 0$$

On trouve aussi une généralisation des équations constitutives obtenus par Majdoub *et al.* dans [27] pour des matériaux diélectriques. Dans leur article, ces auteurs avaient utilisés le principe d'Hamilton introduit par Toupin & Mindlin (voir par exemple [1]) afin de prendre en compte le gradient de déformation et de polarisation. L'expression du tenseur des contraintes du premier et du deuxième ordre T_{ij} et T_{ijk} correspondait à :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} + d_{ijk} P_k + e_{ijkl} P_{k,l} \tag{188}$$

$$T_{ijk} = f_{ijkl} P_l \tag{189}$$

où \mathcal{S}_M donne le tenseur des déformations infinitésimale.

Ces équations constitutives correspondent au cas particulier suivant des équations (179) et (180):

$$T_{KL} = \tilde{T}_{KL} - A_{(KL)} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial E_{KL}} = c_{IJKL} E_{IJ} + {}^{32}c_{HIJKL} F_{HIJ} + h_{KLI} \mathcal{P}_I + {}^{22}f_{IJKL} \mathcal{P}_{IJ} + \alpha_{KL} (\theta - \theta_0) + \sum_{\alpha} {}^2\lambda_{KL}^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + {}^2T_{KL}^0 \quad (190)$$

$$T_{MLK} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial F_{KLM}} = {}^{33}c_{KLMNOP} F_{NOP} + {}^{31}f_{KLMP} \mathcal{P}_P + {}^{32}f_{KLMNO} \mathcal{P}_{NO} + {}^{32}c_{KLMNO} E_{NO} + {}^3\alpha_{KLM} (\theta - \theta_0) + \sum_{\alpha} {}^3\lambda_{KLM}^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} + {}^3T_{KLM}^0 \quad (191)$$

Pour une évolution isotherme et en l'absence de semi-conduction, on obtient les mêmes équations constitutives que Majdoub et al. [27], si on ne considère que des déformations suffisamment petites pour négliger les termes non-linéaires dans le passage entre configuration actuelle et configuration de référence.

7.3 Quelques cas spéciaux de lois de comportement dissipatives

Commençons par négliger les effets de chaleur en rapport avec les effets de conduction et de diffusion pour les différents types de charge. On a alors :

$$a_K^{\alpha} = b_K = G_K = Q_K = 0 \quad (171)$$

Dès lors, l'inégalité de dissipation (176) donne :

$$\sum_{\alpha} (\mathcal{J}_K^{\alpha} \mathcal{E}_K^{\alpha(\text{eff})} - \mu^{\alpha} R^{\alpha}) \geq 0 \quad (172)$$

Dans la description des processus irréversibles, on donne une relation entre les flux et les forces thermodynamiques apparaissant dans la production de l'entropie. On prend en compte aussi le principe de réciprocité de Onsager et l'axiome de causalité [18]. On obtient ainsi les équations constitutives de la dissipation :

$$\mathcal{E}_P^{\alpha(\text{eff})} = R_{PQ}^{\alpha} \mathcal{J}_Q^{\alpha}, \quad -R^{\alpha} = A^{\alpha} \mu^{\alpha} \quad (173)$$

où R_{PQ}^{α} et A^{α} dépendent des variables : $\zeta_R = \{c_{\lambda}^{\alpha}, \theta, E_{KL}, F_{KLM}, \mathcal{P}_K, \mathcal{N}_K, \mathcal{P}_{KL}, \mathcal{N}_{KL}\}$.

Prenant en compte (173), l'inégalité des dissipations (172) prend la forme suivante :

$$\sum_{\alpha} \left(\mathbf{J}_P^{\alpha} R_{PQ}^{\alpha} \mathbf{J}_Q^{\alpha} + A^{\alpha} (\mu^{\alpha})^2 \right) \geq 0 \quad (174)$$

Pour satisfaire l'inégalité précédente, les restrictions sont imposées sur le signe de A^{α} et sur les composantes du tenseur R_{PQ}^{α} .

Afin de mettre en évidence les effets apparaissant dans le volume, on décompose R_{PQ}^{α} en ses parties symétrique et antisymétrique :

$$R_{PQ}^{\alpha} = K_{PQ}^{\alpha} + B_{PQ}^{\alpha} \quad (175)$$

où on a posé :

$$K_{PQ}^{\alpha} = R_{(PQ)}^{\alpha} = K_{QP}^{\alpha} \quad B_{PQ}^{\alpha} = R_{[PQ]}^{\alpha} = -B_{QP}^{\alpha} \quad (176)$$

On peut alors réécrire l'équation (173)₁ :

$$\mathcal{E}_P^{\alpha(eff)} = K_{PQ}^{\alpha} \mathbf{J}_Q^{\alpha} + B_{PQ}^{\alpha} \mathbf{J}_Q^{\alpha} \quad (177)$$

On peut facilement remarquer que le second terme de l'équation (177) ne contribue pas à la production d'entropie. Ce terme constitue donc un exemple de ce que l'on nomme « effet caché ». Pour le comprendre, on va considérer le cas particulier suivant :

$$B_{PQ}^{\alpha} = \gamma^{\alpha} \varepsilon_{PQM} \mathcal{B}_M \quad \gamma^{\alpha} = \bar{\gamma}^{\alpha} \left(c_{\lambda}^{\alpha}, \theta, E_{KL}, F_{KLM}, \mathcal{P}_K, \mathcal{M}_K, \mathcal{P}_{KL}, \mathcal{M}_{KL} \right) \quad (178)$$

Cette hypothèse transforme l'équation (177) en :

$$\mathcal{E}^{\alpha(eff)} = K^{\alpha} \mathbf{J}^{\alpha} + \gamma^{\alpha} \mathbf{J}^{\alpha} \times \mathcal{B} \quad (179)$$

où l'on peut reconnaître l'effet Hall qui est bien un effet caché (ne contribuant pas à la création d'entropie) alors que les effets tels que l'élastorésistance, la magnétorésistance, etc... sont encore inclus dans l'équation (179).

8 Conclusion

Ce travail a permis de synthétiser les différents papiers [1][3][8][9][12][20][28][29] utilisant le principe des puissances virtuelles appliqué aux couplages thermo-électro-magnéto-mécaniques associés aux milieux semi-conducteurs déformables avec les gradients de déformation, de polarisation et d'aimantation.

Nous avons maintenant une théorie unifiée et valide pour des grandes transformations qui prend en compte le couplage entre la mécanique et les champs électromagnétiques dans le volume avec comme données les forces de volume et de surface ayant une origine électromagnétique, imposées par l'extérieur. Le champ des vitesses virtuelles a été construit et le principe des puissances virtuelles a été appliqué afin de trouver les équations d'équilibre gouvernant les milieux polarisables et magnétisables. Le couplage entre la déformation, l'électromagnétisme et la semi-conduction du milieu continu apparaît naturellement dans les tenseurs de contraintes, et les forces volumiques et surfaciques. La combinaison entre la méthode du principe des puissances virtuelles et le premier et second principe de la thermodynamique qui donnent la conservation de l'énergie et la contrainte de production de l'entropie nous a donné l'inégalité de Clausius-Duhem, très utile pour notre modélisation. Cette inégalité est la base sur laquelle nous avons pu construire les équations constitutives multiphysiques. Cela nous a permis de construire des équations constitutives pour des matériaux semi-conducteurs qui prennent en compte des effets usuels tel que la piézoélectricité ou la pyroélectricité. Mais nous avons aussi pu décrire de façon très générale (y compris pour des grandes déformations) des phénomènes plus exotiques comme la flexoélectricité ou le flexomagnétisme, où la dissipation est naturellement présente. De plus, nous avons fait tous ces développements en unités SI plutôt qu'en unités Lorentz-Heaviside souvent utilisées dans les travaux précédents [1][20][22][29] afin d'être plus proche de toutes les disciplines.

References

- [1] R. D. Mindlin, « Polarization gradient in elastic dielectrics », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 4, n° 6, p. 637–642, 1968.
- [2] A. K. Tagantsev, « Theory of flexoelectric effect in crystals », *Zhurnal Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 88, n° 6, p. 2108–22, 1985.
- [3] A. K. Tagantsev, « Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 34, n° 8, p. 5883–5889, oct. 1986.
- [4] K. B. Tolpygo, « Physical properties of the salt lattice constructed from deforming ions », *J Exp Theor PhysUSSR*, vol. 20, p. 497, 1950.
- [5] K. B. Tolpygo, « Physical properties of a rock salt lattice made up of deformable ions », *Ukr J Phys*, vol. 53, p. 93–102, 2008.
- [6] S. M. Kogan, « Piezoelectric effect during inhomogeneous deformation and acoustic scattering of carriers in crystals », *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 5, n° 10, p. 2069–2070, 1964.
- [7] R. B. Meyer, « Piezoelectric Effects in Liquid Crystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, n° 18, p. 918–921, mai 1969.
- [8] P. Zubko, G. Catalan, et A. K. Tagantsev, « Flexoelectric effect in solids », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 43, p. 387–421, 2013.
- [9] P. V. Yudin et A. K. Tagantsev, « Fundamentals of flexoelectricity in solids », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 43, p. 432001, nov. 2013.
- [10] P. Germain, « La méthode des puissances virtuelles en mécanique des milieux continus. Première partie : Théorie du second gradient », *J Mécanique*, vol. 12, n° 2, p. 236–274, Juin 1973.
- [11] P. Germain, « The Method of Virtual Power in Continuum Mechanics. Part 2: Microstructure », *SIAM J. Appl. Math.*, vol. 25, n° 3, p. 556–575, nov. 1973.
- [12] B. Collet et G. A. Maugin, « Sur l'électrodynamique des milieux continus avec interactions », *C. r. À Académie Sci.*, vol. t. 279, n° Série B, p. 379–382, nov. 1974.
- [13] B. Collet et G. A. Maugin, « Thermodynamique des milieux continus électromagnétiques avec interactions », *C. r. À Académie Sci.*, vol. t. 279, n° Série B, p. 439–442, nov. 1974.
- [14] G. A. Maugin, « A continuum theory of deformable ferrimagnetic bodies. I. Field equations », *J. Math. Phys.*, vol. 17, n° 9, p. 1727–1738, sept. 1976.
- [15] B. Collet, « Higher order surface couplings in elastic ferromagnets », *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 16, n° 6, p. 349–364, 1978.
- [16] G. Maugin, « The method of virtual power in continuum mechanics: application to coupled fields », *Acta Mech.*, vol. 35, n° 1, p. 1–70, 1980.

- [17] G. A. Maugin et J. Pouget, « Electroacoustic equations for one-domain ferroelectric bodies », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 68, n° 2, p. 575-587, août 1980.
- [18] N. Daher et G. A. Maugin, « Virtual power and thermodynamics for electromagnetic continua with interfaces », *J. Math. Phys.*, vol. 27, n° 12, p. 3022-3035, déc. 1986.
- [19] N. Daher et G. A. Maugin, « Deformable semiconductors with interfaces: Basic continuum equations », *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 25, n° 9, p. 1093-1129, 1987.
- [20] G. A. Maugin, *Continuum mechanics of electromagnetic solids*. North-Holland, 1988.
- [21] G. A. Maugin, « The principle of virtual power: from eliminating metaphysical forces to providing an efficient modelling tool », *Contin. Mech. Thermodyn.*, vol. 25, n° 2-4, p. 127-146, sept. 2011.
- [22] A. C. Eringen et G. A. Maugin, *Electrodynamics of Continua I: Foundations and Solid Media*. 1990.
- [23] A. Askar, P. C. Y. Lee, et A. S. Cakwak, « Lattice-Dynamics Approach to the Theory of Elastic Dielectrics with Polarization Gradient », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 8, oct. 1969.
- [24] B. Collet, « Sur une théorie des premier et second gradients des milieux continus électromagnétiques », Phd thesis, Pierre et Maire Curie, 1976.
- [25] P. S. Kiréev et S. Medvedev, *La physique des semiconducteurs*, Moscou : Éd. Mir, cop. 1975. 1975.
- [26] A. C. Eringen, *Mechanics of Continua*, 2nd edition. Huntington, N.Y.: Krieger Pub Co, 1980.
- [27] M. S. Majdoub, P. Sharma, et T. Cagin, « Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 12, p. 125424, 2008.
- [28] L. E. Cross, « Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 1, p. 53-63, janv. 2006.
- [29] G. A. Maugin et A. C. Eringen, « On the equations of the electrodynamics of deformable bodies of finite extent », *J. Mécanique*, vol. 16, p. 101-147, 1977.

Chapitre 3

*Détermination de la
configuration d'équilibre d'un
ensemble d'atomes polarisables
soumis à un champ électrique
extérieur*

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le modèle atomistique (codé en langage Fortran 9x) utilisé pour calculer les propriétés électromécaniques de structures carbonées comme le graphène, les nanotubes de carbone, les fullerènes... L'objectif de ce code est de simuler la déformation d'une structure, en réponse à un champ électrique extérieur, non nécessairement uniforme, que nous imposons, afin de mettre en évidence la flexoélectricité inverse. Dans cette étude numérique, nous ne prenons toutefois en compte que la déformation, le gradient de déformation et la polarisation, en négligeant la dilatation et le gradient de polarisation qui avait également été pris en compte au chapitre 2. Nous travaillons sur des nanotubes de carbone car, d'une part, ces matériaux ne sont pas piézoélectriques et d'autre part, la restriction à des nanotubes semi-conducteurs permet de simplifier le modèle.

Après avoir présenté brièvement les nanotubes de carbone et leur géométrie, nous expliquerons le déroulement d'une simulation atomistique en statique (i.e. à température nulle). Nous explicitons ensuite les différentes formes d'énergie potentielle que nous utilisons pour trouver l'équilibre du système. Un organigramme simplifié du code est présenté à la fin de ce chapitre.

2 Les nanotubes de carbone

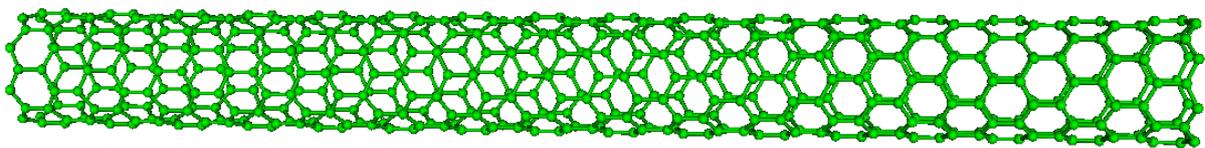


fig 15. Nanotube de carbone (10,0)

Les nanotubes de carbone identifiés et caractérisés par Ijima en 1991 [1] ont été et sont toujours l'objet de beaucoup d'études pour leurs caractéristiques mécanique, électrique et thermique exceptionnelles [2]. Nous nous contentons toutefois ici de rappeler uniquement les quelques notions sur leur géométrie qui sont utiles par la suite.

On peut représenter un nanotube comme l'enroulement d'une feuille de graphène [3] autour d'un certain axe. Soit \vec{C} le vecteur circonférence, identifié par deux entiers n et m , tels que $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, où (\vec{a}_1, \vec{a}_2) est la base d'une maille élémentaire de la feuille plane de graphène (cf. fig 16b).

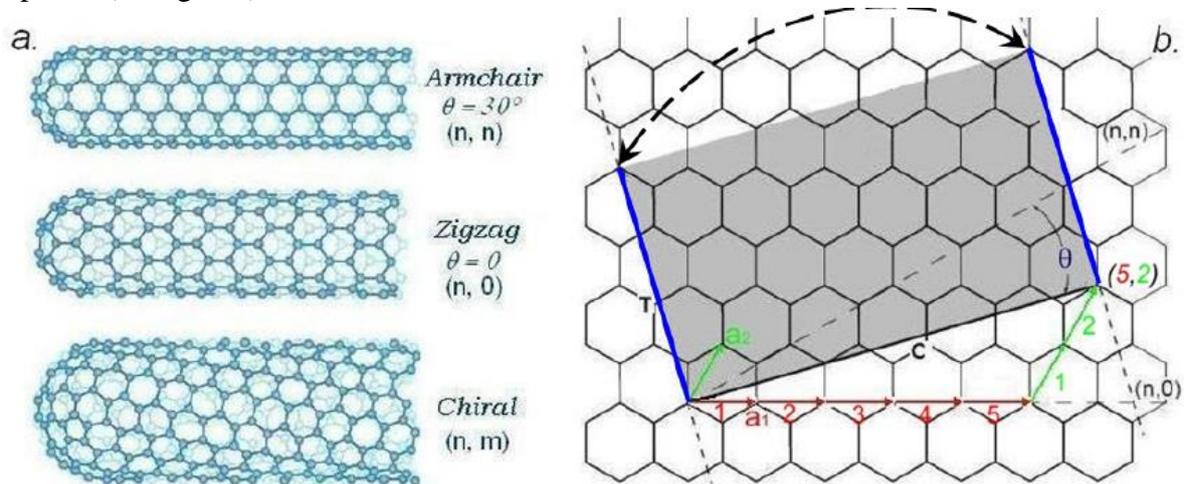


fig 16. a) représentation « boules-bâtons » des 3 types de nanotubes de carbone (n,m) .
 b) schéma illustrant l'origine des entiers n et m comme coordonnées du vecteur circonférence. [4]

Selon l'orientation de l'axe selon lequel on enroule le graphène par rapport aux liaisons carbone-carbone, on peut distinguer trois types de nanotubes (cf. fig 16a) : armchair (l'axe du tube est perpendiculaire à un tiers des liaisons carbone-carbone qui sont donc parallèles à la circonférence), zigzag (l'axe du nanotube est parallèle à des liaisons carbone-carbone) et chiral (aucune liaison parallèle ou perpendiculaire à l'axe du tube, celui-ci étant alors non superposable à son image dans un miroir contrairement aux nanotubes des deux premiers types). On peut démontrer (pour des valeurs de $n + m$ suffisamment grandes pour que l'hybridation sp^2 des atomes de carbone ne soit pas trop perturbée) que lorsque $n + m$ est un multiple de 3, alors le nanotube a un comportement métallique.

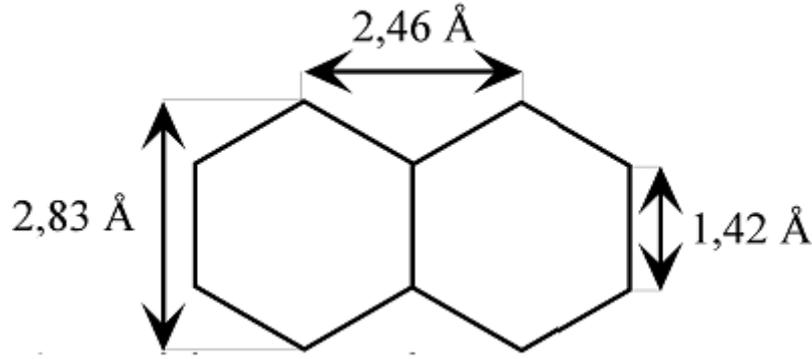


fig 17. Dimensions caractéristiques dans le modèle utilisé pour le graphène

De plus, n et m permettent également de calculer l'angle de chiralité θ , le périmètre du tube et son rayon :

$$\sin(\theta) = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \text{ et } \|\vec{C}\| = C = 2\pi R = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1)$$

avec $a = 2,46 \text{ \AA}$. On en déduit également que la surface moyenne occupée par un atome de carbone est $\|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2\|/2 = (2,46)^2 \times (\sqrt{3}/2)/2 \approx 2,62 \text{ \AA}^2$.

3 Principe des simulations de mécanique moléculaire classique

Pourvu que les vitesses restent petites devant la vitesse de la lumière et que le détail de la structure des atomes puisse être pris en compte de façon non quantique, la simulation de la dynamique d'un système à l'échelle atomique, sous l'action de forces extérieures, peut s'effectuer en utilisant la mécanique newtonienne avec des formes d'énergie potentielle plus ou moins empiriques et paramétrées, permettant de masquer les effets quantiques. Ces approximations peuvent se révéler judicieuses pour des systèmes contenant un grand nombre d'atomes car, d'une part, étudier un système comportant des dizaines d'atomes de façon complètement quantique prendrait déjà énormément de temps et, d'autre part, les masses des noyaux étant largement plus grandes que celles des électrons, on peut étudier le mouvement des noyaux qui se fait sur des échelles de temps beaucoup plus grandes que celui des électrons, en découplant ces deux mouvements (approximation de Born-Oppenheimer [5] (traduit en anglais par S.M Blinder)) en ne considérant que les effets moyens des électrons de manière plus ou moins empirique. En conséquence, cette approximation nous permet de

connaître les énergies d'interactions entre tous les atomes à partir de la position de leur noyau seulement. L'énergie potentielle d'interaction du système entier ne dépend donc que des positions des noyaux de chaque atome :

$$U = U(\vec{r}^1, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N) = U(\{\vec{r}^\alpha\}_{\alpha=1, \dots, N}) \quad (2)$$

En fait, on peut même démontrer (cf. [6]) que U peut s'exprimer par rapport aux seules distances entre les particules, grâce au fait que l'énergie interne du système doit être indépendante du repère utilisé pour projeter les vecteurs (critère d'objectivité, cf. chapitre 2) :

$$U = U(\vec{r}^1, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N) = U(\mathbf{Q}\vec{r}^1 + \vec{b}, \mathbf{Q}\vec{r}^2 + \vec{b}, \dots, \mathbf{Q}\vec{r}^N + \vec{b}) \quad (3)$$

où \mathbf{Q} est un tenseur rotation quelconque et \vec{b} un vecteur de translation. Ce résultat appelé en anglais « Cauchy's basic representation theorem » peut s'exprimer sous la forme :

$$U = \widehat{U}(\{r^{\alpha\beta}\}_{\alpha, \beta=1, \dots, N}) \text{ avec } r^{\alpha\beta} = \|\vec{r}^\beta - \vec{r}^\alpha\| \quad (4)$$

On peut retrouver la démonstration de cette expression dans le livre de Tadmor et Miller à la page 690 et 691 dans l'annexe A et A.1 du livre « Modeling Materials ».

3.1 Statique moléculaire

Afin de simuler le mouvement des atomes, chaque position de noyau (donc d'atome) doit vérifier la deuxième loi de Newton :

$$\forall \alpha, \frac{\partial^2 \vec{r}^\alpha}{\partial t^2} = \vec{a}^\alpha = \frac{\vec{F}^\alpha}{m^\alpha} \quad (5)$$

où $\vec{F}^\alpha, \vec{r}^\alpha, \vec{a}^\alpha, m^\alpha$ représentent respectivement la force exercée par les autres atomes sur l'atome α , la position de cet atome, son accélération et sa masse.

Pour connaître l'équilibre statique du système, on doit trouver les positions telles que :

$$\forall \alpha, \vec{F}^\alpha = \vec{0} \quad (6)$$

On rappelle de plus que $\forall \alpha, \vec{F}^\alpha = -\partial U / \partial \vec{r}^\alpha$. Pour trouver la configuration d'équilibre, il faut donc minimiser l'énergie potentielle U en tant que fonction de $3N$ variables scalaires (si on travaille en 3 dimensions) $\{\vec{r}^\alpha\}_{\alpha=1, \dots, N}$ où N est le nombre d'atomes.

Pour cela, on va utiliser l'algorithme suivant :

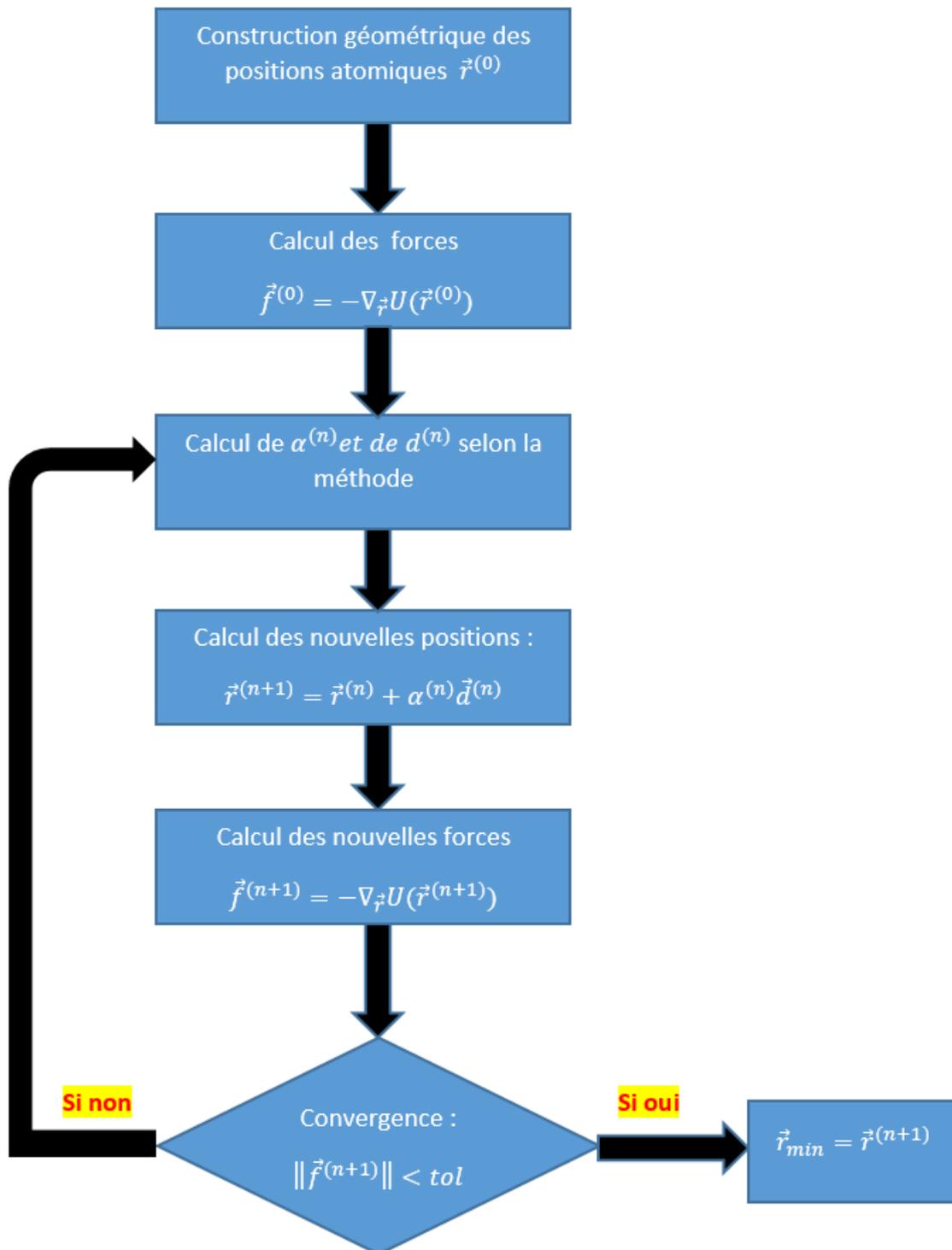


fig 18. Algorithme de minimisation de l'énergie potentielle des atomes

$d^{(n)}$ et $\alpha^{(n)}$ sont respectivement la direction de recherche du minimum et l'amplitude du déplacement dans cette direction. Elles peuvent être calculées à partir de différentes méthodes

telles que la méthode du gradient conjugué ou celle de la plus grande pente [7], ou bien encore une méthode plus récente appelée FIRE [8].

3.2 Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire (ou MD pour Molecular Dynamics) est une technique qui permet de simuler l'évolution temporelle d'un système, avec certaines contraintes sur des variables macroscopiques (température ou énergie totale constante, pression ou volume constant, potentiel chimique ou nombre de constituant constant, ...). Les atomes sont alors constamment en mouvement tout en respectant la deuxième loi de Newton qui la plupart du temps est intégrée par un algorithme appelé velocity-Verlet, modifié pour tenir compte des contraintes macroscopiques imposées (du type température et/ou pression imposée(s)). Lorsque le système est arrivé à un état d'équilibre dynamique, les grandeurs moyennées sur tous les atomes (macroscopiques) fluctuent autour de valeurs moyennes (temporelles) qui en supposant remplis les critères d'applicabilité d'une hypothèse appelée hypothèse ergodique représentent les moyennes de thermodynamique statistique sur tous les micro-états de l'ensemble statistique correspondant aux contraintes macroscopiques imposées et donc les grandeurs macroscopiques de la physique des milieux continus correspondantes [9].

4 Modélisation de l'énergie potentielle d'interaction entre atomes de carbone dans un système

4.1 Propriétés d'une « bonne » forme d'énergie potentielle

L'énergie d'interaction des N atomes de carbone de notre nanotube sera supposée ici ne dépendre que de la position de ses atomes (et pas, par exemple, de l'état de leurs électrons de valence). L'énergie potentielle est donc une fonctionnelle des positions des noyaux des atomes composant le système qui doit pouvoir modéliser approximativement les forces d'interactions non seulement entre noyaux, mais aussi entre électrons et noyaux et entre les électrons. Cette fonctionnelle doit respecter le mieux possible certains critères [10]:

1. Flexibilité : la forme fonctionnelle de l'énergie potentielle doit être suffisamment flexible pour qu'elle puisse s'adapter à des systèmes aussi différents que possible.
2. Précision : l'énergie doit pouvoir se corréler précisément avec les données existantes (expériences, calculs ab-initio).
3. Transférabilité : les valeurs des paramètres de l'énergie potentielle doivent pouvoir être utilisés pour beaucoup de systèmes différents et pas seulement ceux qui ont servi à les obtenir par lissage de données existantes.
4. Calcul rapide : le calcul de l'énergie et des forces associées doit se faire suffisamment rapidement pour que même pour le système le plus grand envisagé, les calculs répétés à chaque itération de l'algorithme de minimisation de l'énergie totale (en statique) ou à chaque pas de temps de l'algorithme d'intégration des équations de Newton (en dynamique) permettent de converger vers une situation d'équilibre, puis (en dynamique) de calculer les moyennes, écarts-types et fonction de corrélation avec une précision statistique suffisante. On peut ainsi calculer des milliards de fois cette fonction pour des variables d'entrée différentes.

4.2 Petit historique du développement de potentiels réactifs pour le carbone

Il est difficile de modéliser les liaisons entre atomes de carbone à cause de la complexité du phénomène d'hybridation des orbitales atomiques et des forces à longue portée associées aux attractions entre liaisons π . En 1985, Abell [11] utilisa une méthode développée par Anderson [12] s'intitulant « Chemical Pseudo-potential » (CP) et montra que le comportement universel des liaisons covalentes proposé par Rose et al. [13] peut s'écrire sous la forme d'un potentiel anharmonique de type Morse $V_{Morse}(d) = V_0 \left(\left[e^{-\alpha(d-d_0)} - 1 \right]^2 - 1 \right)$ où V_0 représente l'énergie de liaison, d_0 l'interdistance entre les deux atomes, à l'équilibre statique et α est relié à la courbure de l'énergie potentielle au voisinage du minimum donc aux propriétés élastiques (raideur de liaison $2V_0\alpha^2$). Abell proposa alors une expression ne comportant que des potentiels à 2 corps, donc qui ne dépendent plus que de leurs interdistances (distance entre les atomes) et non des orientations relatives des liaisons entre

atomes (ce qui n'empêche pas la force sur un atome donné de dépendre de ces orientations relatives, comme nous le verrons plus loin).

L'énergie d'interaction entre l'atome α et l'atome β s'écrit alors :

$$U^{\alpha\beta} = f_c(r^{\alpha\beta})[V^R(r^{\alpha\beta}) - b^{\alpha\beta}V^A(r^{\alpha\beta})] \quad (7)$$

où $V^R(r^{\alpha\beta})$ représente un potentiel répulsif à très courte portée (type exponentielle) tandis que $V^A(r^{\alpha\beta})$ représente le potentiel attractif dues aux liaisons chimiques (exponentielle un peu différente comme dans le potentiel de Morse) et $b^{\alpha\beta}$ traduit l'**ordre de la liaison** covalente (Bond Order) entre les atomes α et β . L'expression de ce dernier terme suppose que les ordres de liaisons covalentes entre atomes sont dépendants de la coordinence des atomes en question :

$$b^{\alpha\beta} \sim Z^{-\delta} \quad (8)$$

où Z est la coordinence et δ un nombre dépendant du système. $U = (\sum_{\alpha,\beta=1}^N U^{\alpha\beta})/2$ est donc une énergie de type « 2 corps ». $f_c(r^{\alpha\beta})$ est une fonction de coupure (variant entre 1 pour les plus proches voisins à la distance d'équilibre et 0 pour les atomes éloignés, de façon plus ou moins abrupte) permettant de ne considérer que les atomes qui sont assez proches pour pouvoir effectivement établir une liaison covalente. Conjugué avec $b^{\alpha\beta}$, cette fonction permet donc de décrire des liaisons qui pourront changer d'ordre, se rompre ou s'établir au fur et à mesure que les interdistances évoluent pendant la simulation. Ceci permet donc de rendre compte de la réactivité des atomes du système.

En 1987, à partir des travaux d'Abell [11], Tersoff construisit un potentiel décrivant des énergies de liaisons covalentes simple, double ou triple pouvant modéliser des liaisons entre atomes de silicium [14], [15], de germanium [16] ou de carbone [17] ainsi que des interactions avec des défauts [18]. Pour cela, il paramétra l'ordre $b^{\alpha\beta}$ des liaisons covalentes, non seulement en fonction des positions des atomes, mais aussi des angles entre les liaisons. L'énergie U est alors composée d'une énergie à « 2 corps » pour la répulsion et d'une énergie à « 3 corps » pour l'attraction.

En 1990, un potentiel appelé REBO (Reactive Empirical Bond-Order) sera paramétré par Brenner [19] à partir du potentiel de Tersoff, en rajoutant les interactions avec les atomes d'hydrogène ainsi que d'autres termes pour modéliser les structures ayant des radicaux libres et des liaisons conjuguées. Cette nouvelle forme d'énergie potentielle a permis la simulation de systèmes de l'ordre du million d'atomes [10] et a permis de simuler la dynamique de systèmes présentant des défauts ou des dislocations. Il a ainsi pu être utilisé de nombreuses fois avec succès pour étudier les propriétés mécaniques et thermiques de structures carbonées comme les nanotubes de carbone [20], les fullerènes [21], du carbone amorphe [17] ou du graphite [22]. Cependant, le potentiel REBO n'est pas approprié pour décrire n'importe quel système hydrocarboné. Les interactions dues aux dipôles induits et permanents ainsi que les termes de répulsion intermoléculaire ne sont pas pris en compte, alors qu'ils sont non négligeables pour beaucoup de systèmes hydrocarbonés, dont les liquides et les systèmes en couches comme le graphite, les oignons de fullerène ou les nanotubes de carbone à plusieurs couches. De même pour les matériaux présentant des liaisons covalentes fortes comme le diamant où les forces à plus longue portée deviennent importantes si on étudie les interfaces du système. De plus, il est impossible de modéliser des collisions entre atomes à cause de l'absence de termes divergents de répulsion lorsque les distances interatomiques sont proches de zéro [23].

À la fin des années 90, pour résoudre les problèmes liés au potentiel REBO, différents potentiels font leur apparition. On peut par exemple nommer le potentiel utilisé par Che et al. [24] pour la modélisation des liaisons non covalentes ou de Pettifor et al. [25], [26]. De leur côté, Brenner et al. ont paramétré une forme un peu plus complète d'énergie sous le nom de REBO2 en rajoutant un terme en $1/r$ pour l'exponentielle répulsive et un terme dépendant de l'angle dièdre pour les liaisons doubles. Une reparamétrisation des fonctions splines permet également d'améliorer l'accord des résultats pour des liaisons avec des radicaux libres ou pour des liaisons conjuguées avec les résultats de calculs ab-initio. Ceci a permis de mieux simuler la dynamique de nanotubes de carbone multi-parois [27] ou de

diamants [28], [29]. Brenner et al. expliquèrent en détails la paramétrisation de cette forme REBO2 dans un article publié en 2002 [30].

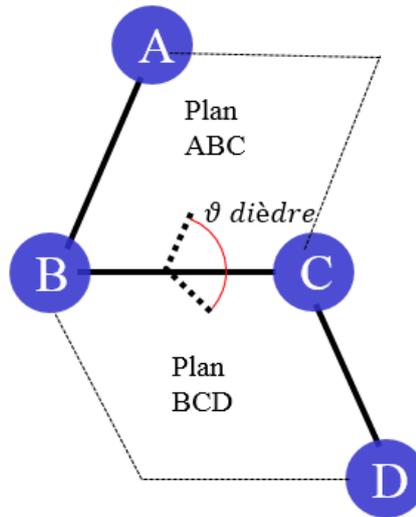


fig 19. Définition de l'angle dièdre utilisé lorsque BC est une liaison double

Pendant ce temps, Stuart et al. ont élaboré une nouvelle fonctionnelle d'énergie d'interaction appelée AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [31] afin de prendre en compte les effets de torsion de liaisons ainsi que les interactions de type van der Waals modélisées par un potentiel de type Lennard-Jones et des fonctions de lissage.

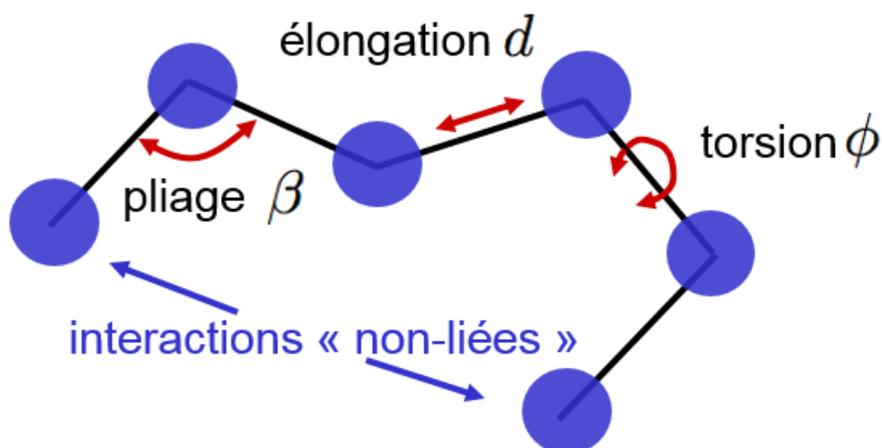


fig 20. Illustration des termes de torsion et de liaisons faibles rajoutés dans le potentiel AIREBO.

Cette énergie a été paramétrée pour inclure les interactions entre les atomes d'hydrogène, de carbone ou d'oxygène. Cette énergie a pu être utilisée dans les nanotubes de carbone (voir par exemple [32]). L'énergie AIREBO s'écrit finalement:

$$\begin{aligned}
U^{AIREBO} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N f_c(r^{\alpha\beta}) & \left[V^R(r^{\alpha\beta}) - b^{\alpha\beta} V^A(r^{\alpha\beta}) + V^{LJ}(r^{\alpha\beta}) \right. \\
& \left. + \sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq \alpha, \beta}}^N \sum_{\substack{\delta=1 \\ \delta \neq \alpha, \beta, \gamma}}^N V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{tor} \right] \quad (9)
\end{aligned}$$

où les deux premiers termes représentent l'énergie REBO2, le troisième terme représente le potentiel de Lennard-Jones pour décrire les interactions à longues distances et le quatrième terme représente l'énergie dépendant de la torsion. L'ordre de liaison $b^{\alpha\beta}$ encode l'environnement des atomes. Il ne s'agit pas d'une constante mais d'une fonction compliquée du type et de la position des plus proches voisins :

$$b^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (b^{\alpha\beta-\sigma\pi} + b^{\beta\alpha-\sigma\pi} + b^{\beta\alpha-RC} + b^{\beta\alpha-DH}) \quad (10)$$

où $b^{\alpha\beta-\sigma\pi}$ dépend de la coordination (nombre d'atomes voisins les plus proches) des atomes α et β , $b^{\beta\alpha-RC}$ est spécifique des structures ayant des radicaux libres et/ou des liaisons conjuguées et $b^{\beta\alpha-DH}$ dépend des angles dièdres si la liaison $\beta\alpha$ est une liaison double. Les paramétrisations de chaque terme sont données dans [31].

4.3 Les forces interatomiques

A partir de l'énergie potentielle d'interaction, on a vu qu'il est possible de calculer la force que va subir chaque atome. Il est aussi possible de définir une force interatomique $\vec{f}^{\alpha\beta}$ qui pourra être interprétée comme étant la force qu'exerce l'atome β sur l'atome α . Dans ce qui suit, nous allons préciser la façon de calculer la force interatomique à l'aide de dérivées de l'énergie potentielle de toutes les interactions entre les N atomes du système :

$$U^{int} = U^{int}(\vec{r}^1, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N) = U^{int}(\{\vec{r}^\alpha\}_{\alpha=1, \dots, N}) \quad (11)$$

La force interne sur un atome α (force due aux interactions avec tous les autres atomes du système) peut se calculer comme suit :

$$\vec{f}^{int, \alpha} = - \frac{\partial U^{int}(\vec{r}^1, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N)}{\partial \vec{r}^\alpha} \quad (12)$$

Comme nous l'avons rappelé dans le préambule du paragraphe 3, la contrainte d'objectivité pour la forme fonctionnelle de l'énergie potentielle permet de montrer que l'on peut écrire l'énergie comme fonction des seules interdistances entre les atomes :

$$U^{int} = \widehat{U}^{int} \left(\{r^{\alpha\beta}\}_{\alpha,\beta=1,\dots,N} \right) \quad (13)$$

On peut donc utiliser la règle de dérivation des fonctions composées pour pouvoir calculer $\vec{f}^{int,\alpha}$ en dérivant l'énergie par rapport aux distances entre chaque atome de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \vec{f}^{int,\alpha} &= - \frac{\partial U^{int}(\vec{r}^1, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N)}{\partial \vec{r}^\alpha} = - \sum_{\substack{\beta\gamma \\ \beta < \gamma}} \frac{\partial \widehat{U}^{int}(\{r^{\beta\gamma}\})}{\partial r^{\beta\gamma}} \frac{\partial r^{\beta\gamma}}{\partial \vec{r}^\alpha} \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\beta\gamma \\ \beta \neq \gamma}} \frac{\partial \widehat{U}^{int}(\{r^{\beta\gamma}\})}{\partial r^{\beta\gamma}} \frac{\partial r^{\beta\gamma}}{\partial \vec{r}^\alpha} \end{aligned} \quad (14)$$

Or

$$\begin{aligned} \frac{\partial r^{\beta\gamma}}{\partial \vec{r}^\alpha} &= \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \sqrt{\sum_{i=1}^3 (r_i^\gamma - r_i^\beta)^2}}{\partial r_j^\alpha} \vec{e}_j = \sum_{j=1}^3 \left[\frac{1}{2} \frac{2(r_j^\alpha - r_j^\beta)}{r^{\beta\alpha}} \delta_{\alpha\gamma} - \frac{1}{2} \frac{2(r_j^\gamma - r_j^\alpha)}{r^{\alpha\gamma}} \delta_{\alpha\beta} \right] \vec{e}_j \\ &= \frac{\vec{r}^{\beta\alpha}}{r^{\beta\alpha}} \delta_{\alpha\gamma} - \frac{\vec{r}^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (15)$$

On peut donc calculer $\vec{f}^{int,\alpha}$ en utilisant les forces interatomiques $\vec{f}^{\alpha\beta}$ que les autres atomes β exercent sur l'atome α :

$$\begin{aligned} \vec{f}^{int,\alpha} &= \sum_{\beta \neq \alpha} \vec{f}^{\alpha\beta} \\ \text{avec } \vec{f}^{\alpha\beta} &= \frac{\partial \widehat{U}^{int}(\{r^{\alpha\beta}\})}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\vec{r}^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \text{ et } \vec{r}^{\alpha\beta} = \vec{r}^\beta - \vec{r}^\alpha \end{aligned} \quad (16)$$

Remarquons que le fait que l'énergie potentielle ne dépende que des interdistances n'empêche pas que la force s'exerçant sur un atome donné dépende des orientations de ses différentes liaisons avec les autres atomes, à cause des termes en $\vec{r}^{\alpha\beta}$ dans la sommation.

4.4 Prise en compte des conditions aux limites mécaniques

Lors d'une simulation mécanique ou d'un essai mécanique, on doit toujours préciser les conditions dans laquelle l'expérience a été faite. Par exemple, lorsque l'on veut faire un essai de traction sur un matériau, on impose une force sur une partie du matériau et on bloque le déplacement d'une autre partie. En simulation atomistique, on doit pouvoir imposer une force voulue sur un ensemble d'atomes et bloquer le déplacement d'autres.

Lorsqu'on applique des forces (extérieures) sur un ensemble d'atomes C , l'énergie potentielle du système devient alors :

$$U^{tot} = U^{int} - \sum_{\alpha \in C} \underline{\vec{f}}^{\alpha} \cdot (\vec{r}^{\alpha} - \vec{R}^{\alpha}) \quad (17)$$

où $\underline{\vec{f}}^{\alpha}$ est une force donnée que l'on applique sur l'atome α , \vec{r}^{α} donne la position de l'atome α dans la configuration actuelle (déformée) et \vec{R}^{α} donne la position de ce même atome α dans la configuration initiale (non déformée).

En dérivant cette énergie potentielle par rapport à la position actuelle d'un atome β appartenant à C , on obtient la force totale que subit l'atome β :

$$\underline{\vec{f}}^{\beta} = - \frac{\partial U^{int}(\vec{r}^1, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N)}{\partial \vec{r}^{\beta}} + \underline{\vec{f}}^{\beta} \quad (18)$$

À l'équilibre $\underline{\vec{f}}^{\beta}$ est nulle. Nous avons donc un équilibre entre les forces internes au système et les forces externes imposées. Dans la simulation, on trouvera donc les forces à l'équilibre en ajoutant les forces $\underline{\vec{f}}^{\beta}$, imposées sur les atomes de C , aux forces intérieures calculées avec le potentiel AIREBO ($-\partial U^{int}/\partial \vec{r}^{\beta}$).

Remarquons que si dans la simulation, on impose $\vec{r}^{\alpha} = \vec{R}^{\alpha}$, c'est-à-dire que l'on contraint un atome à rester immobile (pour simuler un encastrement par exemple), cela revient à considérer que la force exercée par cet encastrement $\underline{\vec{f}}^{\alpha}$ compense exactement, à tout instant, la résultante des forces intérieures sur cet atome ($-\partial U^{int}/\partial \vec{r}^{\beta}$).

5 Effet d'un champ électrique extérieur sur une population d'entités polarisables

Nous allons maintenant présenter le modèle adopté pour décrire la polarisation d'un système semi-conducteur sous l'effet d'un champ extérieur, dans l'approximation où cette polarisation est due à des dipôles induits localisés sur chaque atome, décrit par sa polarisabilité dipolaire linéaire, ainsi qu'à des dipôles permanents créés par la courbure de la feuille de graphène pour former un nanotube de carbone (hybridation des liaisons qui n'est plus totalement sp^2) [33], [34]. Nous serons ensuite capables de simuler l'équilibre d'un système sous l'influence d'un champ électrique extérieur par minimisation des énergies d'interactions AIREBO et dipolaires.

5.1 Moments dipolaires électriques dans un nanotube de carbone

5.1.1 Dipôles induits, champ local et polarisabilité

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, un ensemble d'atomes se polarise : pour chaque atome, les forces $\vec{F} = q\vec{E}$ sur le noyau, d'une part, et sur les électrons, d'autre part, sont de sens opposés puisque leurs charges le sont. Les barycentres des charges positives et négatives ne sont donc plus confondus et un dipôle (induit) apparaît sur chaque atome. Dans l'approximation de la réponse linéaire, ce dipôle \vec{p}^β est lié linéairement au champ électrique s'exerçant sur l'atome β considéré, par un tenseur symétrique d'ordre 2 appelé tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}^\beta$:

$$\forall \beta = 1, \dots, N, \quad \vec{p}^\beta = \vec{\alpha}^\beta \vec{E}_{loc}(\vec{r}^\beta) \quad (19)$$

Notons que dans l'équation ci-dessus, le champ électrique, noté $\vec{E}_{loc}(\vec{r}^\beta)$, s'exerçant sur l'atome β est classiquement appelé champ local, mais qu'il ne s'agit pas du même champ local que celui introduit au chapitre 2. Il s'agit ici du champ électrique local défini dans un milieu où les charges électriques sont discrétisées. Ce champ est responsable de la force qui s'exercerait sur une charge fictive de test positionnée en \vec{r}^β , en l'absence de l'atome β . D'un

autre côté, le champ électrique macroscopique introduit au chapitre 2, est défini dans un milieu où l'on considère une densité de charge électrique continue.

5.1.2 Dipôles permanents dans une structure carbonée

Dans un nanotube de carbone, la courbure de la feuille de graphène cause un changement d'hybridation des orbitales des électrons de valence des atomes de carbone. Cet effet a été étudié par Yakobson et ses collaborateurs. Ainsi en 2002, Dumitrika et al. [33] ont montré par des calculs ab-initio que ce changement d'hybridation crée un dipôle permanent sur chaque atome de carbone, fonction de l'angle $\Theta_{\sigma\pi}$ entre les liaisons σ et π . Ceci fut ensuite repris dans le contexte de l'étude de la flexoélectricité de cônes de carbone mono-feuillets par Kvashnin et al. [34]. D'après ces auteurs, le dipôle permanent créé par la courbure locale de la feuille de graphène peut être calculé par :

$$\forall \alpha = 1, \dots, N, \quad \vec{\mu}^\alpha = \vec{\mu}(\theta_p^\alpha, \vec{n}^\alpha) = f_\theta \theta_p^\alpha \vec{n}^\alpha \quad (20)$$

où $\theta_p^\alpha = \Theta_{\sigma\pi} - \pi/2$ correspond à l'angle pyramidal entre l'atome α et le plan π formé par ses 3 plus proches voisins (cf. Définition de l'angle pyramidal entre l'atome α et les 3 atomes formant le plan π . fig 21), \vec{n}^α correspond au vecteur unitaire perpendiculaire au plan π et dirigé vers l'atome α et $f_\theta = 2,34$ D/rad est une constante calculée par lissage linéaire des valeurs calculées de $\vec{\mu}^\alpha$ en fonction de θ_p^α pour des nanotubes d'indices variés, par Kvashnin et al. [34]. Compte tenu du fait qu'un debye est environ égal à $3,33564 \times 10^{-30}$ C·m ou $0,333564/1,602177 \approx 0,208$ e Å, on a aussi $f_\theta = 0,487$ e Å/rad

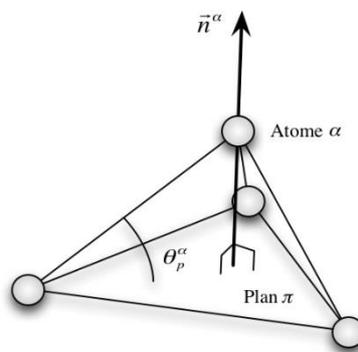


fig 21. Définition de l'angle pyramidal entre l'atome α et les 3 atomes formant le plan π .

Pour un atome donné d'un nanotube de carbone non déformé, on peut évaluer θ_p^α facilement à partir de l'équation (cf. [34]): $\sin(\theta_p^\alpha) \approx d/4R$ où $d = 1,42 \text{ \AA}$ est la distance entre l'atome α et ses trois plus proches voisins et R est le rayon du nanotube. Notons que pour un fullerène, il y a deux courbures perpendiculaires et donc Kvashnin et al. recommandent de prendre $\sin(\theta_p^\alpha) \approx d/2R$. De cette façon, on a de manière générale :

$$\forall \alpha = 1, \dots, N, \quad \theta_p^\alpha \approx \sin(\theta_p^\alpha) \approx \frac{d}{4} \times C \quad (21)$$

où la courbure totale C est égale à $1/R$ pour un nanotube et $2/R$ pour un fullerène. Ceci permet à Kvashnin et al. de définir un coefficient de flexoélectricité local pour des structures symétriques par :

$$\forall \alpha = 1, \dots, N, \quad \vec{\mu}^\alpha = f_\theta \frac{d}{4} \times C \vec{n}^\alpha = F \times C \vec{n}^\alpha \quad (22)$$

On obtient $F = 0,831 \text{ D}\cdot\text{\AA}$ pour 0,82 dans l'article de Dumitruca et al., soit encore = 0,173 e $\text{\AA}^2/\text{atome}$ en bon accord avec les résultats compris entre 0,157 e $\text{\AA}^2/\text{atome}$ et 0,187 e $\text{\AA}^2/\text{atome}$, selon la structure, obtenus par Kalinin et Meunier [35], avec des calculs DFT. Pour en déduire une estimation d'un coefficient de flexoélectricité macroscopique, il faudrait passer du moment dipolaire à la polarisation et donc diviser par le volume d'un atome dans la feuille de graphène, ce qui pose le problème de son épaisseur ! Si, pour calculer un ordre de grandeur, on prend comme épaisseur 0,8 \AA comme Kalinin et Meunier qui citent Huang et al.[36], il vient :

$$F/V \approx 0,831 \times (1/3) \times 10^{-29} \times 10^{-10} / (2,62 \times 0,8 \times 10^{-30}) \approx 1,3 \times 10^{-10} \text{ C m.}$$

Pour des nanotubes fléchis, nous avons pour notre part calculé θ_p^α à l'aide de la formule suivante⁴ :

$$\forall \alpha = 1, \dots, N, \quad \theta_p^\alpha = \theta_{\sigma\pi} - \pi/2 \approx \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \cos^{-1} \left(\vec{n}^\alpha \cdot \left(\frac{\vec{r}^{\alpha_i} - \vec{r}^\alpha}{\|\vec{r}^{\alpha_i} - \vec{r}^\alpha\|} \right) \right) - \frac{\pi}{2} \right| \quad (23)$$

où \vec{r}^{α_i} représente la position du $i^{\text{ième}}$ voisin de l'atome α .

⁴ (voir fig 21), $\|\vec{r}^{\alpha_i} - \vec{r}^\alpha\|$ donne la distance entre deux atomes de la pyramide, et $\vec{n}^\alpha \cdot \vec{r}^{\alpha_i} - \vec{r}^\alpha$ donne la hauteur de la pyramide on obtient donc facilement l'expression de l'angle θ_p^α en faisant une moyenne sur les 3 atomes constituant la base de la pyramide

Notons que pour un nanotube non-déformé, tous ces moments dipolaires se compensent à cause de la symétrie cylindrique.

5.2 Définition et expressions des propagateurs de champ

5.2.1 Introduction : potentiel et champ électrostatique créés par des dipôles ponctuels

Dans cette section, nous allons introduire une quantité tensorielle appelée propagateur dipolaire du champ électrique en calculant le champ électrique \vec{E} en tout point d'un matériau modélisé par N dipôles électriques ponctuels $\{\vec{p}^\alpha\}$, soumis à un champ électrique $\vec{E}_0(\vec{r})$ dérivant d'un potentiel électrique $V_0(\vec{r})$ créé par des sources de champ extérieures au matériau considéré et supposées complètement indépendantes des dipôles du matériau. Pour cela, nous allons résoudre l'équation de Poisson ($\Delta V = -\rho/\epsilon_0$) en décomposant la densité de charges $\rho(\vec{r})$ associée au système complet en une densité de charges⁵ $\rho_{mat}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \vec{p}^\alpha \cdot (-\vec{\nabla}\delta(\vec{r} - \vec{r}^\alpha))$, associée aux dipôles du matériau, plus une densité de charges $\rho_{ext}(\vec{r})$ comprenant toutes les sources de V_0 . En notant $V(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + V_1(\vec{r})$, (avec $\Delta V_0(\vec{r}) = -\rho_{ext}(\vec{r})/\epsilon_0$), on cherche donc un potentiel V_1 solution de :

$$\Delta V_1(\vec{r}) = \frac{\sum_{\alpha=1}^N \vec{p}^\alpha \cdot \vec{\nabla}\delta(\vec{r} - \vec{r}^\alpha)}{\epsilon_0} \quad (24)$$

avec des conditions aux limites correspondant au vide pour V_1 (condition de radiation de Sommerfeld), ce qui correspond à des conditions aux limites pour V telles que V soit continu et égal à V_0 à la limite d'une distance infinie du matériau (qui est par hypothèse, de taille finie). La solution de ce problème peut être écrite sous la forme :

⁵ Pour un dipôle centré en \vec{r}^α :

$$\begin{aligned} \rho_{mat}(\vec{r}) &= \lim_{\vec{h} \rightarrow \vec{0}} \left(q\delta(\vec{r} - (\vec{r}^\alpha + \vec{h}/2)) - q\delta(\vec{r} - (\vec{r}^\alpha - \vec{h}/2)) \right) = \lim_{\vec{h} \rightarrow \vec{0}} \left(-q\vec{h} \cdot \vec{\nabla}\delta(\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \right) \\ &= -\vec{p}^\alpha \cdot \vec{\nabla}\delta(\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \end{aligned}$$

Le signe '−' peut encore se comprendre en se rappelant qu'au sens des distributions : $\langle \delta' | \varphi \rangle = -\langle \delta | \varphi' \rangle$

$$\begin{aligned}
V_1(\vec{r}) &= \iiint G_0(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\sum_{\alpha=1}^N \vec{p}^\alpha \cdot \vec{\nabla}' \delta(\vec{r}' - \vec{r}^\alpha)}{\varepsilon_0} d\vec{r}' \\
&= \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}^\alpha}{\varepsilon_0} \iiint G_0(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla}' \delta(\vec{r}' - \vec{r}^\alpha) d\vec{r}'
\end{aligned} \tag{25}$$

où G_0 est la distribution de Green associée à l'opérateur laplacien (i.e. $\Delta_{\vec{r}} G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}')$) et à des conditions aux limites nulles à l'infini en tant que fonction de \vec{r} , soit :

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi \|\vec{r} - \vec{r}'\|} \tag{26}$$

Une intégration par partie de l'intégrale (25) donne alors (compte tenu de fait que le terme intégré est nul puisque $\delta(\vec{r}' - \vec{r}^\alpha)$ est toujours nul quand $\vec{r}' \rightarrow \infty$, vu que les \vec{r}^α sont à distance finie) :

$$V_1(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}^\alpha}{\varepsilon_0} \vec{\nabla}' G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \right) \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}^\alpha}{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|^3} \right) \cdot \vec{p}^\alpha \tag{27}$$

la dernière égalité provient du fait que $\vec{\nabla}'(1/\|\vec{r} - \vec{r}'\|) = (\vec{r} - \vec{r}')/\|\vec{r} - \vec{r}'\|^3 = -\vec{\nabla}(1/\|\vec{r} - \vec{r}'\|)$

Remarquons que l'on retrouve l'expression classique du potentiel créé par un dipôle en ne prenant qu'un seul dipôle centré en $\vec{r}^1 = \vec{0}$!

Finalement :

$$V(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + \sum_{\alpha=1}^N \bar{T}_0^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) \vec{p}^\alpha \tag{28}$$

où

$$\bar{T}_0^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{\vec{r} - \vec{r}^\alpha}{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|^3} \tag{29}$$

La quantité $\bar{T}_0^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha)$ est alors appelée propagateur électrique d'ordre 1 du vide. Il permet de calculer le potentiel créé par un dipôle (ou le champ créé par une charge) en tout point de l'espace sauf en $\vec{r} = \vec{r}^\alpha$ où une autre méthode est utilisé (voir le paragraphe 5.2.2).

Par dérivation de l'équation (28) :

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \sum_{\alpha=1}^N \left[(-\vec{\nabla}) \otimes \bar{T}_0^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) \right] \vec{p}^\alpha \tag{30}$$

ce qui permet de calculer le potentiel et le champ en tout point *dès lors que les valeurs des dipôles sont connues.*

La quantité

$$\begin{aligned}\bar{T}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') &= (-\vec{\nabla}) \otimes \bar{T}_0^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= (1/4\pi\epsilon_0) [3(\vec{r} - \vec{r}') \otimes (\vec{r} - \vec{r}') - \|\vec{r} - \vec{r}'\|^2 \bar{1}] / \|\vec{r} - \vec{r}'\|^5\end{aligned}\quad (31)$$

est alors appelée propagateur électrique d'ordre 2 (ou, ici, dipolaire) du vide.

Plus généralement, on peut définir les propagateurs électriques d'ordre $n + m$ du vide, par (voir le livre de A. Stone, p. 16, [37] avec toutefois une différence de signe pour les propagateurs d'ordre impair) :

$$T_0^{(m+n)}(\vec{r}, \vec{r}') = \left(\frac{-1}{\epsilon_0}\right) \underbrace{(-\vec{\nabla}) \otimes \dots \otimes (-\vec{\nabla})}_{m \text{ fois}} \otimes \underbrace{\vec{\nabla}' \otimes \dots \otimes \vec{\nabla}'}_{n \text{ fois}} G_0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (32)$$

Un propagateur électrique est ainsi une quantité tensorielle permettant de calculer le potentiel électrique en \vec{r} , ou l'un de ses gradients successifs d'ordre m , dû à un multipôle électrique d'ordre n , situé en \vec{r}' .

Notons également qu'il est possible de définir des propagateurs électriques $T^{(m,n)}(\vec{r}, \vec{r}')$ pour des situations plus compliquées que le vide, grâce à deux remplacements. D'une part, la distribution de Green de l'équation de Poisson correspondant aux conditions aux limites du vide est remplacée par une autre fonction de Green de cette même équation avec les conditions aux limites appropriées pour prendre en compte les surfaces et interfaces du matériau considéré comme un milieu continu abritant des dipôles ponctuels différents de ses entités propres. D'autre part, $(-1/\epsilon_0)$ serait remplacé par $(-\bar{\epsilon}_r)^{-1}/\epsilon_0$, avec $\bar{\epsilon}_r$ le tenseur de permittivité relative de ce matériau. Notons pour finir que, par exemple, lorsque le matériau est borné par une surface plane, le calcul du potentiel électrique et de ses gradients en un point situé en dehors du matériau, créé par un multipôle également en dehors du matériau sera tel que $T^{(m,n)}(\vec{r}, \vec{r}') \neq T^{(n,m)}(\vec{r}, \vec{r}')$ contrairement à ce qu'il se passe dans le vide et que l'on ne peut donc plus définir alors de propagateur $T^{(m+n)}(\vec{r}, \vec{r}')$ qui peut s'appliquer, dans le vide, à des multipôles d'ordre compris entre 0 et $m + n$.

5.2.2 Régularisation des propagateurs

L'approche consistant à modéliser la matière par un ensemble de dipôles ponctuels localisés aux positions des noyaux des atomes pose toutefois quelques problèmes. Ainsi, si l'on veut calculer le champ à proximité immédiate des atomes ou à l'intérieur des nuages électroniques, l'atome ne peut plus être considéré comme un dipôle ponctuel puisque $\vec{r}^\alpha \approx \vec{r}^\beta$. Nous ne sommes donc plus dans des conditions pour lesquelles la distance entre le point où l'on calcule le champ et le centre du dipôle est très grande devant les dimensions caractéristiques de la distribution de charges modélisées par le dipôle. Pour pallier à ce problème, nous faisons l'hypothèse que les multipôles équivalents à la distribution de charges réelles ne sont pas ponctuels mais proviennent d'une distribution continue de charges à symétrie sphérique, avec une distribution radiale gaussienne normalisée à 1 [38]:

$$g_\alpha(\vec{r}) = \exp[-((\vec{r} - \vec{r}^\alpha)/R^\alpha)^2]/\pi^{3/2}(R^\alpha)^3 \quad (33)$$

5.2.2.1 Régularisation par convolution avec une gaussienne

Dans cette approximation, le champ électrique créé par un dipôle qui n'est plus ponctuel mais gaussien se calcule alors par :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \int \bar{T}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') \vec{p}^\alpha d\vec{r}' = \vec{E}_0(\vec{r}) + \left[\int \bar{T}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \vec{p}^\alpha \quad (34)$$

Ceci est en fait équivalent à utiliser un propagateur régularisé (au sens où, comme on le verra plus tard, il ne diverge plus quand $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$), défini par :

$$\widehat{(\bar{T})}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \int \bar{T}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (35)$$

Plutôt que d'essayer de calculer cette intégrale directement, il peut être plus intéressant de passer par le propagateur régularisé d'ordre 0. En effet

$$\bar{T}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = (-\vec{\nabla}) \otimes (-\vec{\nabla}) T_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (36)$$

avec $T_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}') = 1/(4\pi\epsilon_0\|\vec{r} - \vec{r}'\|)$. En supposant que l'on peut intervertir intégrale sur \vec{r}' et dérivation par rapport à \vec{r} (ce qui n'est pas forcément évident à cause de la divergence de la quantité à intégrer quand $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$), on en déduit que :

$$\begin{aligned} \widehat{\widehat{T}}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') &= \int (-\vec{v}) \otimes (-\vec{v}) T_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= (-\vec{v}) \otimes (-\vec{v}) \int T_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \quad (37)$$

Or $\int T_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}'$ est calculable relativement aisément avec un logiciel de calcul symbolique (ou en utilisant la représentation de Fourier de $1/r$) et on trouve que :

$$\widehat{T}_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) = \int T_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}') g_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|} \operatorname{erf}\left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha}\right) \quad (38)$$

Comme $\lim_{x \rightarrow \infty} \operatorname{erf}(x) = 1$, on note que l'on retrouve bien le propagateur standard du vide lorsque $a \rightarrow 0$. De plus, on vérifie que le propagateur converge en $\vec{r} = \vec{r}'$:

$$\lim_{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\| \rightarrow 0} \widehat{T}_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{1}{R^\alpha} \quad (39)$$

ce qui illustre les propriétés de régularisation de la convolution d'un propagateur avec une gaussienne.

Si on en revient au calcul de $\widehat{\widehat{T}}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha)$, il vient :

$$\begin{aligned} \widehat{\widehat{T}}_0^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) &= (-\vec{v}) \otimes (-\vec{v}) \widehat{T}_0^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}^\alpha) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|^5} \\ &\quad \times \left[\begin{aligned} &[3(\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \otimes (\vec{r} - \vec{r}^\alpha) - \|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|^2 \mathbb{1}] \operatorname{erf}\left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha}\right) \\ &+ \left[(\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \otimes (\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \left(\frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha} \right) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha} \right)^3 \right) \right] \exp\left(-\left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha}\right)^2\right) \\ &+ \mathbb{1} \left[\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|^2 \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha} \right) \right) \right] \exp\left(-\left(\frac{\|\vec{r} - \vec{r}^\alpha\|}{R^\alpha}\right)^2\right) \end{aligned} \right] \end{aligned} \quad (40)$$

5.2.2.2 Régularisation par convolution avec deux gaussiennes

Dans le développement ci-dessus, on cherchait à calculer le champ créé par un dipôle provenant d'une distribution de charges à symétrie sphérique avec une distribution radiale gaussienne, en un point de l'espace où l'on ne mettrait qu'une charge fictive de test.

Cherchons maintenant quelle serait l'énergie d'interaction entre deux distributions de charges à symétrie sphérique et à distribution radiale gaussienne. Pour cela, on démontre qu'il nous faut faire la convolution du propagateur standard du vide non plus avec une mais deux fonctions gaussiennes, et que l'on peut simplifier cela en définissant un propagateur régularisé similaire au $\hat{T}_0^{(0)}$ de la section précédente :

$$U_{q-q}^{\alpha\beta} = \int \int T_0^{(0)}(\vec{r}', \vec{r}'') q^\alpha g_\alpha(\vec{r}') q^\beta g_\beta(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' \equiv q^\alpha \tilde{T}_0^{(0)}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) q^\beta \quad (41)$$

et que :

$$\tilde{T}_0^{(0)}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r}^\alpha - \vec{r}^\beta\|} \operatorname{erf}\left(\frac{\|\vec{r}^\alpha - \vec{r}^\beta\|}{a_{q-q}^{\alpha\beta}}\right) \quad (42)$$

avec :

$$a_{q-q}^{\alpha\beta} = \sqrt{(R_q^\alpha)^2 + (R_q^\beta)^2} \quad (43)$$

Notons que ce propagateur est symétrique par rapport à l'échange de α et β :

$$\tilde{T}_0^{(0)}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) = \tilde{T}_0^{(0)}(\|\vec{r}^\alpha - \vec{r}^\beta\|) = \tilde{T}_0^{(0)}(\|\vec{r}^\beta - \vec{r}^\alpha\|) = \tilde{T}_0^{(0)}(\vec{r}^\beta, \vec{r}^\alpha) \quad (44)$$

comme il se doit pour que l'énergie d'interaction entre α et β soit la même que celle entre β et α .

Pour le propagateur d'ordre 2, utilisé pour calculer l'énergie d'interaction entre deux dipôles « gaussiens », on définit un propagateur régularisé $(\tilde{\tilde{T}})_0^{(2)}$ de même forme que $(\hat{\tilde{T}})_0^{(2)}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)$, sauf que le paramètre de régularisation est maintenant $a_{p-p}^{\alpha\beta} = \sqrt{(R_p^\alpha)^2 + (R_p^\beta)^2}$ et non plus R^α .

5.3 Contribution dipolaire électrique à l'énergie du système

5.3.1 Expression générale

Considérons une structure carbonée semi-conductrice (donc sans charge libre) dont la réponse à un champ extérieur est calculée dans l'approximation dipolaire électrique, avec des dipôles permanents $\vec{\mu}$ et/ou induits \vec{p} . L'expression de l'énergie due à l'interaction avec le

champ extérieur et à la polarisation de la structure est donnée dans Thole [38] et Mayer [39]. Elle s'exprime sous forme d'une fonction des variables, $\vec{r}^\delta, \vec{p}^\delta, \vec{\mu}^\delta$ et $\vec{E}_0(\vec{r}^\delta)$, où δ prend toutes les valeurs entières comprises entre 1 et N :

$$U_{dip}^{ind} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \vec{p}^\alpha (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1} \vec{p}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\vec{p}^\alpha + \vec{\mu}^\alpha) \cdot \vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) - \sum_{\alpha=1}^N (\vec{p}^\alpha + \vec{\mu}^\alpha) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \vec{\mu}^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \quad (45)$$

avec

$$\vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) = \left[\left(\vec{T} \right)_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \right] (\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta) \quad (46)$$

le champ créé en \vec{r}^α par les dipôles induits et permanents situés en \vec{r}^β et $\vec{r}^{\beta\alpha} = \vec{r}^\alpha - \vec{r}^\beta$.

Le premier terme de l'équation (45) correspond à l'énergie nécessaire pour polariser les atomes (création des \vec{p}^α ou « self-energy »). Le deuxième terme correspond à l'énergie d'interaction entre les dipôles et le troisième à l'interaction des dipôles avec le champ extérieur.

(Les abréviations « dip » et « ind » dans l'énergie U_{dip}^{ind} correspondent respectivement à « dipôle » et à « induit »).

Notons que les dipôles permanents $\vec{\mu}^\alpha$ considérés ici sont dus à la courbure de la feuille de graphène par rapport à la situation où le nanotube est déformé. Puisque l'influence des ($\vec{\mu}^\alpha$) est supposée être déjà prise en compte de façon phénoménologique dans le potentiel AIREBO, on déduit les interactions entre les dipôles permanents dans le dernier terme.

5.3.2 Conditions d'équilibre électrique du système

À partir de cette énergie, on peut trouver les valeurs auto-cohérentes des dipôles induits puisqu'elles doivent minimiser U_{dip}^{ind} à l'équilibre électrique. En utilisant les équations

(45) et (46), ainsi que l'invariance par échange des indices d'atomes (et de coordonnées) du propagateur régularisé $(\widetilde{\overline{T}})_0^{(2)}$, il vient :

$$\begin{aligned} \forall \delta = 1, \dots, N, \quad \vec{0} &= \left(\frac{\partial U_{dip}^{ind}}{\partial \vec{p}^\delta} \right)_{eq} \\ &= (\overline{\alpha}^\delta)^{-1} \vec{p}^\delta - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \delta}}^N \left[(\widetilde{\overline{T}})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\delta}) \right] (\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta) - \vec{E}_0(\vec{r}^\delta) \end{aligned} \quad (47)$$

Les valeurs de dipôles induits à l'équilibre électrique doivent donc vérifier les équations (auto-cohérentes) suivantes :

$$\forall \delta = 1, \dots, N, \quad (\overline{\alpha}^\delta)^{-1} (\vec{p}^\delta)_{eq} = \vec{E}_0(\vec{r}^\delta) + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \delta}}^N \left[(\widetilde{\overline{T}})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\delta}) \right] ((\vec{p}^\beta)_{eq} + \vec{\mu}^\beta) \quad (48)$$

Le champ local $\vec{E}_{loc}(\vec{r}^\delta) = (\overline{\alpha}^\delta)^{-1} (\vec{p}^\delta)_{eq}$ est donc la somme du champ imposé par l'extérieur du système et des champs créés par les autres dipôles du système.

5.3.3 Définition du système linéaire matriciel à résoudre

Il est en fait possible de calculer tous les dipôles induits à l'équilibre ensemble, en ré exprimant les équations ci-dessus sous forme d'un système de N équations linéaires entre vecteurs que l'on met ensuite sous forme matricielle. En effet, les équations (45) peuvent se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \forall \delta = 1, \dots, N, \quad \sum_{\beta=1}^N \left[(\overline{\alpha}^\delta)^{-1} \delta_{\delta\beta} - \left[(\widetilde{\overline{T}})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\delta}) (1 - \delta_{\delta\beta}) \right] \right] (\vec{p}^\beta)_{eq} \\ = \vec{E}_0(\vec{r}^\delta) + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \delta}}^N \left[(\widetilde{\overline{T}})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\delta}) \right] \vec{\mu}^\beta \end{aligned} \quad (49)$$

Ceci peut donc se mettre sous la forme $\hat{A}\hat{X} = \hat{Y}$, avec \hat{A} une matrice symétrique à $3N$ lignes et $3N$ colonnes, définie par blocs (3×3) et \hat{X} et \hat{Y} des vecteurs à $3N$ lignes et 1 colonne :

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} (\bar{\alpha}^1)^{-1} & -(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{12}) & \dots & -(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{1N}) \\ -(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{21}) & (\bar{\alpha}^2)^{-1} & \dots & -(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{2N}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{N1}) & -(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{N2}) & \dots & (\bar{\alpha}^N)^{-1} \end{pmatrix} \quad (50)$$

$$\hat{X} = {}^T((\vec{p}^1)_{eq} \ (\vec{p}^2)_{eq} \ \dots \ (\vec{p}^N)_{eq}) \quad (51)$$

et

$$\hat{Y} = \begin{pmatrix} \vec{E}_0(\vec{r}^1) + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq 1}}^N [(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta 1})] \vec{\mu}^\beta \\ \vec{E}_0(\vec{r}^2) + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq 2}}^N [(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta 2})] \vec{\mu}^\beta \\ \vdots \\ \vec{E}_0(\vec{r}^N) + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq N}}^N [(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta N})] \vec{\mu}^\beta \end{pmatrix} \quad (52)$$

Notons également que l'on peut aussi exprimer (46) sous la forme :

$$\begin{aligned} \forall \delta = 1, \dots, N, \quad & \sum_{\beta=1}^N \left[(\bar{\alpha}^\delta)^{-1} \delta_{\delta\beta} - [(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\delta})(1 - \delta_{\delta\beta})] \right] ((\vec{p}^\beta)_{eq} + \vec{\mu}^\beta) \\ & = \vec{E}_0(\vec{r}^\delta) + (\bar{\alpha}^\delta)^{-1} \vec{\mu}^\delta \end{aligned} \quad (53)$$

et donc que l'on peut calculer les $((\vec{p}^\beta)_{eq} + \vec{\mu}^\beta)$, puis les $(\vec{p}^\beta)_{eq}$, avec une équation matricielle du même type ($\hat{A}\hat{X}' = \hat{Y}'$) avec la même matrice, mais un second membre plus simple à calculer.

5.3.4 Expressions simplifiée de l'énergie induite à l'équilibre électrique

Compte tenu des équations d'équilibre (47), l'expression de l'énergie induite dipolaire à l'équilibre électrique $U_{dip,eq}^{ind}$ peut se simplifier :

$$\begin{aligned}
U_{dip,eq}^{ind} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N (\vec{p}^{\alpha})_{eq} (\bar{\alpha}^{\alpha})^{-1} (\vec{p}^{\alpha})_{eq} \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N ((\vec{p}^{\alpha})_{eq} + \vec{\mu}^{\alpha}) \cdot \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[(\bar{T})_0^{(2)}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \right] ((\vec{p}^{\beta})_{eq} + \vec{\mu}^{\beta}) \\
&\quad - \sum_{\alpha=1}^N ((\vec{p}^{\alpha})_{eq} + \vec{\mu}^{\alpha}) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \vec{\mu}^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U_{dip,eq}^{ind} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N (\vec{p}^{\alpha})_{eq} (\bar{\alpha}^{\alpha})^{-1} (\vec{p}^{\alpha})_{eq} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N ((\vec{p}^{\alpha})_{eq} + \vec{\mu}^{\alpha}) \cdot \left((\bar{\alpha}^{\alpha})^{-1} (\vec{p}^{\alpha})_{eq} - \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) \right) \\
&\quad - \sum_{\alpha=1}^N ((\vec{p}^{\alpha})_{eq} + \vec{\mu}^{\alpha}) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \vec{\mu}^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha})
\end{aligned}$$

$$\boxed{U_{dip,eq}^{ind} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \vec{\mu}^{\alpha} (\bar{\alpha}^{\alpha})^{-1} (\vec{p}^{\alpha})_{eq} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N ((\vec{p}^{\alpha})_{eq} + \vec{\mu}^{\alpha}) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \vec{\mu}^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha})} \quad (54)$$

5.4 Expression analytique de la force

Rappel de notation :

- p_k^{α} , μ_k^{α} et r_k^{α} sont les $k^{ième}$ composantes, dans la base considérée, respectivement du dipôle induit, du dipôle permanent et de la coordonnée de l'atome α .
- On distinguera la configuration actuelle avec des composantes d'indices minuscules ($i, j, k \dots$) de la configuration de référence avec des composantes d'indices majuscules ($I, J, K \dots$).

Calculons maintenant la force électrique totale (intérieure + extérieure) sur un seul atome β , en se souvenant que les $(\vec{p}^{\alpha})_{eq}$ et les $\vec{\mu}^{\alpha}$ sont des fonctions des positions des atomes et que l'équilibre électrique n'est pas forcément l'équilibre mécanique et donc que l'on peut dériver aussi bien l'expression (54) que l'expression (45) pour trouver l'expression des forces

électriques à l'équilibre électrique (ce que nous avons vérifié explicitement après quelques pages de calculs pénibles !). On a donc en utilisant (54) :

$$\begin{aligned}
F_i^\beta &= -\nabla_i^\beta U_{dip,eq}^{ind} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \nabla_i^\beta (\vec{\mu}^\alpha) (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1} (\vec{p}^\alpha)_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \vec{\mu}^\alpha (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1} \nabla_i^\beta (\vec{p}^\alpha)_{eq} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \nabla_i^\beta ((\vec{p}^\alpha)_{eq} + \vec{\mu}^\alpha) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N ((\vec{p}^\alpha)_{eq} + \vec{\mu}^\alpha) \cdot \nabla_i^\beta \vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + \frac{1}{2} \nabla_i^\beta \left(\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \vec{\mu}^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \right) \quad (55)
\end{aligned}$$

Compte tenu du fait que nous avons calculé les dipôles permanents en fonction des écarts de position des atomes à la section 5.1.2, il est possible de calculer numériquement ou analytiquement les $\nabla_i^\beta (\vec{\mu}^\alpha)$. Il ne nous reste donc « plus qu'à » calculer les $\nabla_i^\beta (\vec{p}^\alpha)_{eq}$ ou, de façon équivalente, les $\nabla_i^\beta [(\vec{p}^\delta)_{eq} + \vec{\mu}^\delta]$. Pour cela, nous nous servons de la forme matricielle $\hat{A}\hat{X}' = \hat{Y}'$ que nous réécrivons $\hat{X}' = (\hat{A}^{-1})\hat{Y}'$ et nous définissons $(\hat{A}^{-1})^{\alpha\beta}$ les N^2 sous-matrices (3×3) de \hat{A}^{-1} . Il vient alors :

$$\forall \delta = 1, \dots, N, \quad (\vec{p}^\delta)_{eq} + \vec{\mu}^\delta = \sum_{\alpha=1}^N (\hat{A}^{-1})^{\delta\alpha} (\vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1} \vec{\mu}^\alpha) \quad (56)$$

et donc :

$$\begin{aligned}
\forall \beta, \delta = 1, \dots, N, \quad &\nabla_i^\beta [(\vec{p}^\delta)_{eq} + \vec{\mu}^\delta] \\
&= \sum_{\alpha=1}^N [\nabla_i^\beta (\hat{A}^{-1})^{\delta\alpha}] (\vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1} \vec{\mu}^\alpha) \\
&\quad + \sum_{\alpha=1}^N (\hat{A}^{-1})^{\delta\alpha} \nabla_i^\beta (\vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1} \vec{\mu}^\alpha) \quad (57)
\end{aligned}$$

Notons que les quantités $\nabla_i^\beta (\hat{A}^{-1})^{\delta\alpha}$ peuvent être calculées analytiquement grâce au fait que $\hat{0} = \nabla_i^\beta (\hat{A}^{-1}\hat{A}) = \nabla_i^\beta (\hat{A}^{-1})\hat{A} + (\hat{A}^{-1})\nabla_i^\beta (\hat{A})$ et donc que $\nabla_i^\beta (\hat{A}^{-1}) = (\hat{A}^{-1})\nabla_i^\beta (\hat{A})(\hat{A}^{-1})$,

puisque les éléments de $\nabla_i^\beta(\hat{A})$ peuvent se calculer avec des propagateurs de type $(\widetilde{T})_0^{(3)}$ dont l'expression analytique est connue.

6 Déroulement de la programmation

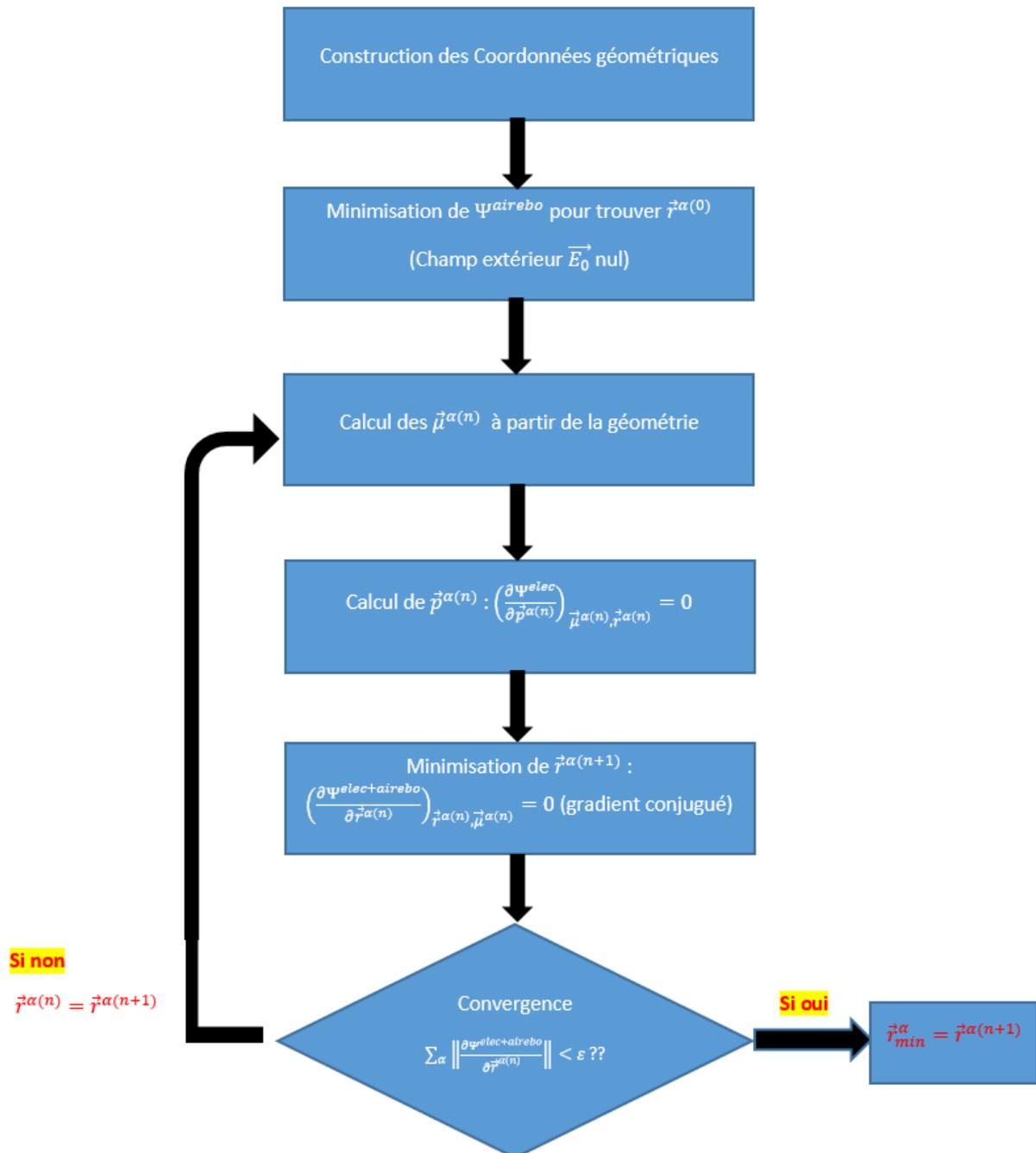


fig 22. Algorithme de recherche de l'équilibre statique du système soumis à l'action d'un champ électrique extérieur \vec{E}_0

7 Conclusion

Nous avons ensuite présenté un modèle atomistique (codé en langage Fortran 9x) permettant de caractériser les propriétés électromécanique de structures carbonés (le graphène, le graphite, les nanotubes de carbone, le diamant...). Le modèle dipôle-dipôle qui va nous permettre de calculer les dipôles induits résultant d'un champ extérieur que l'on va appliquer sur la structure. C'est par l'interaction entre ces dipôles induits que notre structure ne sera plus en équilibre mécanique. La déformation de la structure est alors calculé à partir de l'interaction entre les dipôles via le modèle dipôles-dipôles, et par le potentiel d'AIREBO qui va traduire toutes les liaisons entre les atomes (covalentes, Lennard-Jones..). Enfin, nous avons utilisé les résultats de Dumitrica, Kalinin et Meunier et de Kvashnin et al. afin de pouvoir ajouter les dipôles permanents créés par la courbure du matériau dans les interactions dipolaires du modèle dipôles-dipôles. On utilise donc le coefficient de proportionnalité entre les dipôles permanents et l'angle de pyramidation avec $f_{\theta} = 0,487 \text{ e \AA/rad}$. C'est en rajoutant ces dipôles créés par une hybridation des liaisons $\sigma\pi$ de chaque atome que nous serons capable de simuler les effets flexoélectriques de la structure.

Références

- [1] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, no 6348, p. 56-58, nov. 1991.
- [2] M. S. Dresselhaus, Éd., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Berlin: Springer, 2001.
- [3] K. S. Novoselov et al., « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene », *ArXiv Prepr. Cond-Mat0509330*, 2005.
- [4] Z. Wang, « Propriétés électro-mécaniques des nanotubes de carbone », Université de Franche-Comté, 2008.
- [5] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Ann. Phys.*, vol. 389, no 20, p. 457-484, 1927.
- [6] N. C. Admal et E. B. Tadmor, « A Unified Interpretation of Stress in Molecular Systems », *J. Elast.*, vol. 100, no 1-2, p. 63-143, juin 2010.
- [7] W. H. Press, Éd., *Numerical recipes in Fortran 90: the art of parallel scientific computing*, 2. ed., Reprinted with corr. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
- [8] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, et P. Gumbsch, « Structural relaxation made simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no 17, p. 170201, 2006.
- [9] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2e éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [10] D. W. Brenner, « The art and science of an analytic potential », *Phys. Status Solidib*, vol. 217, no 1, p. 23-40, 2000.
- [11] G. C. Abell, « Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding », *Phys. Rev. B*, vol. 31, no 10, p. 6184, 1985.
- [12] P. W. Anderson, « Self-consistent pseudopotentials and ultralocalized functions for energy bands », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no 1, p. 13, 1968.
- [13] J. H. Rose, J. R. Smith, et J. Ferrante, « Universal features of bonding in metals », *Phys. Rev. B*, vol. 28, no 4, p. 1835, 1983.
- [14] J. Tersoff, « New empirical model for the structural properties of silicon », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no 6, p. 632, 1986.

- [15] J. Tersoff, « New empirical approach for the structure and energy of covalent systems », *Phys. Rev. B*, vol. 37, no 12, p. 6991, 1988.
- [16] J. Tersoff, « Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems », *Phys. Rev. B*, vol. 39, no 8, p. 5566, 1989.
- [17] J. Tersoff, « Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no 25, p. 2879-2882, déc. 1988.
- [18] J. Tersoff, « Carbon defects and defect reactions in silicon », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, no 15, p. 1757, 1990.
- [19] D. W. Brenner, « Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films », *Phys. Rev. B*, vol. 42, no 15, p. 9458, 1990.
- [20] R. S. Ruoff, D. Qian, et W. K. Liu, « Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 4, no 9, p. 993-1008, nov. 2003.
- [21] D. W. Brenner, J. A. Harrison, C. T. White, et R. J. Colton, « Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed Buckminsterfullerene », *Thin Solid Films*, vol. 206, no 1-2, p. 220–223, 1991.
- [22] D. H. Robertson, D. W. Brenner, et J. W. Mintmire, « Energetics of nanoscale graphitic tubules », *Phys. Rev. B*, vol. 45, no 21, p. 12592, 1992.
- [23] P. de Sainte Claire, K. Song, W. L. Hase, et D. W. Brenner, « Comparison of ab initio and empirical potentials for H-atom association with diamond surfaces », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no 5, p. 1761–1766, 1996.
- [24] J. Che, T. Çağın, et W. A. Goddard Iii, « Generalized extended empirical bond-order dependent force fields including nonbond interactions », *Theor. Chem. Acc.*, vol. 102, no 1-6, p. 346–354, 1999.
- [25] D. G. Pettifor et I. I. Oleinik, « Analytic bond-order potentials beyond Tersoff-Brenner. I. Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 59, no 13, p. 8487, 1999.
- [26] I. I. Oleinik et D. G. Pettifor, « Analytic bond-order potentials beyond Tersoff-Brenner. II. Application to the hydrocarbons », *Phys. Rev. B*, vol. 59, no 13, p. 8500, 1999.
- [27] D. Srivastava, D. W. Brenner, J. D. Schall, K. D. Ausman, M. Yu, et R. S. Ruoff, « Predictions of Enhanced Chemical Reactivity at Regions of Local Conformational Strain on Carbon Nanotubes: Kinky Chemistry », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no 21, p. 4330-4337, mai 1999.

- [28] A. Garg, J. Han, et S. B. Sinnott, « Interactions of carbon-nanotubule proximal probe tips with diamond and graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no 11, p. 2260, 1998.
- [29] O. A. Shenderova, D. W. Brenner, A. Omeltchenko, X. Su, et L. H. Yang, « Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond », *Phys. Rev. B*, vol. 61, no 6, p. 3877, 2000.
- [30] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, et S. B. Sinnott, « A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no 4, p. 783-802, févr. 2002.
- [31] S. J. Stuart, A. B. Tutein, et J. A. Harrison, « A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions », *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no 14, p. 6472-6486, avr. 2000.
- [32] A. Nikitin et al., « Hydrogenation of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no 22, nov. 2005.
- [33] T. Dumitrică, C. M. Landis, et B. I. Yakobson, « Curvature-induced polarization in carbon nanoshells », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, no 1, p. 182–188, 2002.
- [34] A. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, et B. I. Yakobson, « Flexoelectricity in carbon nanostructures: Nanotubes, Fullerenes, and Nanocones », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no 14, p. 2740–2744, 2015.
- [35] S. V. Kalinin et V. Meunier, « Electronic flexoelectricity in low-dimensional systems », *Phys. Rev. B*, vol. 77, no 3, janv. 2008.
- [36] Y. Huang, J. Wu, et K. C. Hwang, « Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 74, no 24, déc. 2006.
- [37] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, 2. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2013.
- [38] B. T. Thole, « Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction », *Chem. Phys.*, vol. 59, no 3, p. 341-350, août 1981.
- [39] A. Mayer, « A monopole-dipole model to compute the polarization of metallic carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no 15, p. 153110, avr. 2005.

Chapitre 4

*Passage de l'échelle atomistique
à l'échelle des milieux continus*

1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons obtenu les équations reliant les variables mécaniques, électromagnétiques et thermodynamiques d'un milieu continu à partir de la méthode des puissances virtuelles et des premier et deuxième principes de la thermodynamique. De manière générale, les variables telles que le tenseur de Cauchy du premier ou du deuxième ordre ou les tenseurs d'élasticité sont connues expérimentalement en réalisant des tractions, des flexions ou des torsions par exemple.

L'objectif de ce chapitre est d'établir la connexion entre la théorie des milieux continus présentée dans le chapitre 2 et le modèle atomistique présenté dans le chapitre 3. C'est à partir de la configuration d'équilibre de notre système d'atomes que nous allons extraire les champs continus tels que l'énergie interne, les contraintes, les déformations ainsi que les tenseurs intervenant dans les équations constitutives.

2 Développement limité de la transformation

Dans ce paragraphe, nous allons développer la transformation χ qui permet de passer de la configuration initiale \mathcal{Q}_0 à la configuration déformée \mathcal{Q}_t .

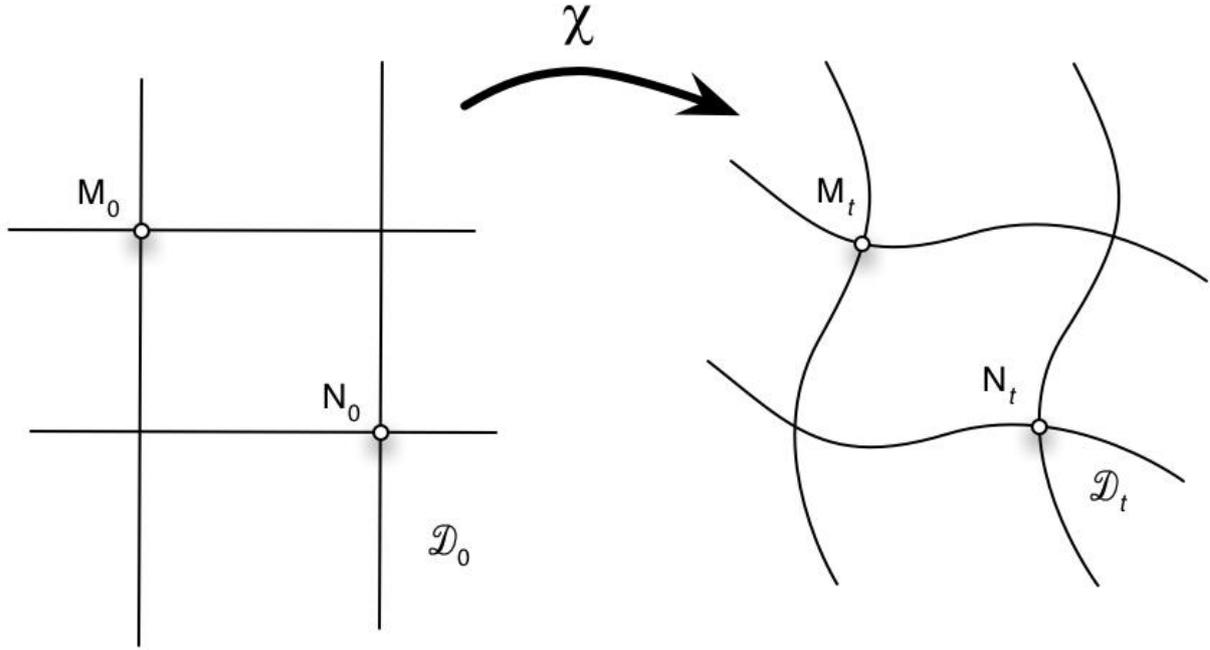


fig 23. Déformation du domaine par la transformation χ de la configuration initiale \mathcal{D}_0 à la configuration finale \mathcal{D}_t

Soit un référentiel R_G dans lequel on a choisi un repère constitué d'une origine et de la base cartésienne orthonormée : $\mathcal{B} = (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. Soit \mathcal{D} , une partie quelconque d'un système matériel donné. On désigne par \mathcal{D}_0 la configuration de \mathcal{D} à l'instant initial et par \mathcal{D}_t , sa configuration à l'instant t . On a ainsi :

$$\overrightarrow{OM_0} = \vec{X} = X_p \vec{e}_p \quad \overrightarrow{OM_t} = \vec{x} = x_p \vec{e}_p \quad (1)$$

Considérons deux points matériels M et N occupant à l'instant initial les positions M_0 et N_0 . Soit M_t et N_t les positions respectives de ces deux points à l'instant t . Posons :

$$\overrightarrow{ON_0} = \vec{Y} = Y_p \vec{e}_p \quad \overrightarrow{ON_t} = \vec{y} = y_p \vec{e}_p \quad (2)$$

Le but est maintenant d'exprimer le vecteur $\overrightarrow{M_t N_t}$ en fonction du vecteur $\overrightarrow{M_0 N_0}$:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{M_t N_t} &= \vec{y} - \vec{x} \\ &= \chi(\vec{Y}, t) - \chi(\vec{X}, t) \end{aligned} \quad (3)$$

En projection sur la base \mathcal{B} , on obtient :

$$y_i - x_i = \chi_i(Y_1, Y_2, Y_3, t) - \chi_i(X_1, X_2, X_3, t), \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

Lorsque $\|\bar{Y} - \bar{X}\|$ tend vers 0, on peut développer χ par le développement de Taylor suivant :

$$\begin{aligned}
\chi_i(Y_1, Y_2, Y_3, t) &= \chi_i(X_1 + (Y_1 - X_1), X_2 + (Y_2 - X_2), X_3 + (Y_3 - X_3), t) \\
&= \chi_i(X_1, X_2, X_3, t) + \frac{\partial \chi_i(X_1, X_2, X_3, t)}{\partial X_p} (Y_p - X_p) \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_i(X_1, X_2, X_3, t)}{\partial X_p \partial X_q} (Y_p - X_p)(Y_q - X_q) \\
&\quad + \|\bar{Y} - \bar{X}\|^2 \alpha_i(Y_1 - X_1, Y_2 - X_2, Y_3 - X_3, t)
\end{aligned} \tag{5}$$

Où α_i est une fonction qui tend vers 0 lorsque Y_i tend vers X_i .

On peut alors introduire deux tenseurs qui dépendent du point M_0 et de t . On peut les écrire dans la base \mathcal{B} de la façon suivante.

$$F_{ij} = \frac{\partial \chi_i}{\partial X_j} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad \text{et} \quad G_{ijk} = \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial X_j \partial X_k} = \frac{\partial^2 x_i}{\partial X_j \partial X_k} \tag{6}$$

On peut alors réécrire l'expression du développement limité sous forme indicelle, jusqu'à l'ordre 2:

$$(M_t N_t)_i = F_{ij} (M_0 N_0)_j + \frac{1}{2} G_{ijk} (M_0 N_0)_j (M_0 N_0)_k \tag{7}$$

Appelons maintenant M_0 le centre de gravité du système à étudier dans la configuration non déformée et M le centre de gravité du système dans la configuration déformée. Soit un atome β , On pose r_i^β la coordonnée de composante i de l'atome β dans sa configuration déformée et R_i^β la coordonnée de composante i de l'atome β dans la configuration non déformée.

$$r_i^{M\beta} = r_i^\beta - r_i^M = O\beta_i - OM_i \tag{8}$$

$$r_i^{M\beta} = F_{ij} R_j^{M\beta} + \frac{G_{ijk} R_j^{M\beta} R_k^{M\beta}}{2} \tag{9}$$

3 Représentation graphique des gradients de la transformation

Pour une meilleure explication sur le rôle de F_{ij} et de G_{ijk} dans la déformation, nous allons représenter graphiquement leur influence dans la déformation 2D d'un maillage carré où la position est calculée par l'équation (9), avec des tenseurs \mathbf{F} et \mathbf{G} constants. Sans déformation, le tenseur \mathbf{F} vaut l'identité et le tenseur \mathbf{G} est nul.

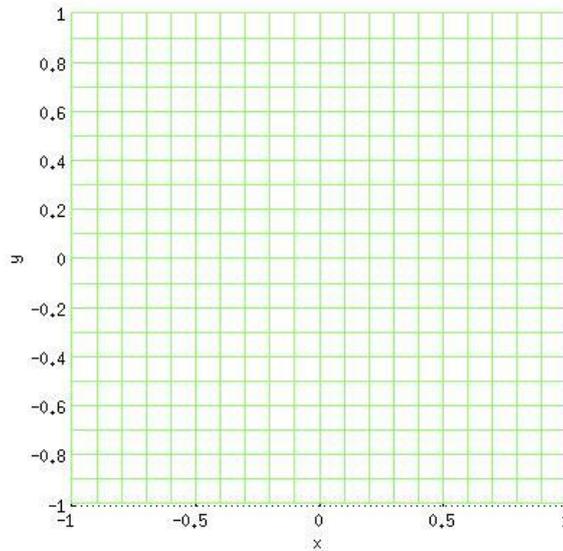


fig 24. *Maillage sans déformation*

Le titre de chaque graphique correspond aux paramètres que l'on va changer par rapport aux paramètres initiaux. Par exemple, si le titre de la figure est « $F_{12} = a$ $G_{122} = b$ » alors on rajoutera la composante $F_{12} = a$ au tenseur identité \mathbf{F} et le tenseur \mathbf{G} aura comme seule composante non-nulle $G_{122} = b$. On a alors :

$$r_1^\beta = F_{11}R_1^\beta + F_{12}R_2^\beta + \frac{G_{122}R_2^\beta R_2^\beta}{2} = R_1^\beta + aR_2^\beta + \frac{bR_2^\beta R_2^\beta}{2}$$

avec comme origine le centre du maillage.

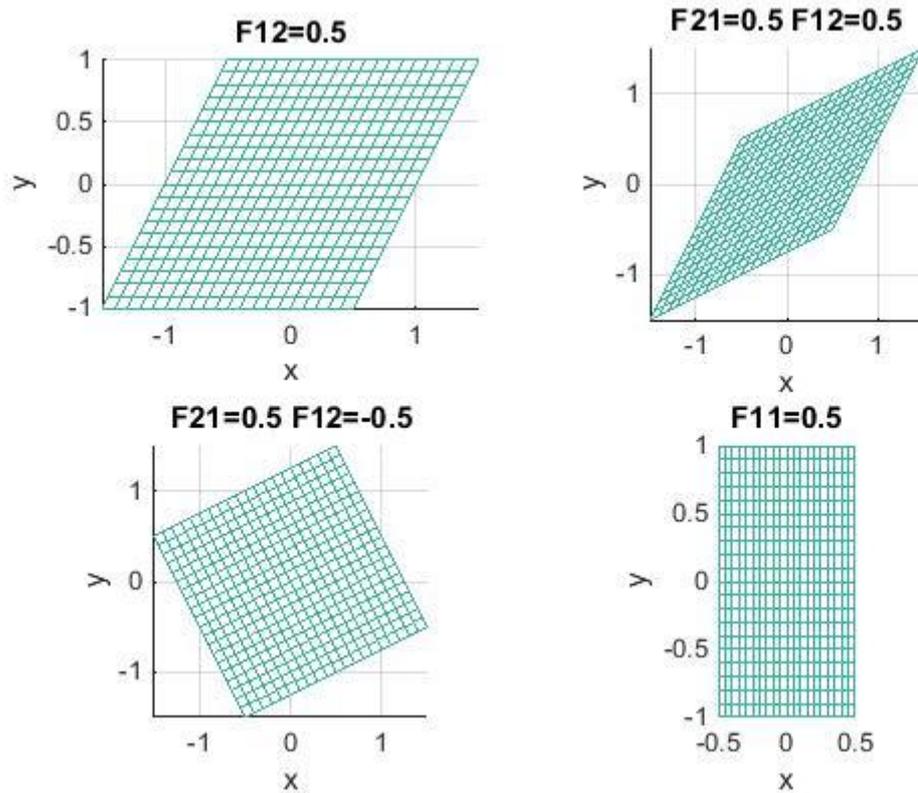


fig 25. Représentation des déformations du premier ordre ($\mathbf{G}=\mathbf{0}$)

Le terme F_{12} donne la pente du maillage des lignes d'équation $x = F_{12}y$, tandis que F_{11} change la taille du maillage selon x . Le graphique en bas à gauche nous montre que lorsque $F_{12} = -F_{21}$, on obtient clairement une rotation du maillage. Cette propriété peut être expliquée par la décomposition polaire de \mathbf{F} : lorsque \mathbf{F} est antisymétrique alors la déformation pure \mathbf{U} vaut l'identité (le système n'est pas déformé) et il ne reste plus que la rotation : $\mathbf{F}=\mathbf{R}\mathbf{U}=\mathbf{R}$ avec $\mathbf{U}=\mathbf{Id}$.

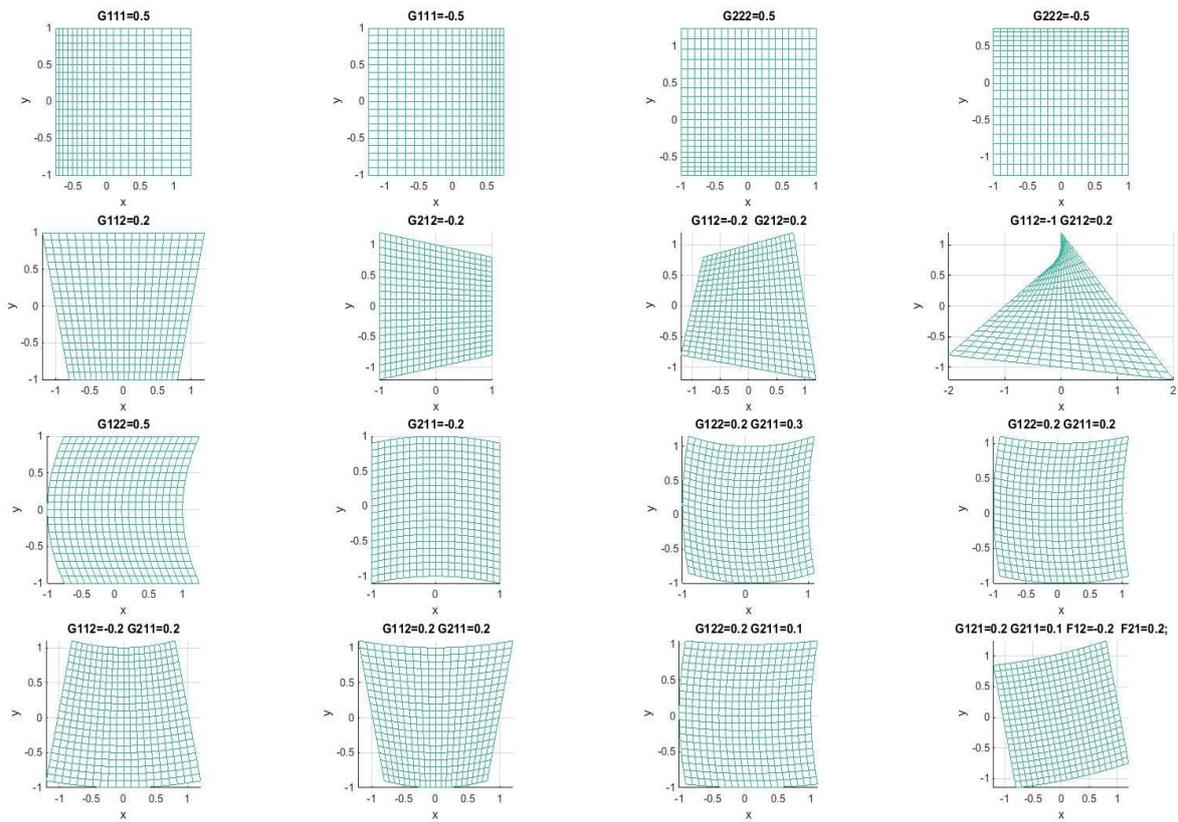


fig 26. Représentation de déformations du deuxième ordre

On s'aperçoit que le second gradient de la transformation \mathbf{G} permet de déformer le maillage en le fléchissant, on fait alors apparaître une courbure κ et un angle de déflexion α :

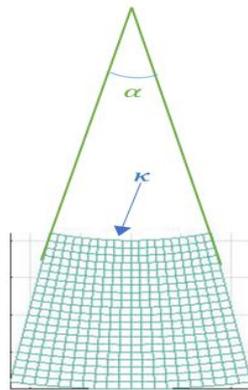


fig 27. Représentation des grandeurs caractéristiques d'une déformation due au second gradient de transformation \mathbf{G}

On suppose que le maillage non déformé avait une longueur L selon l'axe x et une longueur h selon l'axe y (qui sont égales à 2 dans la fig 24). Le tenseur \mathbf{G} permet alors des déformations

non homogènes dans le maillage. Par exemple, les composantes G_{211} et G_{122} donnent la courbure des lignes de maillage. La composante $G_{112} = G_{121}$ va changer la pente du maillage en créant un angle α avec :

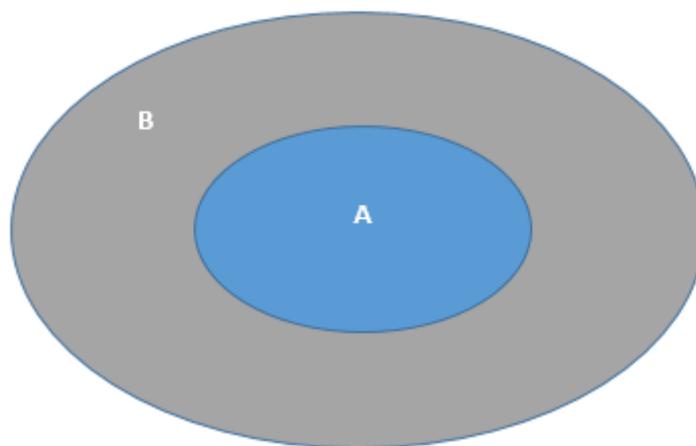
$$\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = -\frac{G_{112}L}{2} \quad (10)$$

De plus, à condition que l'angle α soit petit $\alpha = G_{112}L$ et on peut montrer que si les lignes courbées du maillage sont perpendiculaires aux lignes représentant la section du maillage (lignes parallèles à l'ordonnée lorsqu'il n'y a pas de déformation), alors nécessairement $G_{112} = -G_{211} = -\kappa$.

4 Expressions microscopiques des variables de la mécanique des milieux continus

Dans ce paragraphe, on va considérer le système en l'absence de champ électrique extérieur. Le potentiel électrique sera donc nul et seul le potentiel AIREBO contribuera au calcul des variables des milieux continus.

4.1 Définition et calcul des forces internes et externes



Considérons un système isolé de particules S contenant une région intérieure A contenue dans une région B tel que $S=A+B$. On identifie les positions des atomes de chaque partie par :

$$R^A = \{R^\alpha \mid \alpha \in A\}, \quad R^B = \{R^\beta \mid \beta \in B\} \quad (11)$$

Selon les différentes parties, on peut décomposer l'énergie potentielle des interactions internes U par :

$$U^{A+B}(\vec{r}^A, \vec{r}^B) = U^A(\vec{r}^A) + U^B(\vec{r}^B) + U^{A \leftrightarrow B}(\vec{r}^A, \vec{r}^B) \quad (12)$$

Où \vec{r}^A et \vec{r}^B donne la position des atomes dans la configuration déformée de A ou de B. U^A et U^B représentent respectivement l'énergie de la partie A et celle de la partie B et $U^{A \leftrightarrow B}$ donne l'énergie d'interaction entre ces deux parties.

Si S est isolé alors les atomes du système entier S sont à l'équilibre lorsque :

$$\vec{f}_\gamma = -\frac{\partial U^{A+B}(\vec{r}^A, \vec{r}^B)}{\partial \vec{r}^\gamma} = \vec{0} \quad \text{où } \gamma \in S \quad (13)$$

Par définition, U^A donne l'énergie interne de la région A et $U^{A \leftrightarrow B}$ représente l'énergie provenant d'interactions avec l'extérieur de A, donc due aux interactions entre les atomes de la région A et de la région B. En l'absence de forces provenant de l'extérieur de S et à l'équilibre, on a :

$$\begin{aligned} \vec{f}^\alpha &= \vec{0} = -\frac{\partial U^A(\vec{r}^A)}{\partial \vec{r}^\alpha} - \frac{\partial U^{A \leftrightarrow B}(\vec{r}^A, \vec{r}^B)}{\partial \vec{r}^\alpha} \\ &= -\frac{\partial U^{\text{int}}(\vec{r}^A)}{\partial \vec{r}^\alpha} - \frac{\partial U^{\text{ext}}(\vec{r}^A, \vec{r}^B)}{\partial \vec{r}^\alpha} \\ &= \vec{f}^{\text{int},\alpha} + \vec{f}^{\text{ext},\alpha} \end{aligned} \quad (14)$$

Dans cette expression, nous avons décomposé la force totale s'exerçant sur un atome α de la région A du système S isolé, en une force interne $\vec{f}^{\text{int},\alpha}$ et une force externe $\vec{f}^{\text{ext},\alpha}$.

4.2 Méthode de Cauchy-Born simple et étendue

4.2.1 Principe de la méthode

Afin de faire la connexion entre l'approche atomistique et l'approche de type milieux continus, on va utiliser une généralisation de l'hypothèse de Cauchy-Born locale.

Pour étudier l'élasticité d'un cristal, Cauchy fit l'hypothèse qu'à tout instant la déformation est la même pour chaque atome dans le réseau. La relation entre la position d'un atome dans l'état déformé et la position de cet atome dans l'état non déformé s'écrit alors :

$$\forall \beta \quad \vec{r}^\beta = \mathbf{F}\vec{R}^\beta \quad (15)$$

où le tenseur \mathbf{F} est le même pour tous les atomes.

Plus tard, Born montra que la méthode de Cauchy est trop restrictive car elle ne peut pas décrire la dynamique à température fixée de la plupart des cristaux. Born étendit la méthode de Cauchy à une température non nulle en ne l'utilisant pas pour les positions instantanées mais pour la position moyenne des atomes à l'équilibre. Born considéra aussi le cas des cristaux avec des motifs non triviaux en rajoutant une déformation interne associée au mouvement relatif des sous-réseaux [1], [2]. L'étude de Friesecke et Theil sur la validité de la méthode de Cauchy-Born a montré que la méthode fonctionne tant que la déformation reste suffisamment homogène à l'échelle de la taille des cristaux [3]. Dans le cas où la déformation n'est plus homogène, on pourrait utiliser par exemple ce qui s'appelle « the quasicontinuum method » développée par Tadmor et al. [4]–[6]. Cette méthode permet de coupler la méthode continue et la méthode atomistique de façon un peu plus élaborée. Lorsque la déformation est homogène dans un certain sous-ensemble d'atomes, il est plus rapide de ne pas considérer tous les atomes explicitement et de supposer que tous les atomes du sous ensemble vérifient l'hypothèse de Cauchy-Born. Cette hypothèse permettra de gagner en temps de calcul pour les forces et les énergies entre les atomes. Il est donc plus judicieux de faire une interpolation sur le sous-domaine en utilisant la méthode des éléments finis par exemple. Lorsque l'on se trouve dans un domaine où l'on ne peut plus considérer que la déformation est uniforme, on va plutôt prendre en compte tous les atomes dans les calculs et faire une simulation atomistique avec ces atomes. Cependant, cette méthode d'homogénéisation ne fonctionne plus pour des matériaux cristallins tels que le graphène ou les nanotubes de carbone. Lu a étudié l'élasticité des nanotubes sans prendre en compte les effets de courbure du tube [7]. En effet, le gradient de transformation décrit le comportement tangentiel à la surface (voir fig 28). Pour pallier à ce problème, différentes méthodes ont été proposées par Friesecke et James qui

utilisent la méthode de Cosserat [8] ou par Arroyo et al. qui utilisent une méthode qu'ils nommèrent « la règle exponentielle de Born » (application de la géométrie différentielle par une application exponentielle [9]) ou encore par Sunyk et Steinmann qui supposèrent que le gradient du gradient de transformation est constant [10]. Park et al. [11] utilisent la méthode de Cauchy-Born locale pour traiter les effets de surface.

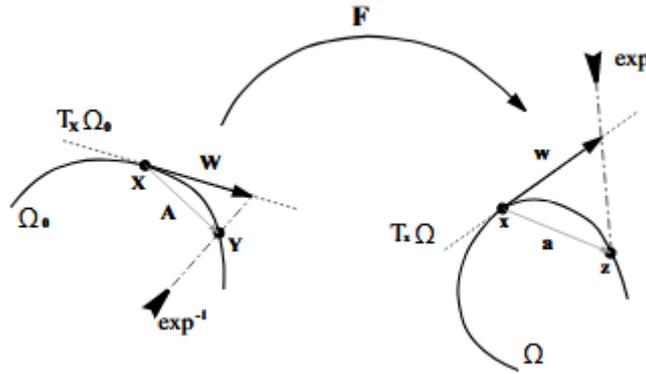


fig 28. le gradient de transformation \mathbf{F} décrit le comportement tangentiel à la surface, pour décrire la courbure, on compose par une application exponentielle. On a alors $w = \mathbf{F}W$ et $A = \exp_x(W)$ (voir [9])

Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser « la méthode de Cauchy-Born étendue et locale » développée par Sunyk et Steinmann [10] afin de faire le lien entre approches atomistique et continue dans des structures carbonées. On décompose le volume du matériau en VERs (Volumes Élémentaires Représentatifs) suffisamment petits pour que le gradient de déformation puisse être constant et suffisamment grand par rapport à l'échelle atomique pour que les moyennes sur tous les atomes ne changent pas de façon appréciable si on ajoute ou enlève les atomes d'une maille élémentaire. On suppose que les tenseur \mathbf{F} et \mathbf{G} sont constants sur un domaine centré en M :

$$\forall \beta \in VER \quad r_i^{M\beta} = F_{ij} R_j^{M\beta} + \frac{G_{iKL} R_K^{M\beta} R_L^{M\beta}}{2} \quad (16)$$

4.2.2 Détermination de F et G par la méthode des moindres carrés

Puisque la matrice représentative de F contient 9 coefficients et le tenseur G en contient 27, on a 36 coefficients à déterminer. Nommons ces coefficients de la manière suivante : $\{F_{ij}, G_{ijk} ; i, j, k \in 1, 3\}$.

Pour trouver les valeurs de F_{ij} et G_{ijk} correspondant aux valeurs moyennes des déformations issues de la simulation atomistique, Il faut minimiser la somme des carrés des distances des atomes appartenant aux VER à étudier :

$$\forall i \in 1, 3$$

$$\chi_i^2(F_{ij}, G_{ijk}) = \sum_{\alpha=1}^N \left(x_i^\alpha - \sum_{j=1,3} F_{ij} X_j^\alpha - \sum_{j=1,3} \sum_{k=1,3} \frac{G_{ijk}}{2} X_j^\alpha X_k^\alpha \right)^2 \quad (17)$$

Où x_i^α est la coordonnée de l'atome α de composante i .

Matriciellement, χ_i^2 peut s'écrire :

$$\chi_i^2 = {}^T(AX)AX = {}^T X^T AAX = {}^T XNX \quad (18)$$

avec

$${}^T A = \begin{pmatrix} x_i^1 & \dots x_i^\alpha \dots & x_i^N \\ X_j^1 & \dots X_j^\alpha \dots & X_j^N \\ X_j^1 X_k^1 & \dots X_j^\alpha X_k^\alpha \dots & X_j^N X_k^N \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} 1 \\ F_{ij} \\ G_{ijk} \end{pmatrix} \quad (19)$$

Le minimum de $\chi^2(X)$ est alors atteint lorsque X est un vecteur propre correspondant à la plus petite des valeurs propres de A . Remarquons que N étant une matrice définie positive (puisque $N = {}^T AA$), ses valeurs propres sont forcément toutes positives.

Prenons alors l'exemple de la flexion d'un nanotube de carbone, situé initialement sur l'axe x_1 , auquel on impose un champ extérieur \vec{E}_0 dans le plan (x_1, x_2) , à un angle de 45° par rapport à l'axe x_1 du nanotube non déformé et bloquons les atomes du premier anneau. Par la méthode des moindres carrés on trouve F_{ij} et G_{ijk} en remarquant que le tenseur F est assez proche d'une matrice rotation et que les composantes de G ayant les composantes les plus grandes sont G_{211} et $G_{112} = G_{121}$ qui sont les composantes qui traduisent la flexion dans le

plan des axes x_1 et x_2 . Lorsque l'on fait varier la norme du champ électrique extérieur, on obtient la fig 29 :

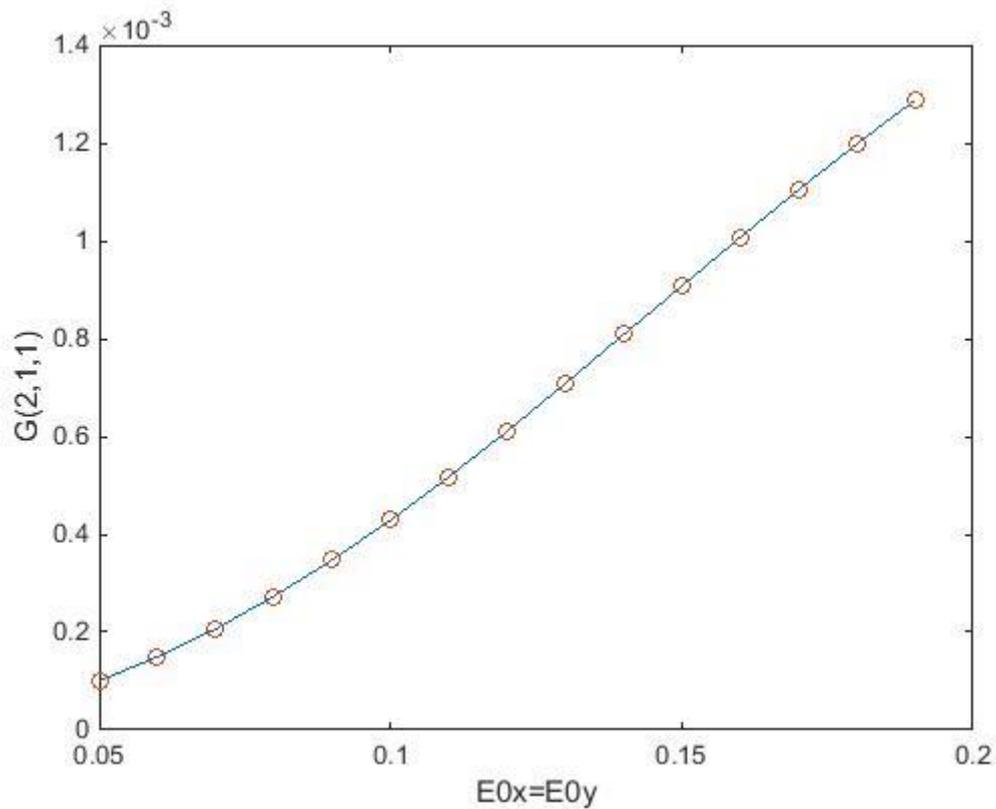


fig 29. Variation de la composante G_{211} (en Å^{-1}) par rapport au champ électrique extérieur (en $\text{V} / \text{Å}$) d'un nanotube de carbone (10,0) d'une longueur de 12,39 nm

La courbure donnée par G_{211} est donc bien d'autant plus grande que le champ électrique extérieur augmente. On peut aussi remarquer que les composantes G_{211} et $G_{112} = G_{121}$ ont une relation de proportionnalité comme le montre la fig 30.

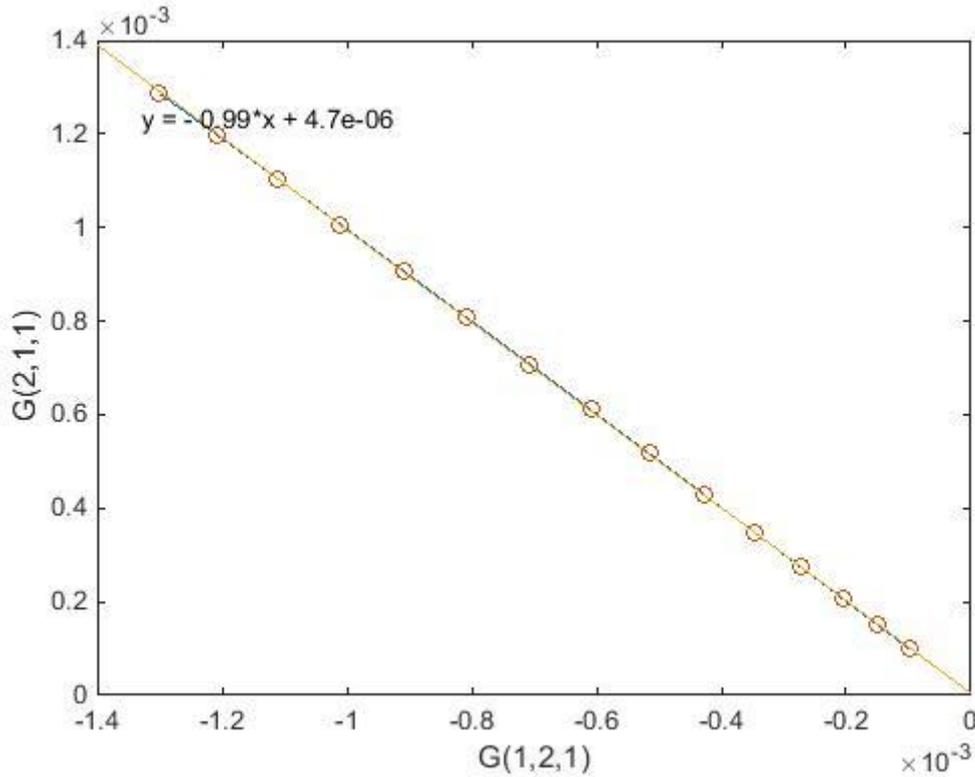


fig 30. Variation de la composante G_{211} par rapport à la composante $G_{112} = G_{121}$ lors de la flexion d'un nanotube de carbone (10,0) d'une longueur de 12,39 nm

En faisant une régression linéaire, on remarque alors que :

$$G_{112} = G_{121} \approx -G_{211} \text{ et } G_{211} \approx \kappa \quad (20)$$

où κ est la courbure moyenne du système. Comme expliqué dans le paragraphe 3, cette égalité signifie que la fibre neutre reste bien perpendiculaire à la section. Il n'y a donc pas de cisaillement.

4.3 Calcul du tenseur des contraintes

Dans le chapitre 2, nous avons obtenu les équations permettant de faire le lien entre l'énergie interne et les variables macroscopiques telles que les tenseurs de contraintes ou le champ local. Dans le chapitre 3, nous avons vu comment nous pouvons calculer les énergies potentielles U entre les atomes d'un système à partir du potentiel AIREBO et du potentiel électrique traduisant les interactions dipolaires. C'est à partir de l'énergie de Helmholtz par

unité de masse ψ et l'énergie potentielle U que nous ferons le lien entre l'approche macroscopique et l'approche microscopique. Nous posons donc :

$$\rho_0 \psi = \frac{U}{V} \quad (21)$$

ρ_0 et V donnent respectivement la densité massique par unité de volume dans la configuration de référence et le volume du système étudié.

A partir de l'hypothèse de Cauchy-Born étendue et locale, on suppose que \mathbf{F} et \mathbf{G} sont constants dans le VER dont le centre est le point M (mais pas forcément les mêmes que dans d'autres VERs) :

$$\forall \beta \in VER \quad r_i^{M\beta} = F_{ij} R_j^{M\beta} + \frac{G_{iKL} R_K^{M\beta} R_L^{M\beta}}{2} \quad (22)$$

On en déduit directement les dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial r_i^{\alpha\beta}}{\partial F_{ij}} = \frac{\partial r_i^{M\beta}}{\partial F_{ij}} - \frac{\partial r_i^{M\alpha}}{\partial F_{ij}} = (R_J^{M\beta} - R_J^{M\alpha}) \delta_{ij} \quad (23)$$

$$\frac{\partial r_i^{\lambda\delta}}{\partial G_{jKL}} = \frac{\partial r_i^{M\delta}}{\partial G_{jKL}} - \frac{\partial r_i^{M\lambda}}{\partial G_{jKL}} = \left(\frac{R_K^{M\delta} R_L^{M\delta}}{2} - \frac{R_K^{M\lambda} R_L^{M\lambda}}{2} \right) \delta_{ij} \quad (24)$$

4.3.1 Tenseur des contraintes du premier ordre

Dans le chapitre 2, nous avons prouvé que :

$$P_{ij} = \rho_0 \frac{\partial \psi(\mathbf{F})}{\partial F_{ij}} \quad (25)$$

En utilisant l'équation (21), on fait alors le lien entre les variables atomistique et les variables continues :

$$P_{ij} = \rho_0 \frac{\partial \psi(\mathbf{F})}{\partial F_{ij}} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial U(\{\mathbf{r}^{\alpha\beta}\})}{\partial F_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial r_k^{\alpha\beta}} \frac{\partial r_k^{\alpha\beta}}{\partial F_{ij}} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} \times (R_J^{M\beta} - R_J^{M\alpha}) \quad (26)$$

On peut alors calculer le tenseur de Cauchy par la formule :

$$\sigma_{ij} = J^{-1} P_{iK} F_{jK} \quad \text{et} \quad J = \det(\mathbf{F}) \quad (27)$$

dont on peut vérifier qu'elle peut encore s'écrire :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} \times (r_j^{M\beta} - r_j^{M\alpha}) \quad (28)$$

4.3.2 Tenseur des contraintes du second ordre

De même, on calcule le tenseur des contraintes mixte du deuxième ordre :

$$P_{iJK}^{(2)} = \rho_0 \frac{\partial \psi(\mathbf{F})}{\partial G_{iJK}} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial U(\mathbf{r}^{\alpha\beta})}{\partial G_{iJK}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial r_k^{\alpha\beta}} \frac{\partial r_k^{\alpha\beta}}{\partial G_{iJK}} = \frac{1}{4V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} (R_K^{M\beta} R_L^{M\beta} - R_K^{M\alpha} R_L^{M\alpha}) \quad (29)$$

4.3.3 Lien entre les forces interatomiques et les forces internes

Le calcul du tenseur des contraintes d'ordre 1 ou d'ordre 2 nous impose le calcul de chaque force entre chaque paire d'atomes. Par souci d'efficacité et de rapidité pour les calculs numériques, nous allons exprimer ces tenseurs par rapport à la force interne $f_i^{\text{int},\alpha}$. En effet, si le système contient n atomes, alors il faudra calculer $n(n-1)/2$ forces si on utilise les équations (26)-(29) alors que l'utilisation des forces internes $f_i^{\text{int},\alpha}$ ne nous demanderait que n calculs.

$$\begin{aligned} P_{iJ} &= \frac{1}{2V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} (R_J^{M\beta} - R_J^{M\alpha}) = \frac{1}{2V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} (R_J^{M\beta}) - \frac{1}{2V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} (R_J^{M\alpha}) \\ &= -\frac{1}{2V_0} \sum_{\beta \in A} f_i^{\text{int},\beta} (R_J^{M\beta}) - \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha \in A} f_i^{\text{int},\alpha} (R_J^{M\alpha}) \\ &= -\frac{1}{V_0} \sum_{\beta \in A} f_i^{\text{int},\beta} (R_J^{M\beta}) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} P_{iJK}^{(2)} &= \frac{1}{4V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} (R_K^{M\beta} R_L^{M\beta} - R_K^{M\alpha} R_L^{M\alpha}) = \frac{1}{4V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} R_K^{M\beta} R_L^{M\beta} - \frac{1}{4V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} f_i^{\alpha\beta} R_K^{M\alpha} R_L^{M\alpha} \\ &= -\frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha \in A} f_i^{\text{int},\alpha} R_K^{M\alpha} R_L^{M\alpha} \end{aligned} \quad (31)$$

4.4 Calcul du tenseur d'élasticité

On utilise la dérivée partielle pour trouver le tenseur d'élasticité mixte que nous établissons à partir des équations constitutives que nous avons données durant le chapitre 2 et ses annexes. On a :

$$\mathbf{D} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{F}} \quad (32)$$

En utilisant les mêmes règles de calculs que pour \mathbf{P} , on obtient

$$D_{iJkL} = \frac{\partial P_{iJ}}{\partial F_{kL}} = \frac{\partial \left(-\frac{1}{V_0} \sum_{\beta \in A} f_i^{\text{int},\beta} (R_J^{M\beta}) \right)}{\partial F_{kL}} = -\frac{1}{V_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in A \\ \alpha \neq \beta}} \kappa_{ik}^{\alpha\beta} (R_J^{M\alpha}) (R_L^{M\beta}) \quad (33)$$

avec :

$$\frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta} = -\frac{\partial f_i^{\text{int},\alpha}}{\partial r_j^\beta} = \kappa_{ij}^{\alpha\beta} \quad (34)$$

Pour le calcul du tenseur d'élasticité mixte \mathbf{D} , on doit donc calculer numériquement la Hessienne $\kappa_{ik}^{\alpha\beta}$ du potentiel AIREBO pour chaque paire d'atomes de A, au voisinage des positions d'équilibre.

Enfin, pour trouver le tenseur d'élasticité \mathbf{c} , on peut appliquer la formule suivante :

$$c_{ijkl} = \frac{F_{jJ} F_{lL} D_{iJkL}}{\det(\mathbf{F})} - \delta_{ik} \sigma_{jl} \quad (35)$$

4.4.1 Application pour un nanotube de carbone

Afin d'illustrer nos résultats, on va faire un test de traction sur un nanotube de carbone en utilisant les équations (28) et (35). On prend dans ce cas un nanotube de carbone (10,0) d'une longueur initiale (sans déformation) de 123,92 Å, contenant exactement 1200 atomes. L'axe du nanotube est orienté suivant l'axe 1. Dans l'expérience suivante, on va créer deux encastremements en bloquant le premier et le dernier anneau du nanotube de carbone après

avoir créé une traction sur le nanotube en changeant la position initiale \vec{R}^α par la position \vec{r}^α :

$$r_1^\alpha = R_1^\alpha + \varepsilon R_1^\alpha \quad (36)$$

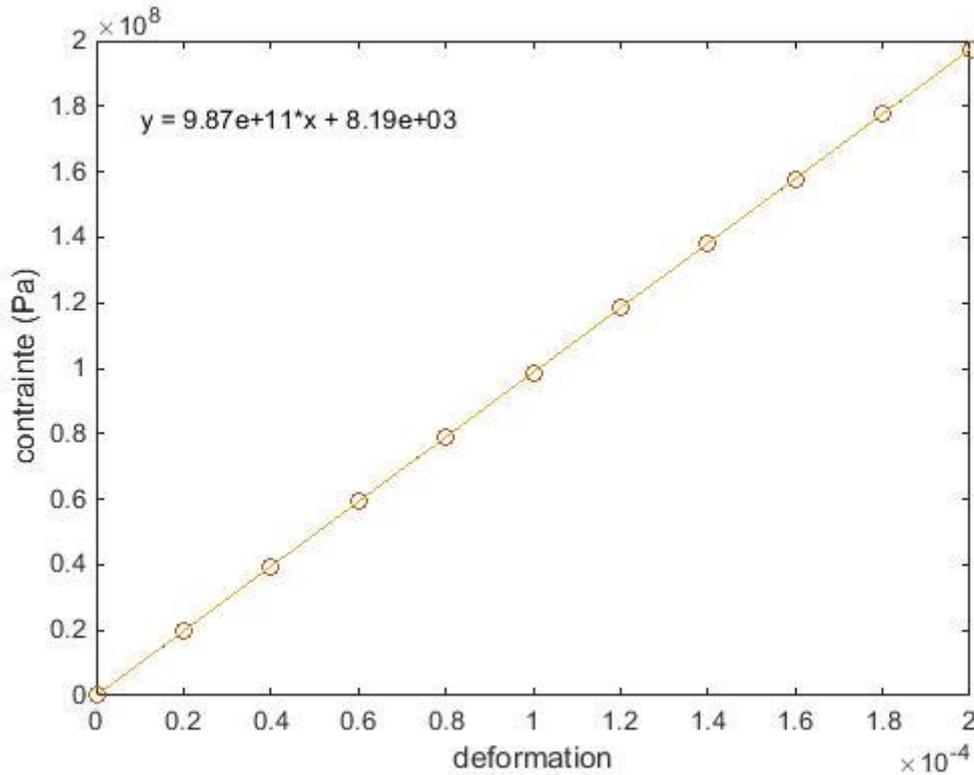


fig 31. Relation entre la déformation imposée et la contrainte σ_{11}

On trouve un coefficient de proportionnalité entre la contrainte et la déformation de 0,99 TPa. Or, si on utilise la loi de Hooke, on a :

$$E = \frac{\varepsilon}{\sigma_{11}} \quad (37)$$

Le module d'Young axial vaut donc environ 0,99 TPa. Ce qui est conforme avec les tests déjà faits dans la littérature. [12]

Notons qu'en utilisant directement les équations (33) et (35), on peut trouver le tenseur d'élasticité c directement. On remarque alors qu'un nanotube de carbone (10,0) présente une isotropie transverse dans sa direction longitudinale. En effet, on retrouve la forme caractéristique de la matrice d'élasticité c en Pa:

$$\begin{pmatrix} 1.13 & 0.04 & 0.04 & 0 & 0 & 0 \\ 0.04 & 0.45 & 0.14 & 0 & 0 & 0 \\ 0.04 & 0.14 & 0.45 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.31 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 \end{pmatrix}$$

On a ainsi obtenu une matrice caractéristique d'une isotropie transverse selon son axe longitudinal de la forme :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \\ \sqrt{2}\sigma_{31} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ c_{1122} & c_{2222} & c_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ c_{1122} & c_{2233} & c_{2222} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{2222} - c_{2233} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2c_{1212} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2c_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{23} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{31} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{12} \end{pmatrix}$$

Cette matrice nous donne donc toutes les constantes matériau usuelles comme les modules d'Young ou les coefficients de Poisson. On a ainsi obtenu un module d'Young orthoradial de 0,45 TPa et un module longitudinal de 1,13 TPa. Nous obtenons donc un module d'Young axial légèrement supérieur au module d'Young du test dans lequel on a imposé la déformation. Ceci provient du fait que lorsque l'on fait une variation de la position pour calculer les dérivées numériques, on ne réoptimise pas la géométrie de la structure. Cela pourrait être aussi dû au fait que nous n'avons pas pris en compte les déplacements internes du matériau. De plus nous n'avons pas pris en compte les effets de surface dans la méthode de Cauchy-Born [11].

La façon dont on calcule la Hessienne $\kappa_{ik}^{\alpha\beta}$ lors de l'application de l'équation (33) demande beaucoup de calculs ($2 \times 3 \times nb_atome \times (nb_atome - 1) / 2$ calculs de la force), afin de réduire considérablement le nombre de calculs, on peut aussi dériver numériquement l'expression donnée dans l'équation (32).

$$D_{ijkl} = \frac{\partial P_{ij}}{\partial F_{kl}} = \frac{P_{ij}(F_{kl} + \varepsilon) - P_{ij}(F_{kl} - \varepsilon)}{2\varepsilon}$$

Cette méthode ne demanderait que 18 calculs du tenseur des contraintes \mathbf{P} donc $18 \times nb_atome$ calculs de la force.

5 Passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique pour la partie induite par le champ électrique extérieur

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'énergie supplémentaire (par rapport au calcul avec le seul potentiel AIREBO) due à la présence d'un champ électrique extérieur vaut :

$$\begin{aligned}
 U_{dip}^{ind}(\vec{r}^\delta, \vec{p}^\delta, \vec{\mu}^\delta, \vec{E}_0(\vec{r}^\delta)) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \underbrace{\vec{p}^\alpha (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1} \vec{p}^\alpha}_{(\vec{\alpha}^\alpha)^{-1} : \vec{p}^\alpha \otimes \vec{p}^\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\vec{p} + \vec{\mu})^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \\
 &\quad - \sum_{\alpha=1}^N (\vec{p} + \vec{\mu})^\alpha \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \vec{\mu}^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha})
 \end{aligned} \tag{38}$$

avec :

$$\vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) = \vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\alpha\beta}) = \vec{E}(\vec{r}^{\alpha\beta}, \vec{p}^\beta, \vec{\mu}^\beta) = \left(\vec{T} \right)_0^{(2)}(\vec{r}^{\alpha\beta})(\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta) \tag{39}$$

Pour simplifier, nous noterons simplement : $\vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) = \vec{T}(\vec{r}^{\alpha\beta})(\vec{p} + \vec{\mu})^\beta$

C'est à partir de cette énergie que nous allons calculer le champ local du chapitre 2, puis le tenseur de flexoélectricité, à partir des équations constitutives.

5.1 Les énergies électriques du VER

Dans cette partie, on construit l'énergie totale d'un Volume Élémentaire Représentatif, ou VER, comme sous ensemble du domaine d'étude \mathcal{D} . En utilisant l'équation (38) et en supposant que les n premiers atomes appartiennent à ce VER, on a l'énergie totale due aux dipôles électriques induits et restreinte au VER, notée $U_{dip}^{ind,VER}$ qui correspond à :

$$\begin{aligned}
U_{dip}^{ind,VER} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \vec{p}^{\alpha} \cdot (\vec{\alpha}^{\alpha})^{-1} \cdot \vec{p}^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \vec{\mu}^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \\
& - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=n+1}^N (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{40}$$

Exprimons maintenant le fait que chaque atome δ du VER est à l'équilibre dans une population donnée de dipôles permanents $\vec{\mu}$, soit en utilisant l'équation (40) :

$$\forall \delta = 1, \dots, n$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_{dip,eq}^{ind,VER}}{\partial \vec{p}^{\delta}} = & (\vec{\alpha}^{\delta})^{-1} \cdot \vec{p}^{\delta} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \delta}}^n \vec{T}(\vec{r}^{\delta\beta}) (\vec{p} + \vec{\mu})^{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \delta}}^n \vec{T}(\vec{r}^{\alpha\delta}) (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} - \sum_{\beta=n+1}^N \vec{T}(\vec{r}^{\delta\beta}) (\vec{p} + \vec{\mu})^{\beta} - \vec{E}_0(\vec{r}^{\delta}) \\
= & (\vec{\alpha}^{\delta})^{-1} \cdot \vec{p}^{\delta} - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \delta}}^N \vec{T}(\vec{r}^{\delta\beta}) (\vec{p} + \vec{\mu})^{\beta} - \vec{E}_0(\vec{r}^{\delta}) = 0
\end{aligned} \tag{41}$$

Conformément à l'équation donnant l'expression du dipôle dans l'équation d'équilibre trouvée dans le chapitre 3, on vérifie que l'on obtient bien la même équation si on dérive l'énergie du système entier au lieu de celle du VER, ce qui montre que les dipôles induits sont toujours à l'équilibre quel que soit le VER que l'on choisit. Chaque dipôle induit \vec{p}^{δ} du VER est donc une fonction des autres dipôles du système entier $\{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}, \beta = 1, \dots, N; \beta \neq \delta\}$ et du champ extérieur et dépend donc de l'extérieur. On construit ensuite l'énergie interne (énergie potentielle des interactions entre constituants du VER) et l'énergie externe (énergie potentielle des interactions avec l'extérieur) du VER. Dans l'expression de l'énergie totale du VER, on obtient l'énergie interne en ne retenant que les interactions entre atomes du VER. L'énergie des actions de l'extérieur du VER sur celui-ci est alors l'ensemble des termes restants dans l'énergie totale de VER. On partitionne ainsi l'énergie totale due aux dipôles électriques et donnée par (40) de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
U_{dip}^{ind,VER} &= \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \vec{p}^{\alpha} \cdot (\vec{\alpha}^{\alpha})^{-1} \cdot \vec{p}^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1(\neq\alpha)}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \vec{\mu}^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha})}_{= U_{dip}^{ind,VER,Int}} \\
&\quad - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=n+1}^N (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha})}_{= U_{dip}^{ind,VER,Ext}}
\end{aligned} \tag{42}$$

5.1.1 L'énergie extérieure dipolaire du VER

Les deux derniers termes de l'équation (42) correspondent à l'énergie des actions mécaniques extérieures au VER sur celui-ci. Ces actions sont les actions mécaniques à « longue » distance entre les dipôles électriques extérieurs au VER et le champ imposé par l'extérieur du système global et les dipôles inclus dans le VER, que l'on peut réécrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
U_{dip}^{ind,VER,Ext} \left((\vec{p} + \vec{\mu})^{\delta}, E_{\overline{VER}}(\vec{r}^{\delta}), \vec{r}^{\delta} \right) &= - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=n+1}^N (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) \\
&= - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \left[\vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) + \sum_{\beta=n+1}^N \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \right] \\
&= - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^{\alpha} \cdot \vec{E}_{\overline{VER}}(\vec{r}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{43}$$

où $\vec{E}_{\overline{VER}}$ correspond au champ électrique créé au point \vec{r}^{α} par l'extérieur du VER (ou par le \overline{VER}) c'est à dire dû aux dipôles électriques extérieurs au VER et au champ extérieur \vec{E}_0 :

$$\vec{E}_{\overline{VER}}(\vec{r}^{\alpha}) = \left[\sum_{\beta=n+1}^N \vec{E}_{\vec{p}^{\beta} + \vec{\mu}^{\beta}}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \right] + \vec{E}_0(\vec{r}^{\alpha}) \tag{44}$$

Ce champ électrique peut être interprété comme étant le champ électrique extérieur appliqué aux atomes du VER de la même façon que \vec{E}_0 représente le champ imposé par l'extérieur du système total.

5.1.2 L'énergie interne dipolaire du VER

L'énergie interne due aux dipôles électriques induits du VER correspond aux deux premiers termes de l'équation (42) que l'on peut réécrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
U_{dip}^{ind,VER,int} \left(\underbrace{\vec{r}^\delta - \vec{r}^\lambda}_{=\vec{r}^{\lambda\delta}}, \vec{p}^\delta, \vec{\mu}^\delta \right) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \vec{p}^\alpha \cdot (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1} \cdot \vec{p}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1(\neq\alpha)}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{p}^\beta + \vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \vec{\mu}^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1} : \vec{p}^\alpha \otimes \vec{p}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1(\neq\alpha)}^n \vec{T}(\vec{r}^{\alpha\beta}) : (\vec{p} + \vec{\mu})^\alpha \otimes (\vec{p} + \vec{\mu})^\beta \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \vec{\mu}^\alpha \cdot \vec{E}_{\vec{\mu}^\beta}(\vec{r}^{\beta\alpha}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1} : \vec{p}^\alpha \otimes \vec{p}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \vec{T}(\vec{r}^{\alpha\beta}) : \vec{p}^\alpha \otimes \vec{p}^\beta \\
&\quad - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \vec{T}(\vec{r}^{\alpha\beta}) : \frac{\vec{p}^\alpha \otimes \vec{\mu}^\beta + \vec{\mu}^\alpha \otimes \vec{p}^\beta}{2}
\end{aligned} \tag{45}$$

où : et \vec{A} correspondent respectivement au double produit contracté et au produit tensoriel.

Cette énergie interne due aux dipôles est fonction des variables internes objectives suivantes :

- les distances interatomiques $\vec{r}^{\alpha\beta} = \vec{r}^\beta - \vec{r}^\alpha$ entre les atomes α et β
- les dipôles induit et permanent $\vec{p}^\alpha + \vec{\mu}^\alpha$ de chaque atome α , où $\alpha = 1, \dots, n$

5.2 Calcul des tenseurs macroscopiques

5.2.1 La polarisation

La polarisation macroscopique \vec{P} est la densité volumique de dipôles. Elle peut donc se calculer par :

$$\vec{P} = \frac{1}{V_{VER}} \sum_{\alpha=1}^n (\vec{p} + \vec{\mu})^\alpha \tag{46}$$

où V_{VER} est le volume du VER.

5.2.2 Le champ local

Dans cette partie, en plus de la notation vectorielle, on adopte aussi une notation tensorielle avec une sommation implicite sur les indices romains. Dans la configuration actuelle, le champ local est défini par :

$${}^L E_k^T = -\frac{1}{V_{VER}} \left(\frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}}{\partial P_k} \right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}} \quad (47)$$

où $U^{VER,int}$ est l'énergie interne du VER.

Compte tenu de la séparation que nous avons faite entre l'énergie des liaisons décrites par le potentiel AIREBO et l'énergie provenant de l'action directe et indirecte (induite) du champ électrique extérieur au système, seule l'énergie interne électrique dépend de la polarisation électrique et l'expression du champ local se réduit donc à :

$${}^L E_k^T = -\frac{1}{V_{VER}} \left(\frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}(\vec{p}^\alpha, \vec{\mu}^\alpha, \vec{r}^{\alpha\beta})}{\partial P_k} \right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}} \quad (48)$$

Nous allons maintenant chercher à exprimer ${}^L E_k^T$ à partir des variables microscopiques.

Dans le calcul du tenseur de Piola-Kirchhoff, nous avons fait l'hypothèse que le tenseur \mathbf{G} était constant dans notre VER. De même, afin de calculer le champ local, nous allons avoir besoin de faire une hypothèse d'homogénéisation sur la configuration électrique de notre système. Nous ferons l'hypothèse que les variations de dipôles par rapport à la configuration d'équilibre en l'absence de champ extérieur, sont constantes dans le VER, pour une nouvelle situation d'équilibre donnée, correspondant à un champ électrique extérieur \vec{E}_0 donné.

$$\begin{aligned} {}^L E_i^T &= -\frac{1}{V_{VER}} \left(\frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}(\vec{p}^\alpha, \vec{\mu}^\alpha, \vec{r}^{\alpha\beta})}{\partial P_i} \right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}} \\ &= -\frac{1}{V_{VER}} \left(\sum_{\alpha=1,n} \frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}}{\partial p_k^\alpha} \frac{\partial p_k^\alpha}{\partial P_i} + \sum_{\alpha=1,n} \frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}}{\partial \mu_k^\alpha} \frac{\partial \mu_k^\alpha}{\partial P_i} + \sum_{\alpha=1,n} \sum_{\substack{\beta=1,n \\ \beta \neq \alpha}} \frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}}{\partial r_k^{\alpha\beta}} \frac{\partial r_k^{\alpha\beta}}{\partial P_i} \right)_{=0} \end{aligned} \quad (49)$$

On doit alors calculer les termes $\left(\frac{\partial p_k^\alpha}{\partial P_i}\right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}}$ et $\left(\frac{\partial \mu_k^\alpha}{\partial P_i}\right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}}$.

Nous avons vu que μ_k^α dépend seulement de la déformation du système, et donc seulement de

\mathbf{F} et \mathbf{G} , donc $\left(\frac{\partial \mu_k^\alpha}{\partial P_i}\right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}} = 0$

• Montrons que $\left(\frac{\partial p_k^\alpha}{\partial P_i}\right)_{\mathbf{F},\mathbf{G}} = \frac{V_{VER} \delta_{ki}}{n}$:

La polarisation macroscopique \bar{P} est définie par :

$$\bar{P} = \frac{1}{V_{VER}} \sum_{\alpha=1}^n (\bar{p} + \bar{\mu})^\alpha \quad (50)$$

Soit une fonction $\bar{f}(\bar{P}, \{(\bar{p} + \bar{\mu})^\alpha\}) = \bar{P} - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n (\bar{p} + \bar{\mu})^\alpha = \bar{0}$

Lorsqu'on dérive la fonction \bar{f} par rapport à ses variables $\{(\bar{p} + \bar{\mu})^\alpha\}$, on obtient

$$\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial (p_k^\alpha + \mu_k^\alpha)}(\bar{P}, \{(\bar{p} + \bar{\mu})^\alpha\}) = \frac{\partial P_i}{\partial (p_k^\alpha + \mu_k^\alpha)} - \frac{1}{V} \sum_{\beta=1}^n \frac{\partial (p_j^\beta + \mu_j^\beta)}{\partial (p_k^\alpha + \mu_k^\alpha)} = \frac{\partial P_i}{\partial (p_k^\alpha + \mu_k^\alpha)} - \frac{1}{V} \delta_{ik} = 0$$

On obtient alors l'identité suivante :

$$\frac{\partial P_i}{\partial (p_k^\alpha + \mu_k^\alpha)} = \frac{\delta_{ik}}{V_{VER}} \quad (51)$$

En dérivant \bar{f} par rapport à \bar{P} , on trouve aussi :

$$\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial P_j}(\bar{P}, \{(\bar{p} + \bar{\mu})^\alpha\}) = \frac{\partial P_i}{\partial P_j} - \frac{1}{V_{VER}} \sum_{\beta=1}^n \frac{\partial (p_i^\beta + \mu_i^\beta)}{\partial P_j} = \delta_{ij} - \frac{1}{V_{VER}} \sum_{\beta=1}^n \frac{\partial (p_i^\beta + \mu_i^\beta)}{\partial P_j}$$

On obtient alors l'identité :

$$\sum_{\beta=1}^n \frac{\partial (p_i^\beta + \mu_i^\beta)}{\partial P_j} = V_{VER} \delta_{ij} \quad (52)$$

D'autre part, en supposant que les dipôles sont égaux entre eux et sont aussi égaux à la valeur moyenne macroscopique du dipôle, on pose : $p_k^\delta = \langle p_k \rangle \quad \forall \delta \in VER$

Où $\langle \rangle$ correspond aux valeurs moyennes des vecteurs.

On obtient alors le résultat annoncé :

$$\sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial (p + \mu)_k^\alpha}{\partial P_j} = \frac{\partial \left(\sum_{\alpha=1}^n (p + \mu)_k^\alpha \right)}{\partial P_j} = n \frac{\partial (\langle p_k \rangle)}{\partial P_j} = n \frac{\partial (p)_k^\alpha}{\partial P_j} = V_{VER} \delta_{kj}$$

On a alors :

$$\frac{\partial (p)_k^\alpha}{\partial P_j} = \frac{V_{VER}}{n} \delta_{kj} \quad (53)$$

En utilisant les équations (45), (49) et (53), on obtient :

$${}^L E_i^T = -\frac{1}{V_{VER}} \left(\sum_{\alpha=1, n} \frac{\partial U_{dip}^{ind, VER, int}}{\partial p_k^\alpha} \frac{\partial p_k^\alpha}{\partial P_i} \right) = -\frac{1}{n} \left(\sum_{\alpha=1, n} \frac{\partial U_{dip}^{ind, VER, int}}{\partial p_i^\alpha} \right)$$

avec $\frac{\partial U_{dip}^{ind, VER, int}}{\partial p_k^\alpha} = \sum_{\alpha=1}^n (\tilde{\alpha}^\alpha)_{ij}^{-1} p_j^\alpha - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\tilde{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{ij} (p + \mu)_j^\beta$

Et donc :

$$\begin{aligned} {}^L E_i^T \left((\vec{p} + \vec{\mu})^\beta, \vec{r}^{\alpha\beta} \right)_{\alpha \text{ et } \beta=1..n} &= \frac{1}{n} \left(\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\tilde{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{ij} (p + \mu)_j^\beta - \sum_{\alpha=1}^n (\tilde{\alpha}^\alpha)_{ij}^{-1} p_j^\alpha \right) \\ &= \frac{1}{n} \left(\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\tilde{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{ij} (p + \mu)_j^\beta \right) - \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n E_{loc, j}^\alpha \end{aligned} \quad (54)$$

Notons qu'il ne semble pas anormal de trouver que le champ local (macroscopique et continu) défini dans les articles de Maugin et ses collaborateurs soit différent de la moyenne des champs locaux microscopiques et discontinus introduits dans les approches atomistiques, puisqu'au chapitre 2, on a vu qu'en statique et en l'absence de champ local macroscopique d'ordre, on doit avoir $\mathcal{E}_i^{eff} = \mathcal{E}_i + {}^L E_i^T = 0$, ce qui veut dire que le champ local (macroscopique) est opposé au champ de Maxwell (champ électrique macroscopique).

5.2.3 La constante diélectrique

On peut calculer la constante diélectrique par la définition suivante :

$$(\varepsilon_0 \chi_{il})^{-1} = - \left(\frac{\partial^L E_i^T}{\partial P_l} \right)_{F,G} \quad (55)$$

En utilisant l'équation (54), on a:

$$\left(\frac{\partial^L E_i^T}{\partial P_l} \right)_{F,G} = \frac{1}{n} \sum_{\delta=1}^n \frac{\partial \left(\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{ij} (p + \mu)_j^\beta - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1}_{ij} p_j^\alpha \right)}{\partial p_k^\delta} \left(\frac{\partial p_k^\delta}{\partial P} \right)_{F,G} \quad (56)$$

On utilise ensuite (53), on obtient :

$$(\varepsilon_0 \chi_{il})^{-1} = \frac{V_{VER}}{n} \left(\frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1}_{il} - \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{il} \right) \quad (57)$$

On peut noter que cela ressemble bien à une sorte d'équation de Clausius-Mossotti généralisée, puisque dans le cas d'un cristal (cubique par exemple) dans lequel tous les atomes ont le même tenseur de polarisabilité⁶ :

$$(\vec{\alpha})^{-1} \frac{V_{VER}}{n} = \left(\varepsilon_0 (\vec{\varepsilon}_r - \vec{1}) \right)^{-1} + \frac{\vec{L}}{\varepsilon_0} \quad (58)$$

où \vec{L} est le tenseur des facteurs de dépolarisation de Lorentz, normalement défini par ([13]) :

$$\vec{L} = \frac{1}{4\pi} \oint\!\!\!\oint_{S_\delta(\vec{r})} \frac{(\vec{r}' - \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \otimes d\vec{S}'_{ext} \quad (59)$$

Or on peut encore écrire :

$$L_{il} = \varepsilon_0 \frac{V_{VER}}{n^2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{il} \quad (60)$$

⁶ Dans le cas d'un cristal cubique avec des polarisabilités isotropes, on doit avoir $\vec{L} = \vec{1}/3$ pour retrouver l'équation de Clausius-Mossotti habituelle : $\alpha = 3\varepsilon_0 \frac{V(\varepsilon_r - 1)}{N(\varepsilon_r + 2)}$

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{L}} &= \frac{1}{4\pi} \oint_{S_\delta(\vec{r})} \frac{(\vec{r}' - \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \otimes d\vec{S}'_{ext} = \iiint_{V(\vec{r})} \vec{\nabla}' \otimes \frac{(\vec{r}' - \vec{r})}{4\pi|\vec{r}' - \vec{r}|^3} dV \\ &= \varepsilon_0 \iiint_{V(\vec{r})} \bar{\mathbf{T}}(\vec{r}', \vec{r}) dV\end{aligned}$$

A comparer avec ce que l'on peut obtenir par identification de (58) dans (57) :

$$L_{il} = \varepsilon_0 \frac{V_{VER}}{n^2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\bar{\mathbf{T}}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{il} = \varepsilon_0 \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \left(\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\bar{\mathbf{T}}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{il} \frac{V_{VER}}{n} \right) \quad (61)$$

Tout se passe donc comme si nous calculions le facteur de dépolarisation comme moyenne des intégrales discrétisées, calculées en prenant pour centre chaque atome du VER.

5.2.4 Le tenseur flexoélectrique

Pour obtenir les coefficients du tenseur flexoélectrique, on calcule la dérivée du champ électrique local par rapport au tenseur \mathbf{G} :

$$f_{ijKL} = \frac{1}{V_{VER}} \frac{\partial^2 U^{int}}{\partial P_i \partial G_{jKL}} = - \frac{\partial^L E_i^T}{\partial G_{jKL}} \quad (62)$$

En utilisant l'équation (54), on a:

$$f_{ijKL} = \sum_{\lambda=1}^n \frac{\partial \left(-\frac{1}{n} \left(\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n [\bar{\mathbf{T}}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{ij} (p + \mu)_j^\beta + \sum_{\alpha=1}^n (\bar{\alpha}^\alpha)^{-1}_{ij} \mu_j^\alpha \right) \right)}{\partial r_k^\lambda} \frac{\partial r_k^\lambda}{\partial G_{jKL}} \quad (63)$$

De même qu'au paragraphe 4, on utilise la méthode de Cauchy-Born étendue en supposant que le gradient de la transformation d'ordre 2 est le même au point M qui est le centre du VER. On rappelle l'équation (22) :

$${}^b \hat{\Gamma}_{VER} r_i^{Mb} = F_{ij}^0 R_j^{Mb} + \frac{G_{IKL} R_K^{Mb} R_L^{Mb}}{2} \quad (64)$$

Donc

$$\frac{\partial r_k^\lambda}{\partial G_{jKL}} = R_K^{M\lambda} R_L^{M\lambda} \quad (65)$$

Puisque le propagateur \vec{T} est symétrique et le propagateur $\nabla_j^\lambda \vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)$ est antisymétrique, on obtient :

$$f_{ijkl} = \frac{1}{2n} \sum_{\lambda=1}^n \left[\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \left(\left(\nabla_j^\lambda \vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) \right)_{ik} (p + \mu)_k^\beta + \left(\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) \right)_{ik} \left(\nabla_j^\lambda (p + \mu)_k^\beta \right) \right) + \sum_{\alpha=1}^n \left(\vec{\alpha}^\alpha \right)_{ik}^{-1} \nabla_j^\lambda \mu_k^\alpha \right] R_K^{M\lambda} R_L^{M\lambda} \quad (66)$$

Dans cette égalité, il est utile de remarquer qu'il existe deux catégories de composantes : l'une est proportionnelle aux dipôles induits et à leurs gradients \vec{p}^α , $\vec{\nabla}^\lambda \vec{p}^\alpha$ qui dépendent du champ électrique extérieur \vec{E}_0 et des dipôles permanents et l'autre est proportionnel aux dipôles permanents et à leurs gradients qui sont fonctions de la déformation de la structure.

Les termes proportionnels à \vec{p}^{α} correspondent aux termes suivant de l'énergie interne exprimée en fonction des variables \vec{P} et \mathbf{G} , $u^{Int}(\vec{P}, \mathbf{G} \dots) = A_{hijkl} P_{0h} P_{0i} G_{jkl} + \dots$ qui reflète un phénomène que nous qualifierons « d'électro-flexostriction » (pour indiquer une déformation de flexion proportionnelle au carré du champ appliqué). L'autre composante est proportionnelle à la polarisation permanente \vec{P}^{perm} qui est aussi fonction de la déformation de la structure. Elle correspond aux termes suivants dans l'énergie interne $u^{Int}(\vec{P}^{perm}, \mathbf{G} \dots) = f_{ijkl} P_i^{perm} G_{jkl}$ qui reflète la flexoélectricité (c'est à dire une polarisation électrique P_i^{perm} induite par une déformation de flexion G_{jkl}).

Les coefficients du tenseur flexoélectrique limité au 1^e ordre du développement sont donc les termes faisant intervenir les dipôles permanents seulement (dans une configuration mixte) :

$$f_{ijkl} = \frac{1}{2n} \sum_{\lambda=1}^n \left[\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \left(\left(\nabla_j^\lambda \vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) \right)_{ik} (\mu_k^\beta) + \left(\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) \right)_{ik} \left(\nabla_j^\lambda \mu_k^\beta \right) \right) \right] R_K^{M\lambda} R_L^{M\lambda} \quad (67)$$

Insistons sur le fait que les dipôles induits ne peuvent pas contribuer aux effets flexoélectriques puisqu'ils dépendent du champ extérieur. En effet, si les dipôles induits contribuait, cela aurait comme conséquence que le coefficient flexoélectrique dépendrait de l'extérieur. Le coefficient ne pourrait donc pas être une constante intrinsèque du matériau. À partir de la théorie, on remarque toutefois que l'effet flexoélectrique est dû au couplage entre

les dipôles induits par le champ électrique extérieur et les dipôles permanents dus à la déformation du nanotube.

6 Conclusion

En utilisant les hypothèses d'homogénéisation issues de la méthode de Cauchy-Born locale étendue, nous avons pu calculer les tenseurs macroscopiques purement mécaniques comme les tenseurs des contraintes du premier ou du second ordre ou le tenseur d'élasticité, à partir des variables microscopiques comme la position des atomes ou les forces qu'exercent les atomes sur les autres. Pour la partie électrique, il a fallu mettre en œuvre une autre hypothèse d'homogénéisation. Nous avons alors dû supposer que les variations de dipôles par rapport à la configuration d'équilibre en l'absence de champ extérieur, sur chaque atome du matériau, étaient toutes égales. C'est à partir de cette méthode que nous avons pu calculer les tenseurs macroscopiques comme le champ électrique local du matériau en fonction des dipôles électriques créés sur chaque atome.

$${}^L E_i^T \left((\vec{p} + \vec{\mu})^\beta, \vec{r}^{\alpha\beta} \right)_{\alpha \text{ et } \beta = 1 \dots n} = -\frac{1}{V_{VER}} \left(\frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}}{\partial P_i} \right)_{F,G} = \frac{1}{n} \left(\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n [\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta)]_{ij} (p + \mu)_j^\beta - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1}_{ij} P_j^\alpha \right) \quad (68)$$

Enfin, en couplant les 2 méthodes d'homogénéisation, nous avons pu obtenir l'expression analytique du tenseur de couplage électromécanique correspondant à la flexoélectricité. Nous en avons conclu que seuls les dipôles permanents créés par la courbure du matériau pouvaient contribuer à l'expression des éléments des tenseurs de flexoélectricité ou de piézoélectricité, les dipôles induits qui dépendent du champ électrique extérieur ne peuvent contribuer qu'à des ordres supérieurs fonctions non linéaires du champ électrique. A partir de ce chapitre, nous avons donc pu ajouter une nouvelle partie de code qui permet de calculer chaque variable macroscopique à partir des variables utilisées durant la modélisation moléculaire. Nous avons par exemple codé le calcul des tenseurs de contraintes, champs locaux électriques, tenseurs d'élasticité et de flexoélectricité. Nous allons maintenant utiliser

les résultats de ce chapitre afin de caractériser les différentes constantes du matériau dans le chapitre suivant.

Références

- [1] J. L. Ericksen, « On the Cauchy—Born Rule », *Math. Mech. Solids*, vol. 13, n° 3-4, p. 199-220, mai 2008.
- [2] G. Zanzotto, « On the material symmetry group of elastic crystals and the Born rule », *Arch. Ration. Mech. Anal.*, vol. 121, n° 1, p. 1-36, 1992.
- [3] Friesecke et Theil, « Validity and Failure of the Cauchy-Born Hypothesis in a Two-Dimensional Mass-Spring Lattice », *J. Nonlinear Sci.*, vol. 12, n° 5, p. 445-478, oct. 2002.
- [4] E. B. Tadmor, M. Ortiz, et R. Phillips, « Quasicontinuum analysis of defects in solids », *Philos. Mag. A*, vol. 73, n° 6, p. 1529-1563, juin 1996.
- [5] R. E. Miller et E. B. Tadmor, « The quasicontinuum method: Overview, applications and current directions », *J. Comput.-Aided Mater. Des.*, vol. 9, n° 3, p. 203-239, 2002.
- [6] V. B. Shenoy, R. Miller, E. B. Tadmor, D. Rodney, R. Phillips, et M. Ortiz, « An adaptive finite element approach to atomic-scale mechanics—the quasicontinuum method », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 47, n° 3, p. 611-642, 1999.
- [7] J. P. Lu, « Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 7, p. 1297, 1997.
- [8] G. Friesecke et R. D. James, « A scheme for the passage from atomic to continuum theory for thin films, nanotubes and nanorods », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 48, n° 6-7, p. 1519-1540, juin 2000.
- [9] M. Arroyo et T. Belytschko, « An atomistic-based finite deformation membrane for single layer crystalline films », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 50, n° 9, p. 1941-1977, 2002.
- [10] R. Sunyk et P. Steinmann, « On higher gradients in continuum-atomistic modelling », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 40, n° 24, p. 6877-6896, déc. 2003.
- [11] H. S. Park, P. A. Klein, et G. J. Wagner, « A surface Cauchy–Born model for nanoscale materials », *Int. J. Numer. Methods Eng.*, vol. 68, n° 10, p. 1072-1095, déc. 2006.
- [12] Z. Wang, « Propriétés électro-mécaniques des nanotubes de carbone », Université de Franche-Comté, 2008.
- [13] A. D. Yaghjian, « Electric dyadic Green's functions in the source region », *Proc. IEEE*, vol. 68, n° 2, p. 248-263, 1980.

Chapitre 5

*Étude numérique de l'effet
flexoélectrique inverse sur des
nanotubes de carbone semi-
conducteurs*

1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons expliqué comment calculer l'équilibre électrique d'un système. Les dipôles d'un système d'atomes sont soit induits par un champ électrique extérieur soit créé lors du changement d'hybridation d'orbitales causé par la courbure locale du matériau. À partir de l'équilibre électrique, nous pouvons en déduire l'équilibre mécanique à partir des forces entre les atomes données par la somme des contributions des interactions « mécaniques » décrites par le potentiel AIREBO et des interactions électriques entre les dipôles de la structure. Dans cette partie, nous simulerons la déformation d'un nanotube de carbone semi-conducteur sous l'effet d'un champ électrique extérieur pour pouvoir calculer les champs macroscopiques et les effets flexoélectriques. L'intérêt de choisir un nanotube de carbone semi-conducteur est qu'il ne nécessite pas de calcul de distribution de charges effectives comme ce serait le cas pour un nanotube métallique. C'est à partir des variables microscopiques que nous en déduirons les champs macroscopiques ainsi que les constantes du matériau (flexoélectriques, diélectriques, élasticité..).

2 Représentations du nanotube fléchi sous l'effet d'un champ extérieur, avec et sans dipôles permanents

On étudie l'équilibre mécanique et électrique d'un nanotube (10,0) contenant 1200 atomes, d'une longueur de 12,39 nm, sous l'effet d'un champ $E_{0,x} = E_{0,y} = 0,1 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, après avoir bloqué le déplacement des atomes sur le premier anneau. Les flèches représentent la direction et la norme des dipôles électriques.

2.1 Modèle sans dipôles permanents

Dans ce paragraphe, on calcule l'équilibre sans prendre en compte les dipôles permanents. Dans la représentation du nanotube ci-dessous, on représente les dipôles permanents et les dipôles induits. Bien que nous n'ayons pas pris en compte les dipôles permanents dans l'optimisation, on va représenter ces dipôles en fig 32. Comme attendu, les dipôles permanents induits par la courbure du nanotube ont toujours une direction normale à

la surface du nanotube et ont la même norme. En fig 33, les dipôles induits s'alignent selon le champ extérieur \vec{E}_0 faisant un angle de 45° , avec l'axe horizontal. On remarque que les dipôles sont d'autant plus importants qu'ils sont éloignés des bords et que les dipôles de la partie inférieure du nanotube ont une pente moins forte par rapport aux dipôles de la partie supérieure du nanotube.

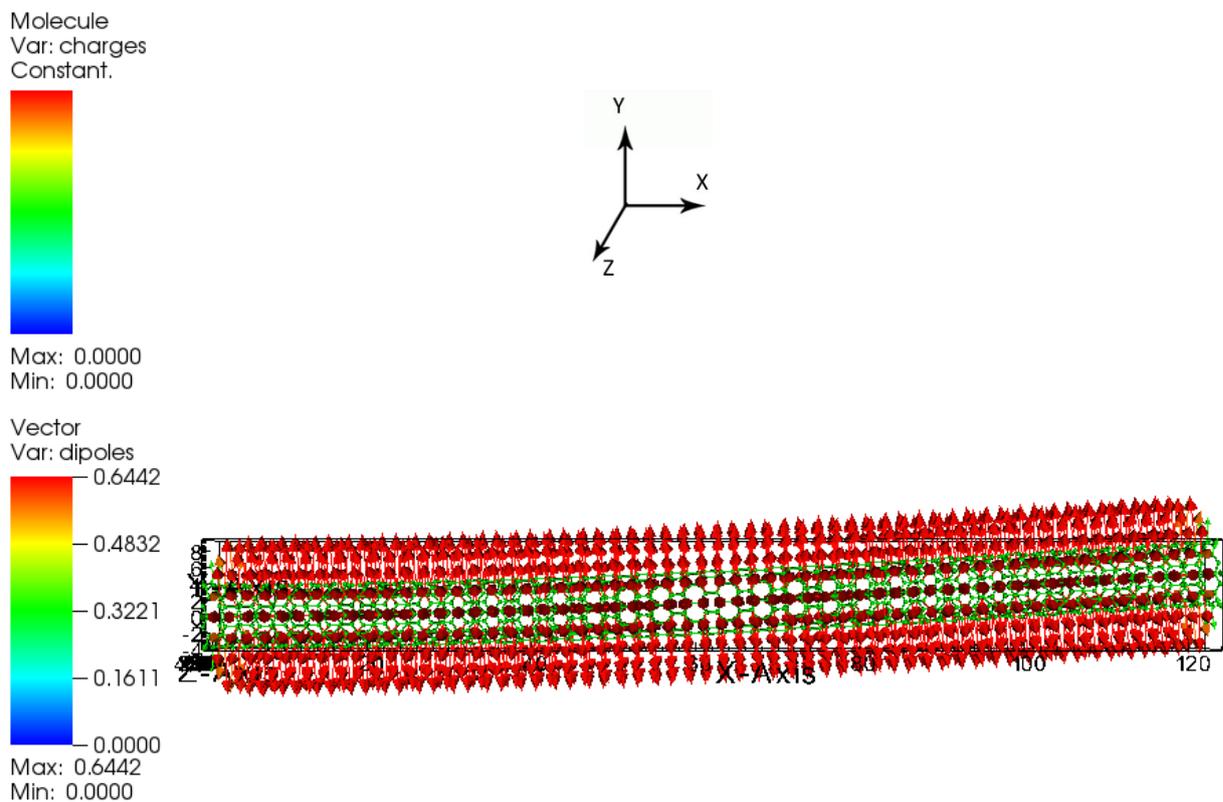


fig 32. Représentation des dipôles permanents sur un nanotube (10,0) soumis à un champ $E_{0,x} = E_{0,y} = 0,1 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$. Les positions à l'équilibre des atomes sont obtenues par optimisation, sans prise en compte des dipôles permanents dans le calcul des dipôles induits à l'équilibre.

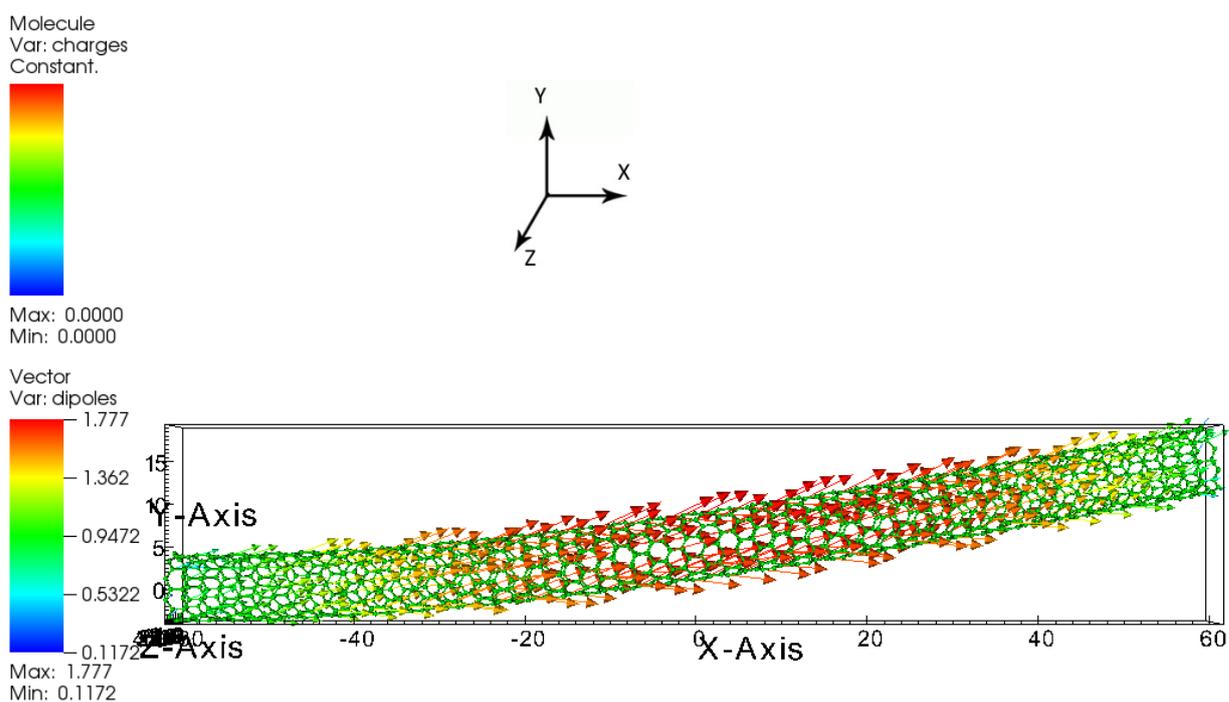


fig 33. Dipôle induits à l'équilibre dans la même configuration que pour la fig 32.

2.2 Modèle avec dipôles permanents

Cette fois, on calcule les positions d'équilibre en prenant en compte les dipôles permanents. Dans les figures ci-dessous, on représente les dipôles permanents, puis les dipôles induits.

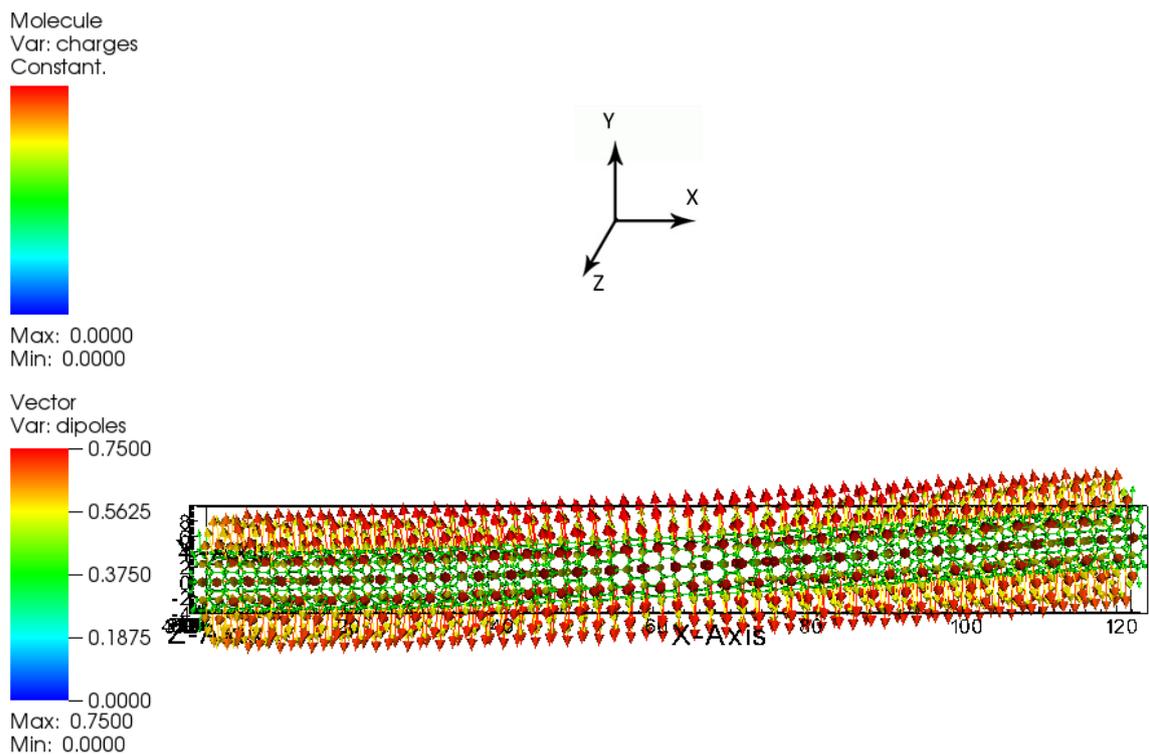


fig 34. Dipôles permanents avec prise en compte des dipôles permanents pour l'optimisation

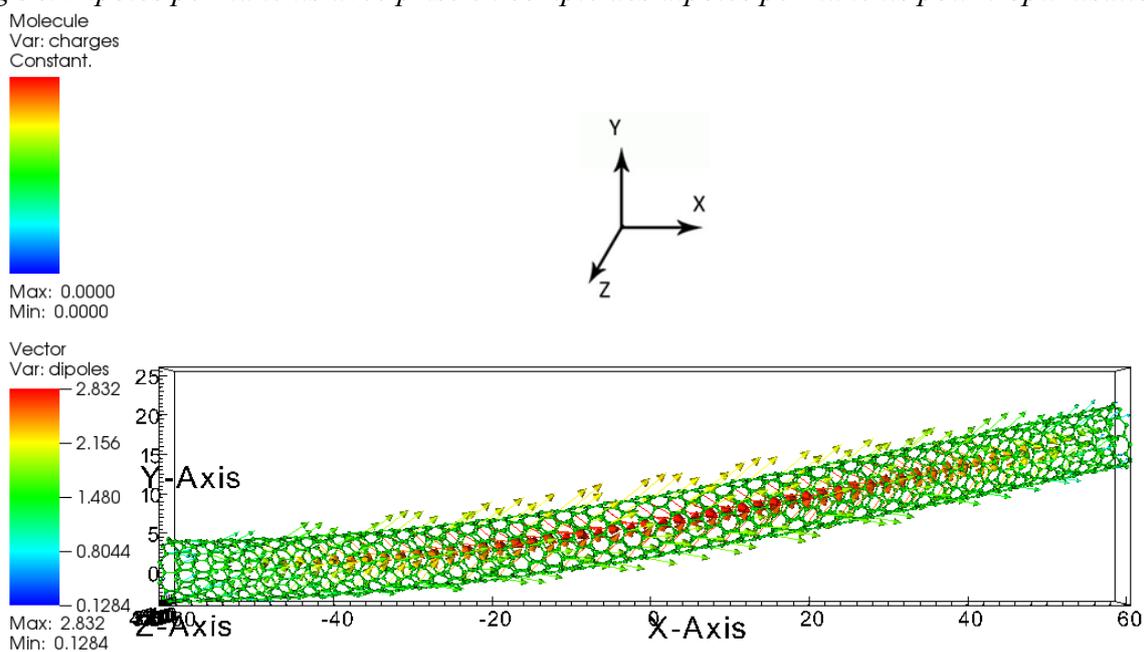


fig 35. Dipôles induits avec prise en compte des dipôles permanents pour l'optimisation.

La fig 34 nous montre que les normes des dipôles permanents sont légèrement plus importantes sur la partie supérieure du nanotube. Sur la fig 35, on peut voir que, cette fois-ci,

les dipôles induits pointent vers l'intérieur du nanotube puisqu'ils sont maintenant induits aussi par les dipôles permanents.

Dans les graphiques ci-dessous, on trace, en fonction de la période, la somme sur cette période des projections des dipôles permanents et induits selon les axes 1 (initialement longitudinal) et 2. Pour les dipôles induits, on remarque une symétrie le long du nanotube dans la distribution des composantes selon l'axe 1 des dipôles induits (cf. fig 36) contrairement à ce qu'il se passe pour l'axe 2 (cf. fig 37).

Puisque les dipôles permanents sont orthogonaux à la surface du nanotube, on obtient une contribution presque nulle en calculant la somme algébrique des projections des dipôles permanents sur chaque période.

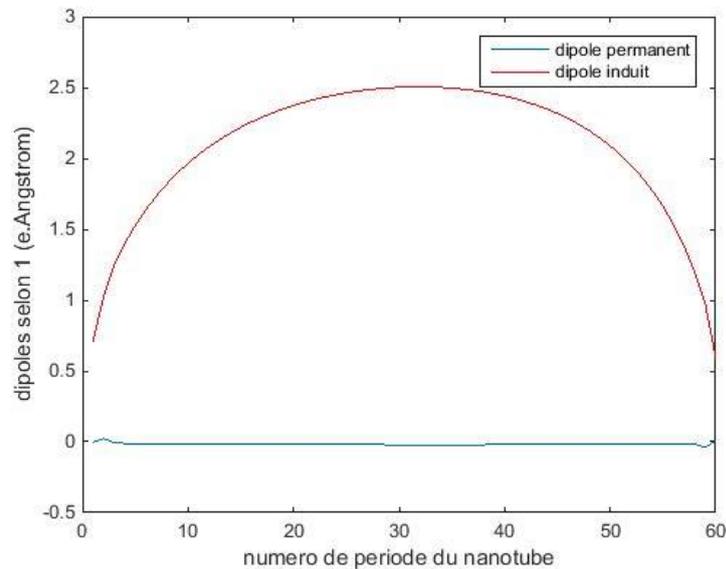


fig 36. Distribution des projections des dipôles sur l'axe horizontal, selon la position le long de l'axe du nanotube

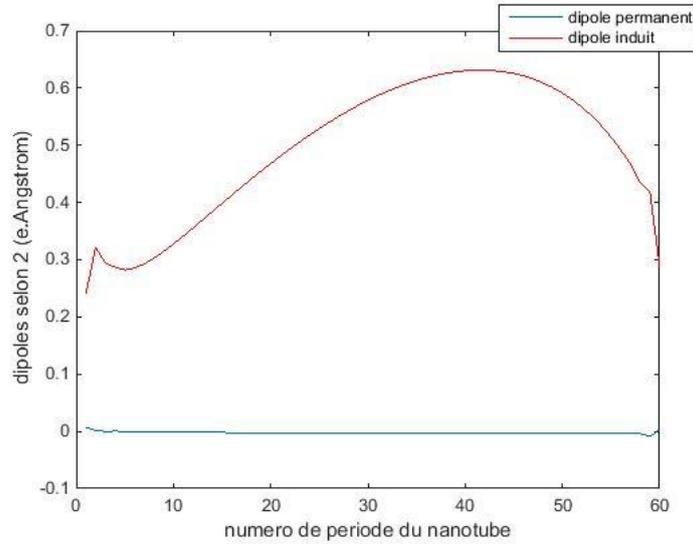


fig 37. Distribution des projections des dipôles sur la verticale, selon la position le long de l'axe du nanotube

3 Lien entre le champ extérieur et l'angle de déflexion

Ici, nous allons comparer les résultats de notre simulation de la déflexion d'un nanotube de carbone semi-conducteur, due à un champ électrique extérieur, avec ceux obtenus par Zhao Wang durant sa thèse [1] (à cette époque, les dipôles permanents n'étaient pas pris en compte pour la modélisation des nanotubes de carbone semi-conducteurs ou métalliques). Zhao Wang a étudié l'angle de déflexion α d'un nanotube de carbone semi-conducteur (8,0) soumis à un champ extérieur \vec{E}_0 faisant un angle de 45° après avoir bloqué les premiers anneaux du nanotube pour modéliser un encastrement. En étudiant les variations de α en fonction du carré de la norme du champ extérieur $\|\vec{E}_0\|^2 = E_0^2$, il trouva finalement que le sinus de l'angle α est proportionnel au carré de la norme du champ extérieur appliqué°:

$$\sin \alpha = AE_0^2 \quad (1)$$

avec une valeur de $A = 0,0219 \pm 0,0002 \text{ (V} \cdot \text{Å}^{-1})^{-2}$, pour un champ appliqué avec un angle de 45° .

3.1 Simulation sans dipôles permanents

Dans un premier temps, nous faisons la même étude sans prendre en compte les dipôles permanents (fig 38).

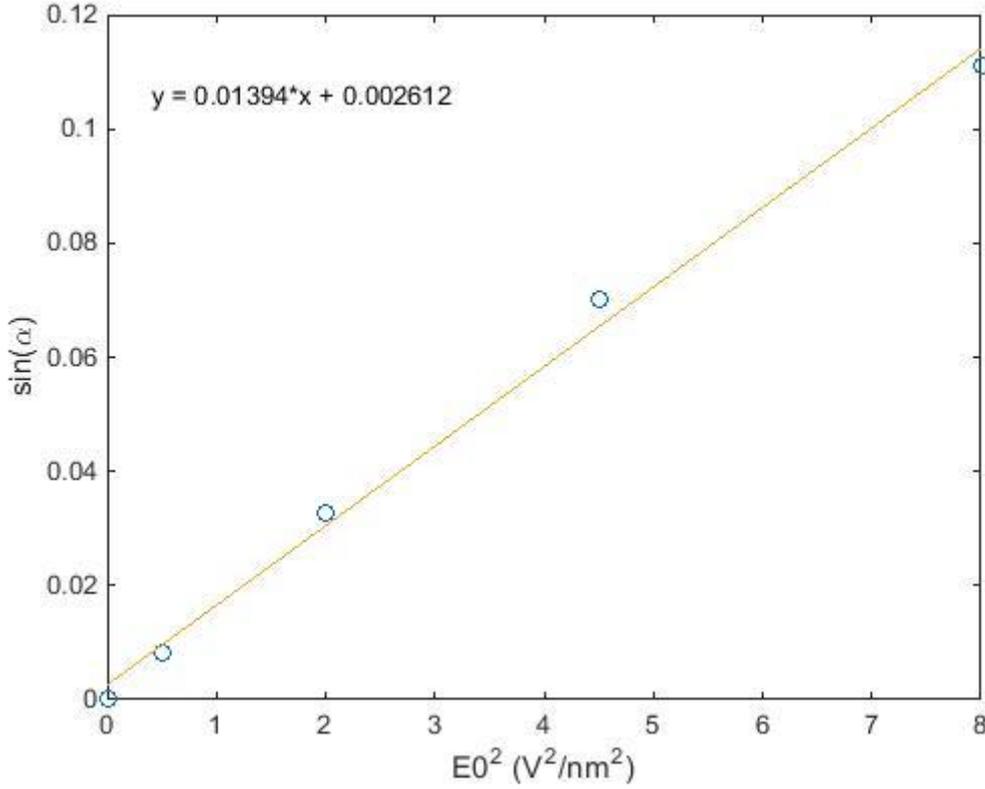


fig 38. Variation de l'angle de flexion d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré du champ appliqué avec un angle de 45° par rapport à l'axe du nanotube lorsqu'il n'est pas déformé. Pour cette courbe, nous n'avons pas pris en compte les dipôles permanents

Nous retrouvons bien la même loi de proportionnalité, mais avec $A = 0.0139$ (V·Å⁻¹)⁻². Cette différence s'explique probablement par le fait que nous n'avons pas pris les mêmes paramètres de régularisation pour les atomes de bord, lors du calcul des propagateurs.

Étudions maintenant le sens physique de la relation (1). Nous pouvons démontrer que le champ extérieur est proportionnel à la polarisation. En effet, d'après l'égalité démontrée lors du chapitre 3 :

$$\forall \delta = 1, \dots, N, \quad (\vec{p}^\delta)_{eq} + \vec{\mu}^\delta = \sum_{\alpha=1}^N (\hat{A}^{-1})^{\delta\alpha} (\vec{E}_0(\vec{r}^\alpha) + (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1} \vec{\mu}^\alpha) \quad (2)$$

où \hat{A} représente la matrice des propagateurs $\vec{T}(\vec{r}^{\alpha\beta})$. Or, on modélise la déformation du nanotube dans le plan $(x, y) = (1, 2)$. Donc, sans prendre en compte les dipôles permanents et

$$\vec{P}_i = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \vec{p}_i^\alpha = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\delta=1}^n (\hat{A}^{-1})_{ij}^{\alpha\delta} \right\} E_{0,j} \quad (3)$$

dans le plan (x, y) , avec $E_{01} = E_{02}$, on a :

Puisque $E_0^2 = E_{01}^2 + E_{02}^2$ et que $E_{01} = E_{02}$, on a $E_0 = \sqrt{2} E_{01}$. On établit ainsi la

$$P_i = \eta_i E_0 \quad \text{avec} \quad \eta_i = \frac{1}{\sqrt{2}V} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\delta=1}^n \sum_{j=1}^2 (\hat{A}^{-1})_{ij}^{\alpha\delta} \right\} \quad (4)$$

proportionnalité entre la polarisation \vec{P} et la norme du champ extérieur $\|\vec{E}_0\|$:

De plus, dans le chapitre 4, on a montré que pour des angles α suffisamment petits pour que $\tan \alpha \approx \sin \alpha \approx \alpha$, l'angle de déflexion a une relation de proportionnalité avec le gradient du second ordre de la transformation \mathbf{G} : $\alpha = G_{112}L$. En utilisant les équations (1), (3) et (4), on

$$G_{121} = a_i P_i^2 \quad \text{avec} \quad a_i = A/(L\eta_i^2) \quad (5)$$

montre alors qu'il existe des coefficients $a_i = a_{121ii}$ tels que :

On alors montré que la relation (1) est similaire à l'équation constitutive traduisant la « flexoélectrostriction », c'est-à-dire la proportionnalité entre le gradient du second ordre de la transformation \mathbf{G} et le carré de la polarisation électrique \vec{P} .

Ainsi, si on trace G_{121} en fonction de P_1^2 ou P_2^2 , pour trouver a_1 et a_2 en faisant une régression linéaire:

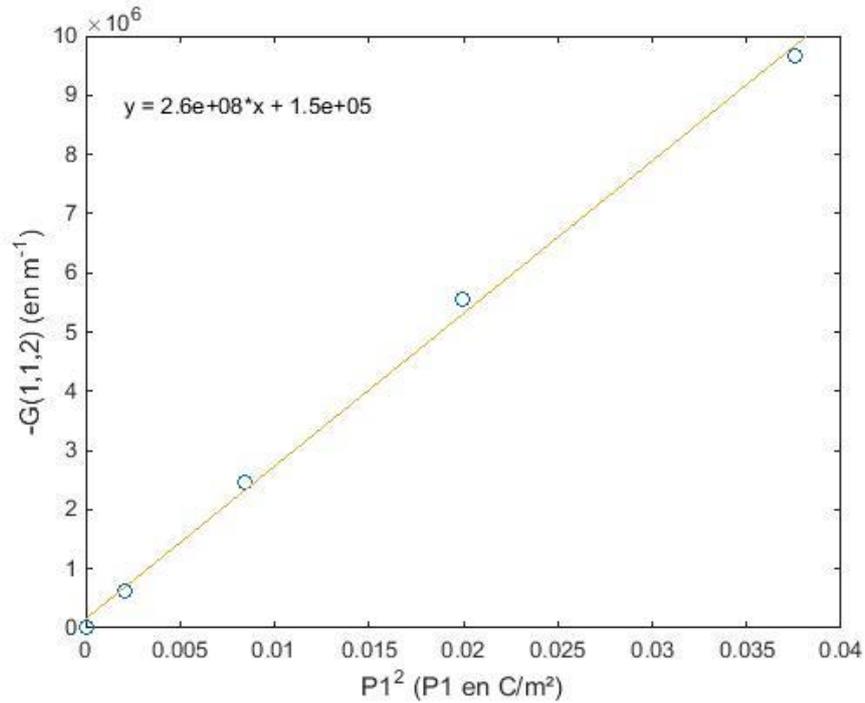


fig 39. Variation du gradient du second ordre de la transformation d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré de la polarisation du matériau suivant x

En faisant une régression linéaire, nous trouvons $a_1 = 2,6 \times 10^8 \text{ m.C}^{-2}$. On a alors identifié un terme qui caractérise l'induction d'un gradient de déformation due au carré d'une polarisation.

3.2 Simulation avec dipôles permanents

Prenons maintenant en compte les dipôles permanents pour le calcul de la déformée du nanotube (voir fig 40).

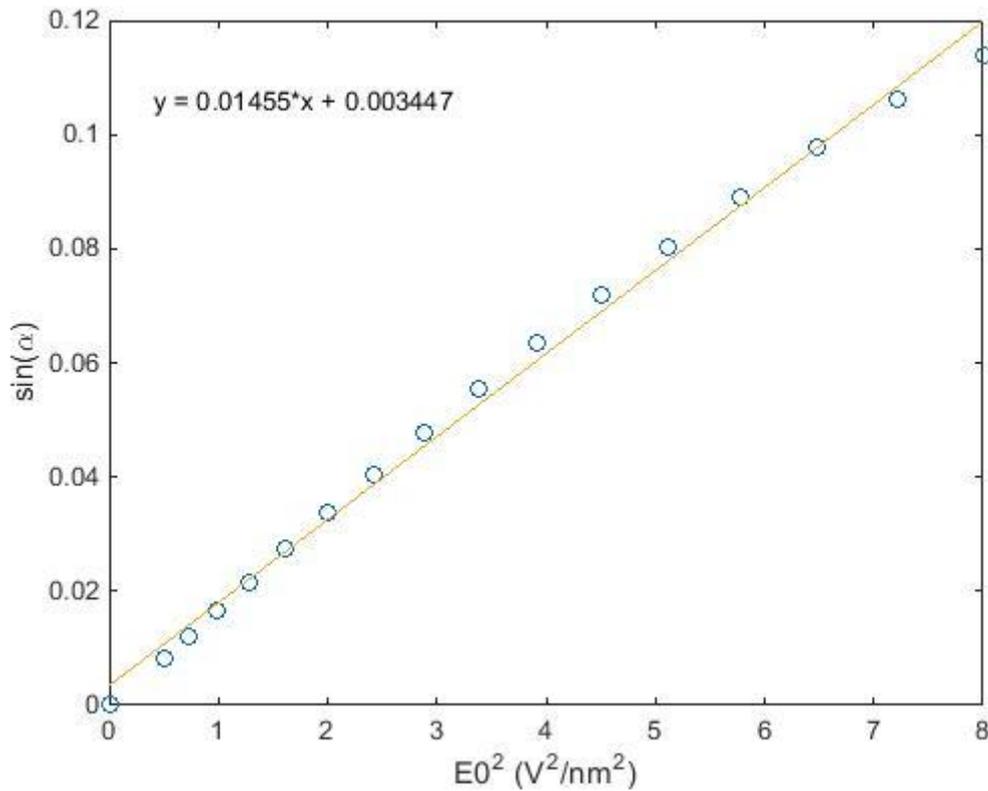


fig 40. Variation de l'angle de flexion d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré du champ appliqué avec un angle de 45° par rapport à l'axe du nanotube lorsqu'il n'est pas déformé. Pour cette courbe, nous avons pris en compte les dipôles permanents

Il est beaucoup plus difficile de converger lorsque nous prenons en compte les dipôles permanents dans le modèle, nous avons alors réalisé une modélisation avec un champ extérieur qui augmente beaucoup moins rapidement que lorsque nous ne prenons pas en compte les dipôles permanents. On remarque que la pente a augmentée de 4.4% par rapport à la pente représentée à la fig 38. L'influence des dipôles permanents n'est donc pas négligeable dans la contribution de la déformation du nanotube. Si nous traçons le tenseur \mathbf{G} par rapport à la polarisation P_1 , nous avons :

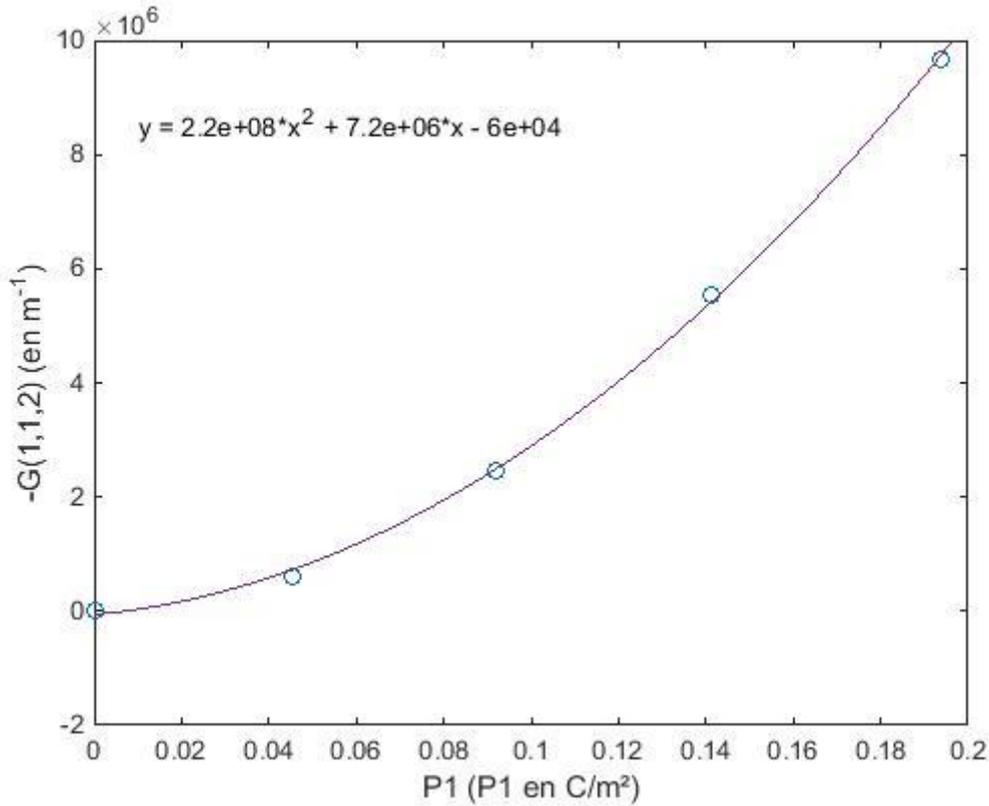


fig 41. Variation du gradient de transformation G_{121} d'un nanotube (8,0) de longueur 6.54 nm par rapport au carré de la polarisation du matériau suivant x . Pour cette courbe, nous avons pris en compte les dipôles permanents

Nous obtenons alors par une régression quadratique l'expression suivante :

$$G_{121} = -a_1 P_1^2 - p_{1211} P_1 \quad (6)$$

On a ainsi caractérisé la contribution de la polarisation sur la création d'un gradient de déformation. Dans cette étude, on identifie le coefficient flexoélectrique en prenant l'inverse de \mathbf{p} : $\mu_{211} = 1.38 \times 10^{-7} \text{ C.m}^{-1}$. Ce facteur semble être beaucoup plus important que l'ordre de grandeur habituel que nous avons trouvé dans la littérature lors du chapitre 1 de $10^{-10} \text{ C.m}^{-1}$.

4 Calcul du tenseur flexoélectrique f

D'après le chapitre 2, nous avons :

$$f_{ijKL} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \psi^{airebo+elec}}{\partial P_i \partial G_{jKL}} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \psi^{elec}}{\partial P_i \partial G_{jKL}} = -\frac{\partial^L E_i}{\partial G_{jKL}} \quad (7)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, la courbure dû à la flexion est traduite par les coefficients du tenseur du gradient du second ordre de la transformation G_{211} et G_{212} . Nous nous intéresserons donc en particulier aux coefficients flexoélectriques f_{1211} , f_{1121} , f_{2211} , f_{2121}

D'après le chapitre 4, on calcule le champ local électrique suivant :

$${}^L E_i^T \left((\vec{p} + \vec{\mu})^\beta, \vec{r}^{\alpha\beta} \right)_{\alpha \text{ et } \beta=1..n} = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \left[\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) \right]_{ij} (p + \mu)_j^\beta - \sum_{\alpha=1}^n (\vec{\alpha}^\alpha)^{-1}_{ij} p_j^\alpha \quad (8)$$

Puisque nous calculons la contribution flexoélectrique, nous calculons le champ local dû aux dipôles permanents.

$${}^L E_i^T \left((\vec{\mu})^\beta, \vec{r}^{\alpha\beta} \right)_{\alpha \text{ et } \beta=1..n} = -\frac{1}{V} \frac{\partial U_{dip}^{ind,VER,int}}{\partial P_i} = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^n \left[\vec{T}(\vec{r}^\alpha, \vec{r}^\beta) \right]_{ij} (\mu)_j^\beta \quad (9)$$

Nous allons donc nous intéresser à la contribution des dipôles permanents sur la flexoélectricité dans un nanotube de carbone semi-conducteur et mono-feuillet.

4.1 Variation des éléments de f selon le rayon

Nous calculons maintenant le tenseur flexoélectrique en faisant varier le rayon du nanotube pour une longueur constante de 20,6 nm.

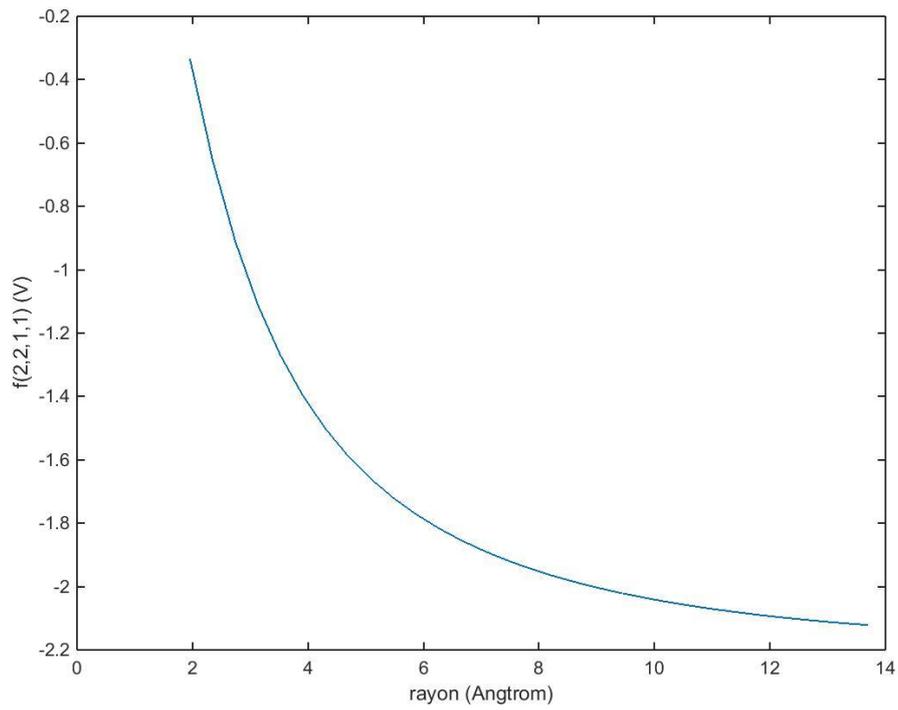


fig 42. Variation du coefficient f_{2211} d'un nanotube de carbone selon son rayon pour une longueur constante de 20,6 nm

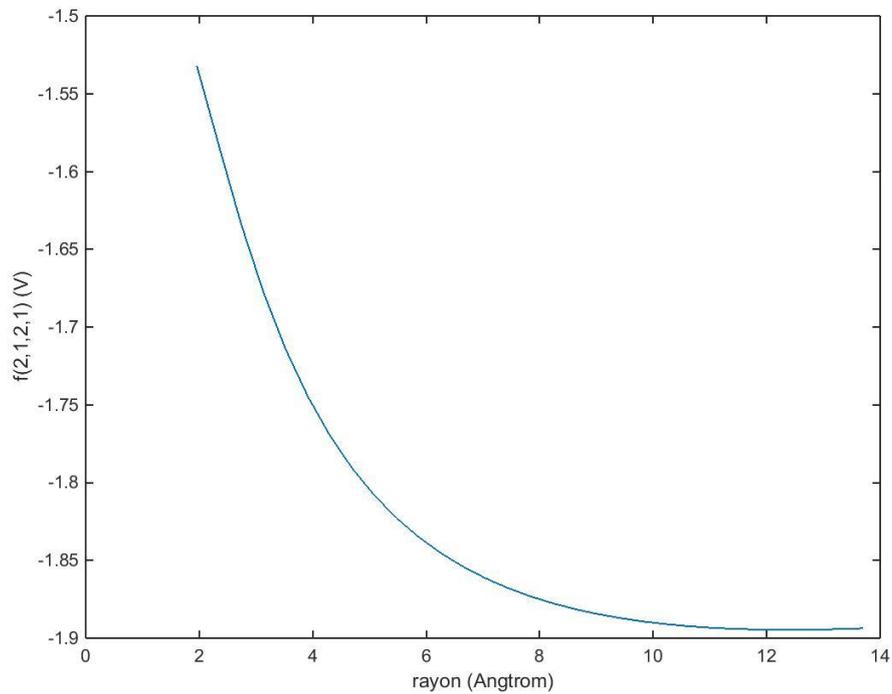


fig 43. Variation du coefficient f_{2121} d'un nanotube de carbone selon son rayon pour une longueur constante de 20.6 nm

Nous pouvons voir un effet de taille lorsque le rayon est inférieur à 10 Å, puis une stabilisation lorsque le rayon dépasse 12 Å, avec une valeur d'environ $f_{2121} = -1,9$ V et de $f_{2211} = -2,2$ V.

4.2 Variation des éléments de f selon la longueur

On étudie maintenant l'influence de la longueur d'un nanotube (10,0). On fixe donc le rayon du nanotube mais on fait varier sa longueur. Dans ce qui suit, nous calculerons le coefficient flexoélectrique par une dérivée seconde évaluée sans déformation du nanotube, grâce à l'expression analytique démontrée au chapitre 4.

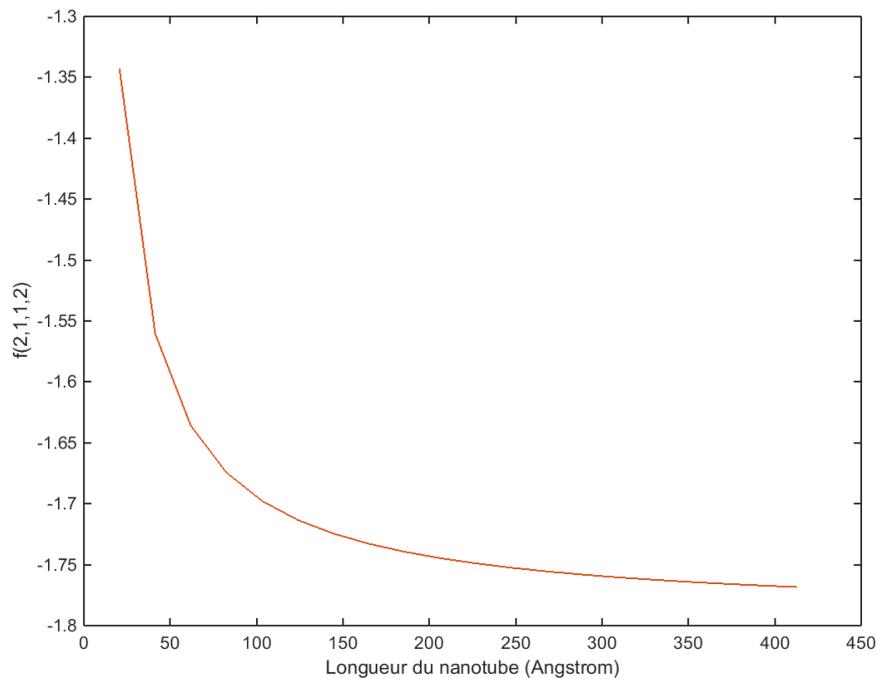


fig 44. Coefficient flexoélectrique f_{2121} selon la longueur du nanotube (10,0)

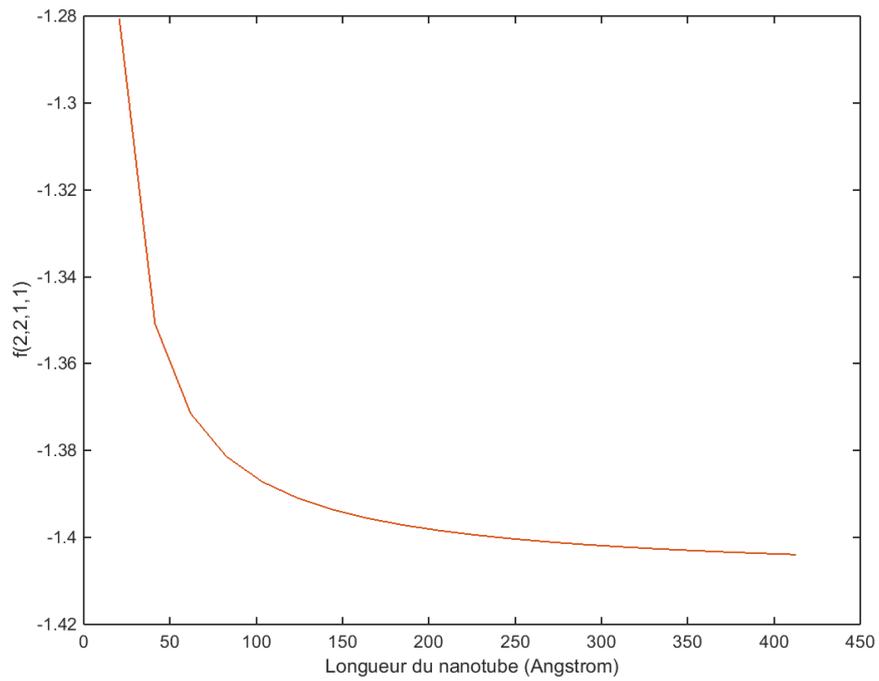


fig 45. Coefficient flexoélectrique f_{2211} selon la longueur du nanotube (10,0)

Les coefficients commencent à être constants lorsque la longueur du nanotube atteint les 35 nm. Lorsque la longueur du nanotube est inférieure à 5 nm, l'effet de la longueur devient important.

Conclusion et perspectives

Tout d'abord, nous avons utilisé la méthode des puissances virtuelles afin d'obtenir les équations d'équilibre des milieux déformables électro-magnéto-thermo-mécaniques. Nous avons appliqué les résultats généraux aux milieux semi-conducteurs déformables avec des gradients de déformation, de polarisation et de magnétisation. La combinaison entre la méthode du principe des puissances virtuelles et les premier et second principes de la thermodynamique, qui traduisent la conservation de l'énergie et la contrainte de production de l'entropie, nous a donné l'inégalité très utile de Clausius-Duhem. Cette inégalité nous a permis de retrouver, voire de généraliser, les lois de comportement usuelles de matériaux semi-conducteurs, comme par exemple les lois de la déformation, de la piézoélectricité ou de la flexoélectricité que nous pouvons trouver dans la littérature. Mais ce travail a aussi permis d'avoir une théorie unifiée (écrite en unités SI et non en unités Lorentz-Heaviside comme précédemment) qui peut traduire un plus grand nombre de phénomènes, ce qui permettra par la suite d'être utilisé pour l'étude de beaucoup de phénomènes autres que la piézoélectricité ou la flexoélectricité. Indépendamment de l'intérêt que présente ce modèle, la méthode illustre la simplicité de la mise en œuvre du principe des puissances virtuelles.

Nous avons ensuite présenté un modèle atomistique (codé en langage Fortran 9x) permettant de caractériser les propriétés électromécaniques de structures carbonées (le graphène, le graphite, les nanotubes de carbone, le diamant...). Ce modèle fondé sur l'approximation des dipôles-ponctuels distribués nous a permis de calculer les dipôles induits résultants d'un champ extérieur appliqué sur la structure. C'est par l'interaction entre ces dipôles induits que notre structure ne sera plus en équilibre mécanique. La déformation de la structure est alors calculée à partir de l'interaction entre les dipôles électriques et du potentiel AIREBO qui permet de rendre compte semi-empiriquement des liaisons entre les atomes (covalentes, Lennard-Jones..). Enfin, nous avons utilisé les résultats de Dumitrica et al., de

Kalinin et Meunier et de Kvashnin et al. afin de pouvoir ajouter les dipôles permanents créés par la courbure du matériau dans les interactions dipolaires. C'est en rajoutant ces dipôles créés par une hybridation des liaisons σ et π de chaque atome que nous pouvons modéliser les effets flexoélectriques de la structure.

Pour faire le lien entre ces 2 parties, il a fallu exprimer les variables macroscopiques de la théorie des milieux continus en fonction des variables microscopiques données par les modèles microscopiques en simulation atomistique. Pour cela, nous avons utilisé des hypothèses d'homogénéisation inspirée de la méthode de Cauchy-Born locale étendue, c'est-à-dire que nous avons supposé que le second gradient de la transformation était constant dans un VER. Nous avons pu établir, à partir des données du modèle atomistique, les tenseurs macroscopiques comme les tenseurs des contraintes du premier ou du second ordre ou le tenseur d'élasticité. Pour la partie électrique, nous avons fait une hypothèse d'homogénéisation sur la distribution des variations de dipôles dans un volume élémentaire. C'est à partir de cette méthode que nous avons pu calculer les tenseurs macroscopiques tels que le champ électrique local ou la constante diélectrique du matériau. Enfin, à partir de nos deux hypothèses d'homogénéisation précédentes (gradient de déformation et variation des dipôles homogène dans un VER), nous avons pu obtenir les tenseurs de couplages électromécaniques comme le tenseur de piézoélectricité ou de flexoélectricité. Nous en avons conclu que seuls les dipôles permanents créés par la courbure du matériau pouvaient contribuer à la flexoélectricité et que les dipôles induits qui dépendent du champ électrique extérieur ne peuvent contribuer qu'à des ordres supérieurs décrivant, par exemple, des strictiones lors de déformation linéaires ou de flexion. Enfin, à partir des équations que nous avons construites, nous avons pu illustrer numériquement comment il est possible de calculer les différentes constantes du matériau.

Le nombre d'atomes utilisés dans la simulation est limité par des contraintes de temps d'exécution (qui varie approximativement comme le cube du nombre d'atomes) et de

mémoire vive disponible (la quantité nécessaire varie approximativement comme le carré du nombre d'atomes). Pour modéliser une structure plus grande, il serait souhaitable de modéliser un couplage entre la simulation atomistique et la méthode des éléments finis. Dans notre étude, nous avons seulement traité le problème d'un matériau semi-conducteur dans le vide. Il serait néanmoins possible d'élargir le modèle à des matériaux qui seraient métalliques ou ioniques en ajoutant la distribution des charges dans notre modèle. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, il serait possible de modéliser l'influence des surfaces qui pourrait être due à l'encastrement. Dans l'état de l'art, nous avons vu que des quadripôles étaient utilisés par Ong et Vanderbilt dans leurs calculs ab-initio des composantes des tenseurs caractéristiques de la flexoélectricité. Dans l'un de ses articles, Maugin indique que les modèles avec des gradients de polarisation (et d'aimantation) dipolaire sont alternatifs aux modèles avec des multipôles d'ordre plus élevés et donnent des résultats très similaires. Il serait donc intéressant de vérifier ce point pour la flexoélectricité.

Un autre projet ambitieux pourrait être l'ajout d'un modèle prenant en compte les dipôles magnétiques dans le système pour pouvoir étudier des phénomènes de couplage mécano-électromagnétiques. C'est à partir de cette étude que nous pourrions faire d'autres recherches sur des domaines similaires à notre travail, comme l'étude du flexomagnétisme ou de la magnétostriction.

Pour finir, notons que des expériences sur des nanotubes de carbone sont en cours au laboratoire afin de quantifier l'énergie mécanique convertie en énergie électrique par la flexoélectricité.

Annexes

A. Théorème de la divergence surfacique

Rappelons le théorème de la divergence surfacique donné par Collet [15] (voir aussi [22] p. 22). On suppose que $\partial\mathcal{D}$ est une surface fermée traversée par une arête continue G donnant le contour de $\partial\mathcal{D}$, sur lequel on peut observer une discontinuité du vecteur unitaire extérieur normal \mathbf{n} . Sur chaque point G dans la fig 3, on peut introduire le vecteur unitaire $\boldsymbol{\tau}^+$ tangent à G^+ (respectivement $\boldsymbol{\tau}^-$ tangent à G^-) et orienté dans le sens direct par rapport à la normale extérieure \mathbf{n}^+ de $\partial\mathcal{D}^+$ (respectivement \mathbf{n}^- de $\partial\mathcal{D}^-$). Soit $\mathbf{b}^+ = \boldsymbol{\tau}^+ \times \mathbf{n}^+$ (respectivement $\mathbf{b}^- = \boldsymbol{\tau}^- \times \mathbf{n}^-$) le vecteur normal à G^+ et tangent à $\partial\mathcal{D}^+$ (respectivement G^- et tangent à $\partial\mathcal{D}^-$).

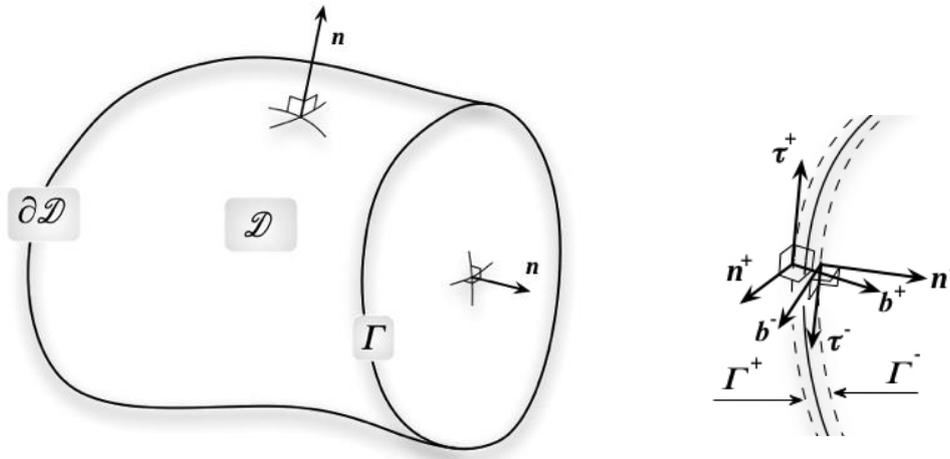


fig 46. Définition des vecteurs $\boldsymbol{\tau}^+$ et $\boldsymbol{\tau}^-$ tangent à l'arête G où le vecteur normal unitaire extérieur \mathbf{n} de la surface fermée $\partial\mathcal{D}$ est discontinue

Le théorème de la divergence surfacique est appliquée sur la surface $\partial\mathcal{D}^+$ et $\partial\mathcal{D}^-$:

$$\int_{\partial\mathcal{D}^+ - \Gamma^+} \hat{\nabla}_i q_i da = \int_{\partial\mathcal{D}^+ - \Gamma^+} n_i q_i (\hat{\nabla}_j n_j) da + \int_{\Gamma^+} b_i^+ q_i ds \quad (\text{A1})$$

$$\int_{\partial\mathcal{D}^- - \Gamma^-} \hat{\nabla}_i q_i da = \int_{\partial\mathcal{D}^- - \Gamma^-} n_i q_i (\hat{\nabla}_j n_j) da + \int_{\Gamma^-} b_i^- q_i ds \quad (\text{A2})$$

où $\hat{\nabla}$ donne l'opérateur du gradient surfacique définit par :

$$\hat{\nabla}_j \cdot = \mathbf{P}_{jk} \nabla_k \cdot = (d_{jk} - n_j n_k) \nabla_k \cdot \quad (\text{A3})$$

où \mathbf{P} correspond au projecteur au plan tangent à la surface plane de $\partial\mathcal{D} - \Gamma$. On utilise aussi la dérivée par rapport à la normale extérieure :

$$\frac{\partial \cdot}{\partial \mathbf{n}} = n_k \nabla_k \cdot \quad (\text{A4})$$

Finalement, à partir de (A1) et de (A2), on obtient (voir [15][10]) :

$$\int_{\partial\mathcal{D}^- - \Gamma^-} \hat{\nabla}_i q_i da = \int_{\partial\mathcal{D}^- - \Gamma^-} n_i q_i (\hat{\nabla}_j n_j) da + \int_{\Gamma^-} b_i q_i ds \quad (\text{A5})$$

Où on a introduit le saut à travers l'arête G :

$$b_i q_i = b_i^+ q_i + b_i^- q_i \quad (\text{A6})$$

B. La transformation de la puissance virtuelle des efforts intérieurs : Preuve de l'eqn (87)

Rappelons l'expression donnée dans (86).

$$\begin{aligned} p_{(i)}^* &= \sigma_{ij} D_{ij}^* + \mu_{ijk} v_{i,jk}^* - \rho^L E_i \hat{\pi}_i^* - \rho^L B_i \hat{\mu}_i^* + {}^L \mathcal{E}_{ij} \hat{\pi}_{ij}^* + \beta {}^L \mathcal{B}_{ij} \hat{\mu}_{ij}^* - \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \\ &+ \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} D_{ij}^{\alpha*} - \rho^L E_i^{\alpha} \hat{\pi}_i^{\alpha*} - \rho^L B_i^{\alpha} \hat{\mu}_i^{\alpha*} + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \hat{\pi}_{ij}^{\alpha*} + \beta {}^L \mathcal{B}_{ij}^{\alpha} \hat{\mu}_{ij}^{\alpha*} \right) \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

Pour simplifier, on ne prendra pas en compte les termes liées à la semi-conduction et on prendra $b = 1$ (le calcul est identique si on rajoute la semi-conduction).

Utilisant les identités de dérivation pour des tenseurs \mathbf{A} et \mathbf{B} , on a :

$$A_{ij} v_{i,j}^* = (A_{ij} v_i^*)_{,j} - A_{ij,j} v_i^* \quad (\text{A8})$$

$$B_{ijk} v_{i,jk}^* = (B_{ijk} v_{i,j}^*)_{,k} - (B_{ijk,k} v_i^*)_{,j} + B_{ijk,jk} v_i^*$$

Puisque $\boldsymbol{\sigma}$ est un tenseur symétrique, on obtient $S_{ij} \mathbf{D}_{ij}^* = S_{ij} \mathbf{V}_{i,j}^*$. Donc,

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) &= - \int_{\mathcal{D}} p_{(i)}^* d\omega \\
&= - \int_{\mathcal{D}} \left(\sigma_{ij} v_{i,j}^* + \mu_{ijk} v_{i,jk}^* - \rho {}^L E_i \hat{\pi}_i^* - \rho {}^L B_i \hat{\mu}_i^* + {}^L \mathcal{E}_{ij} \hat{\pi}_{ij}^* + {}^L \mathcal{B}_{ij} \hat{\mu}_{ij}^* \right) d\omega \\
&= - \int_{\mathcal{D}} \left((\sigma_{ij} v_i^*)_{,j} - \sigma_{ij,j} v_i^* + (\mu_{ijk} v_{i,j}^*)_{,k} - (\mu_{ijk,k} v_i^*)_{,j} + \mu_{ijk,kj} v_i^* \right. \\
&\quad \left. - \rho {}^L E_i \hat{\pi}_i^* - \rho {}^L B_i \hat{\mu}_i^* + {}^L \mathcal{E}_{ij} \hat{\pi}_{ij}^* + {}^L \mathcal{B}_{ij} \hat{\mu}_{ij}^* \right) d\omega
\end{aligned} \tag{A9}$$

On développe les dérivées de Jaumann données par les eqns (80)-(83) :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) &= - \int_{\mathcal{D}} \left((\sigma_{ij} v_i^*)_{,j} - \sigma_{ij,j} v_i^* + (\mu_{ijk} v_{i,j}^*)_{,k} - (\mu_{ijk,k} v_i^*)_{,j} + \mu_{ijk,kj} v_i^* \right) d\omega \\
&\quad + \int_{\mathcal{D}} \left(\rho {}^L E_i (\dot{\pi}_i^* - \Omega_{ij}^* \pi_j) + \rho {}^L B_i (\dot{\mu}_i^* - \Omega_{ij}^* \mu_j) \right. \\
&\quad \left. - {}^L \mathcal{E}_{ij} \left((\dot{\pi}_i^*)_{,j} - \Omega_{ik}^* \pi_{k,j} \right) - {}^L \mathcal{B}_{ij} \left((\dot{\mu}_i^*)_{,j} - \Omega_{ik}^* \mu_{k,j} \right) \right) d\omega
\end{aligned} \tag{A10}$$

Utilisant les identités suivantes :

$$\begin{aligned}
A_i B_j \Omega_{ij} &= \frac{1}{2} (A_i B_j - A_j B_i) v_{i,j} = A_{[i} B_{j]} v_{i,j} \\
A_{ij} B_{kj} \Omega_{ik} &= A_{ik} B_{jk} \Omega_{ij} = \frac{1}{2} (A_{ik} B_{jk} - A_{jk} B_{ik}) v_{i,j} = A_{[i|k|} B_{j]k} v_{i,j}
\end{aligned} \tag{A11}$$

$$A_{ij} (\dot{B}_i)_{,j} = (A_{ij} \dot{B}_i)_{,j} - A_{ij,j} \dot{B}_i$$

Et appliquant le théorème de la divergence, on obtient l'expression de la puissance des efforts intérieurs:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) &= - \int_{\mathcal{D}} p_{(i)}^* d\omega \\
&= \int_{\mathcal{D}} \left(\sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L E_{[i} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k|} \pi_{j],k} - {}^L \mathcal{B}_{[i|k|} \mu_{j],k} \right)_{,j} v_i^* d\omega \\
&\quad + \int_{\mathcal{D}} \left[(\rho {}^L E_i + {}^L \mathcal{E}_{ij,j}) \dot{\pi}_i^* + (\rho {}^L B_i + {}^L \mathcal{B}_{ij,j}) \dot{\mu}_i^* \right] d\omega - \int_{\partial \mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow}} \left({}^L \mathcal{E}_{ij} n_j \dot{\pi}_i^* + {}^L \mathcal{B}_{ij} n_j \dot{\mu}_i^* \right) da \\
&\quad - \int_{\partial \mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow}} \left(\sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L E_{[i} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k|} \pi_{j],k} - {}^L \mathcal{B}_{[i|k|} \mu_{j],k} \right) n_j v_i^* da \\
&\quad - \int_{\partial \mathcal{D} - \Gamma_{\nearrow}} \mu_{ijk} v_{i,j}^* n_k da
\end{aligned} \tag{A12}$$

Afin de développer le dernier terme de l'équation (avec le facteur $v_{i,j}^*$ sur $\partial\mathcal{D} - \Gamma_\nearrow$), on va utiliser la dérivée par rapport à la normale extérieure $n_i \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} / \|\mathbf{q}\| n$, le gradient surfacique $\hat{\nabla}_i \cdot$ défini dans l'annexe précédente comme dans [11]:

$$\begin{aligned} v_{i,j}^* &= \nabla_j v_i^* = P_{jk} \nabla_k v_i^* + n_j n_k \nabla_k v_i^* \\ &= \hat{\nabla}_j v_i^* + n_j \frac{\partial}{\partial n} (v_i^*) \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

$$\text{avec} \quad \hat{\nabla}_j \bullet = P_{jk} \nabla_k \bullet = (\delta_{jk} - n_j n_k) \nabla_k \bullet \quad \text{et} \quad \frac{\partial \bullet}{\partial n} = n_k \nabla_k \bullet \quad (\text{A14})$$

Le produit interne entre T_{ij} et $v_{i,j}^*$ donné par (A13) nous donne :

$$T_{ij} v_{i,j}^* = T_{ij} \hat{\nabla}_j v_i^* + T_{ij} n_j \frac{\partial v_i^*}{\partial n} = \hat{\nabla}_j (T_{ij} v_i^*) - v_i^* \hat{\nabla}_j T_{ij} + T_{ij} n_j \frac{\partial v_i^*}{\partial n} \quad (\text{A15})$$

On applique ensuite le théorème de la divergence surfacique donné par (A3) :

$$\int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} \hat{\nabla}_j (T_{ij} v_i^*) da = \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} n_j T_{ij} v_i^* (\hat{\nabla}_p n_p) da + \int_{\Gamma_\nearrow} \llbracket b_j T_{ij} v_i^* \rrbracket ds \quad (\text{A16})$$

Puisque $T_{ij} = m_{ijk} n_k$, on trouve le dernier terme dans (A12) :

$$\begin{aligned} \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} T_{ij} v_{i,j}^* da &= \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} n_j T_{ij} v_i^* (\hat{\nabla}_p n_p) da + \int_{\Gamma_\nearrow} \llbracket b_j T_{ij} v_i^* \rrbracket ds + \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} \left(-v_i^* \hat{\nabla}_j T_{ij} + T_{ij} n_j \frac{\partial v_i^*}{\partial n} \right) da \\ &= - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\nearrow} \left[(\hat{\nabla}_j - n_j (\hat{\nabla}_p n_p)) T_{ij} - T_{ij} n_j \frac{\partial}{\partial n} \right] v_i^* da + \int_{\Gamma_\nearrow} \llbracket b_j T_{ij} v_i^* \rrbracket ds \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

Finalement, prenant en compte la semi-conduction, la puissance interne s'écrit :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{(i)}^*(\mathcal{D}, V^* \in \mathcal{V}_{obj}^*) &= \int_{\mathcal{D}} \left(\sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L E_{[i} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k]}^e \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{Z}_{[i|k]} \mu_{j],k} \right) v_{i,j}^* d\omega \\
&+ \int_{\mathcal{D}} \left[\left(\rho {}^L E_i + {}^L \mathcal{E}_{i,j}^e \right) \dot{\pi}_i^* + \left(\rho {}^L B_i + \beta {}^L \mathcal{Z}_{i,j} \right) \dot{\mu}_i^* \right] d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\rho} \left({}^L \mathcal{E}_{ij}^e n_j \dot{\pi}_i^* + \beta {}^L \mathcal{Z}_{ij} n_j \dot{\mu}_i^* \right) da \\
&- \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\rho} \left[\left(\sigma_{ij} - \mu_{ijk,k} + \rho {}^L E_{[i} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k]}^e \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{Z}_{[i|k]} \mu_{j],k} \right) n_j \right] v_i^* da \\
&+ \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\rho} \left[\left(\hat{\nabla}_j - n_j \left(\hat{\nabla}_\rho n_\rho \right) \right) \left(\mu_{ijk} n_k \right) \right] v_i^* da - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\rho} \mu_{ijk} n_j n_k \frac{\partial v_i^*}{\partial n} da - \int_{\Gamma_\rho} \left[\left[\mu_{ijk} n_k b_j \right] \right] v_i^* ds \\
&+ \int_{\mathcal{D}} \left[\sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} + \rho {}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k]}^{\alpha} \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{Z}_{[i|k]}^{\alpha} \mu_{j],k} \right) v_i^{\alpha*} + \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \right] d\omega \\
&+ \int_{\mathcal{D}} \sum_{\alpha} \left[\left(\rho {}^L E_i^{\alpha} + {}^L \mathcal{E}_{i,j}^{\alpha} \right) \dot{\pi}_i^{\alpha*} + \left(\rho {}^L B_i^{\alpha} + \beta {}^L \mathcal{Z}_{i,j}^{\alpha} \right) \dot{\mu}_i^{\alpha*} \right] d\omega - \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\rho} \sum_{\alpha} \left({}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} n_j \dot{\pi}_i^{\alpha*} + \beta {}^L \mathcal{Z}_{ij}^{\alpha} n_j \dot{\mu}_i^{\alpha*} \right) da \\
&- \int_{\partial\mathcal{D}-\Gamma_\rho} \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} + \rho {}^L E_{[i}^{\alpha} \pi_{j]} + \rho {}^L B_{[i}^{\alpha} \mu_{j]} - {}^L \mathcal{E}_{[i|k]}^{\alpha} \pi_{j],k} - \beta {}^L \mathcal{Z}_{[i|k]}^{\alpha} \mu_{j],k} \right) n_j v_i^{\alpha*} da
\end{aligned} \tag{A18}$$

C. Démonstration de l'inégalité de Clausius Duhem

On sait d'après (86) que :

$$\begin{aligned}
p_{(i)}^* &= \sigma_{ij} D_{ij}^* + \mu_{ijk} v_{i,jk}^* - \rho {}^L E_i \hat{\pi}_i^* - \rho {}^L B_i \hat{\mu}_i^* + {}^L \mathcal{E}_{ij}^e \hat{\pi}_{ij}^* + \beta {}^L \mathcal{Z}_{ij} \hat{\mu}_{ij}^* - \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} u_i^{\alpha*} \\
&+ \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} D_{ij}^{\alpha*} - \rho {}^L E_i^{\alpha} \hat{\pi}_i^{\alpha*} - \rho {}^L B_i^{\alpha} \hat{\mu}_i^{\alpha*} + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \hat{\pi}_{ij}^{\alpha*} + \beta {}^L \mathcal{Z}_{ij}^{\alpha} \hat{\mu}_{ij}^{\alpha*} \right)
\end{aligned} \tag{A19}$$

et d'après (134) :

$$\dot{q}_{em} = \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathbf{f}^{\alpha} \cdot \mathbf{u}^{\alpha}) \tag{A20}$$

On a donc :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} &= \sigma_{ij} D_{ij} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i \hat{\pi}_i - \rho {}^L B_i \hat{\mu}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij}^e \hat{\pi}_{ij} + \beta {}^L \mathcal{Z}_{ij} \hat{\mu}_{ij} - \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} u_i^{\alpha} \\
&+ \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^{\alpha} D_{ij}^{\alpha} - \rho {}^L E_i^{\alpha} \hat{\pi}_i^{\alpha} - \rho {}^L B_i^{\alpha} \hat{\mu}_i^{\alpha} + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \hat{\pi}_{ij}^{\alpha} + \beta {}^L \mathcal{Z}_{ij}^{\alpha} \hat{\mu}_{ij}^{\alpha} \right) + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathbf{f}^{\alpha} \cdot \mathbf{u}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{A21}$$

On développe les dérivées de Jaumann (voir le paragraphe 3.2) :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}_{em} &= \sigma_{ij} D_{ij} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i (\dot{\pi}_i - \Omega_{ik} \pi_{k,j}) - \rho {}^L B_i (\dot{\mu}_i - \Omega_{ik} \mu_{k,j}) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^\alpha \left((\dot{\pi}_i)_{,j} - \Omega_{ik} \pi_{k,j} \right) \\
&+ \beta {}^L \mathcal{R}_{ij} \left((\dot{\mu}_i)_{,j} - \Omega_{ik} \mu_{k,j} \right) - \sum_{\alpha} q_f^\alpha {}^L \mathcal{E}_i^\alpha (v_i^\alpha - v_i) \\
&+ \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^\alpha D_{ij}^\alpha - \rho {}^L E_i^\alpha (\dot{\pi}_i - \Omega_{ij}^\alpha \pi_j) - \rho {}^L B_i^\alpha (\dot{\mu}_i - \Omega_{ij}^\alpha \mu_j) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \left((\dot{\pi}_i)_{,j} - \Omega_{ik}^\alpha \pi_{k,j} \right) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^\alpha \left((\dot{\mu}_i)_{,j} - \Omega_{ik}^\alpha \mu_{k,j} \right) \right) \\
&+ \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^\alpha \cdot \mathcal{E} - \mathbf{f}^\alpha \cdot \mathbf{u}^\alpha)
\end{aligned} \tag{A22}$$

Puisque

$$\begin{aligned}
A_i \Omega_{ij} B_j &= A_{[i} B_{j]} v_{ij} \\
A_{ij} \Omega_{ik} B_{kj} &= A_{ik} \Omega_{ij} B_{jk} = A_{[i|k|} B_{j]k} v_{ij}
\end{aligned} \tag{A23}$$

On obtient :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}_{em} &= \left(\sigma_{ij} + \rho ({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]}) - ({}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^\alpha \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}^\alpha \mu_{j],k}) \right) v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i (\dot{\pi}_i) \\
&- \rho {}^L B_i (\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^\alpha \left((\dot{\pi}_i)_{,j} \right) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij} \left((\dot{\mu}_i)_{,j} \right) - \sum_{\alpha} q_f^\alpha {}^L \mathcal{E}_i^\alpha (v_i^\alpha - v_i) \\
&+ \sum_{\alpha} \left(\sigma_{ij}^\alpha + \rho ({}^L E_{[i}^\alpha \pi_{j]} + {}^L B_{[i}^\alpha \mu_{j]}) - ({}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^{\alpha} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}^{\alpha} \mu_{j],k}) \right) v_{i,j}^\alpha \\
&+ \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^\alpha (\dot{\pi}_i) - \rho {}^L B_i^\alpha (\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \left((\dot{\pi}_i)_{,j} \right) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^\alpha \left((\dot{\mu}_i)_{,j} \right) \right) \\
&+ \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^\alpha \cdot \mathcal{E} - \mathbf{f}^\alpha \cdot \mathbf{u}^\alpha)
\end{aligned} \tag{A24}$$

On reprend l'équation (117) :

$$t_{ij}^\alpha = \sigma_{ij}^\alpha + \rho ({}^L E_{[i}^\alpha \pi_{j]} + {}^L B_{[i}^\alpha \mu_{j]}) - ({}^L \mathcal{E}_{[i|k|}^{\alpha} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}^{\alpha} \mu_{j],k}) \tag{A25}$$

De plus, d'après (49) et (72) on a :

$$\mathbf{f}^\alpha = q_f^\alpha \mathcal{E}^\alpha \quad \mathbf{u}^\alpha = \mathbf{v}^\alpha - \mathbf{v} = \frac{\mathcal{F}^\alpha}{q_f^\alpha}$$

et donc :

$$\mathbf{f}^\alpha \mathbf{u}^\alpha = \mathcal{E}^\alpha \cdot \mathcal{F}^\alpha$$

On reprend ensuite l'équation (A24) en utilisant (A25) et (A26):

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}_{em} &= \left(\sigma_{ij} + \rho ({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]}) - ({}^L \mathcal{E}_{[i,k]}^{\mathcal{E}} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i,k]}^{\mathcal{R}} \mu_{j],k}) \right) v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i(\dot{\pi}_i) \\
&- \rho {}^L B_i(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\mathcal{E}}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\mathcal{R}}((\dot{\mu}_i)_{,j}) - \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} (v_i^{\alpha} - v_i) \\
&+ \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha}) v_{i,j}^{\alpha} \\
&+ \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^{\alpha}(\dot{\pi}_i) - \rho {}^L B_i^{\alpha}(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha}((\dot{\mu}_i)_{,j}) \right) \\
&+ \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{A27}$$

D'après les équations (143) et (144), on a :

$$t_{ij}^{\alpha} = -q_f^{\alpha} \mu^{\alpha} \delta_{ij} \tag{A28}$$

Donc :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}_{em} &= \left(\sigma_{ij} + \rho ({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]}) - ({}^L \mathcal{E}_{[i,k]}^{\mathcal{E}} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i,k]}^{\mathcal{R}} \mu_{j],k}) \right) v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i(\dot{\pi}_i) \\
&- \rho {}^L B_i(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\mathcal{E}}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\mathcal{R}}((\dot{\mu}_i)_{,j}) + \sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} (v_i) \\
&+ \sum_{\alpha} \left[(t_{ij}^{\alpha}) v_{i,j}^{\alpha} - q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} v_i^{\alpha} \right] \\
&+ \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^{\alpha}(\dot{\pi}_i) - \rho {}^L B_i^{\alpha}(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha}((\dot{\mu}_i)_{,j}) \right) \\
&+ \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{A29}$$

A partir des équations d'équilibre données par (115), on a :

$$t_{ij,j}^{\alpha} + q_f^{\alpha} (\mathcal{E}_i^{\mathcal{E}\alpha} + {}^L \mathcal{E}_i^{\mathcal{E}\alpha}) = 0 \tag{A30}$$

On obtient ainsi :

$$\sum_{\alpha} q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\mathcal{E}\alpha} (v_i) = -\sum_{\alpha} (t_{ij,j}^{\alpha} + q_f^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\mathcal{E}\alpha}) (v_i) \tag{A31}$$

On utilise ensuite les règles de dérivation :

$$\sum_{\alpha} (t_{ij,j}^{\alpha} + q_f^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\mathcal{E}\alpha}) (v_i) = -\sum_{\alpha} (q_f^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\mathcal{E}\alpha}) (v_i) - \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} v_i)_{,j} + \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha} v_{i,j} \tag{A32}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}_{em} = & \left(\sigma_{ij} + \rho({}^L E_{[i}\pi_{j]}) + {}^L B_{[i}\mu_{j]} - ({}^L \mathcal{E}_{[i|k|}\pi_{j]k} + \beta {}^L \mathcal{R}_{[i|k|}\mu_{j]k}) + \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha} \right) v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i(\dot{\pi}_i) \\
& - \rho {}^L B_i(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha}((\dot{\mu}_i)_{,j}) - \sum_{\alpha} (q_f^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\alpha})(v_i) - \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} v_i)_{,j} \\
& + \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha}) v_{i,j}^{\alpha} - q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} v_i^{\alpha} \\
& + \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^{\alpha}(\dot{\pi}_i) - \rho {}^L B_i^{\alpha}(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha}((\dot{\mu}_i)_{,j}) \right) \\
& + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{A33}$$

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}_{em} = & (\tilde{t}_{ij}^T) v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i(\dot{\pi}_i) \\
& - \rho {}^L B_i(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha}((\dot{\mu}_i)_{,j}) - \sum_{\alpha} (f_i^{\alpha})(v_i) - \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} v_i)_{,j} \\
& + \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha}) v_{i,j}^{\alpha} - q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} v_i^{\alpha} \\
& + \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^{\alpha}(\dot{\pi}_i) - \rho {}^L B_i^{\alpha}(\dot{\mu}_i) + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha}((\dot{\pi}_i)_{,j}) + \beta {}^L \mathcal{R}_{ij}^{\alpha}((\dot{\mu}_i)_{,j}) \right) \\
& + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{A34}$$

On simplifie enfin cette dernière équation :

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\alpha} (f_i^{\alpha})(v_i) - \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} v_i)_{,j} + \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha}) v_{i,j}^{\alpha} - q_f^{\alpha} {}^L \mathcal{E}_i^{\alpha} v_i^{\alpha} + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = - \sum_{\alpha} (f_i^{\alpha})(v_i) - \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} v_i)_{,j} + \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha}) v_{i,j}^{\alpha} + (t_{ij,j}^{\alpha} + q_f^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\alpha}) v_i^{\alpha} + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = - \sum_{\alpha} (f_i^{\alpha})(v_i) - \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} v_i)_{,j} + (t_{ij}^{\alpha} v_i^{\alpha})_{,j} + (q_f^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\alpha}) v_i^{\alpha} + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = - \sum_{\alpha} (f_i^{\alpha})(v_i) - (\mu^{\alpha} \delta_{ij} \mathcal{F}_i^{\alpha})_{,j} + (f_i^{\alpha}) v_i^{\alpha} + \sum_{\alpha} (\mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E} - \mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = \sum_{\alpha} \mathcal{F}^{\alpha} \cdot (\mathcal{E}^{\alpha} + \mathcal{E}) - (\mu^{\alpha} \delta_{ij} \mathcal{F}_i^{\alpha})_{,j} - \sum_{\alpha} (\mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = \sum_{\alpha} \mathcal{F}^{\alpha} \cdot (\mathcal{E}^{\alpha} + \mathcal{E}) - (\mu^{\alpha} \nabla \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) - \mathcal{F}^{\alpha} \nabla \cdot \mu^{\alpha} - \sum_{\alpha} (\mathcal{E}^{\alpha} \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = \sum_{\alpha} \mathcal{F}^{\alpha} \cdot (\mathcal{E} - \nabla \mu^{\alpha}) - (\mu^{\alpha} \nabla \cdot \mathcal{F}^{\alpha}) \\
& = \sum_{\alpha} \mathcal{F}^{\alpha} \cdot \mathcal{E}^{\alpha(eff)} - (\mu^{\alpha} \nabla \cdot \mathcal{F}^{\alpha})
\end{aligned} \tag{A35}$$

On obtient au final :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}^{em} &= \tilde{t}_{ij}^T v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i \dot{\pi}_i - \rho {}^L B_i \dot{\mu}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij} \dot{\pi}_{i,j} + {}^L \mathcal{B}_{ij} \dot{\mu}_{i,j} \\
&+ \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^{\alpha} \dot{\pi}_i - \rho {}^L B_i^{\alpha} \dot{\mu}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \dot{\pi}_{i,j} + {}^L \mathcal{B}_{ij}^{\alpha} \dot{\mu}_{i,j} \right) \\
&+ \sum_{\alpha} \left[\mathcal{E}^{\alpha(eff)} \cdot \mathcal{J}^{\alpha} - \mu^{\alpha} \nabla \cdot \mathcal{J}^{\alpha} \right]
\end{aligned} \tag{A36}$$

On retrouve la même expression que l'article de N. Daher (6.6) si on néglige la magnétisation, les gradients de polarisation et les gradients de déformations.

D. Démonstration des équations d'état dans le repaire Eulérien

On a démontré que :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}^{em} &= \tilde{t}_{ij}^T v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i \dot{\pi}_i - \rho {}^L B_i \dot{\mu}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij} \dot{\pi}_{i,j} + {}^L \mathcal{B}_{ij} \dot{\mu}_{i,j} \\
&+ \sum_{\alpha} \left(-\rho {}^L E_i^{\alpha} \dot{\pi}_i - \rho {}^L B_i^{\alpha} \dot{\mu}_i + {}^L \mathcal{E}_{ij}^{\alpha} \dot{\pi}_{i,j} + {}^L \mathcal{B}_{ij}^{\alpha} \dot{\mu}_{i,j} \right) \\
&+ \sum_{\alpha} \left[\mathcal{E}^{\alpha(eff)} \cdot \mathcal{J}^{\alpha} - \mu^{\alpha} \nabla \cdot \mathcal{J}^{\alpha} \right]
\end{aligned} \tag{A37}$$

Avec

$$\begin{aligned}
\tilde{t}_{ij}^T &= \sigma_{ij} + \rho ({}^L E_{[i} \pi_{j]} + {}^L B_{[i} \mu_{j]}) - ({}^L \mathcal{E}_{[i,k]} \pi_{j],k} + \beta {}^L \mathcal{B}_{[i,k]} \mu_{j],k}) + \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha} \\
&= t_{ij}^T + \mu_{ijk,k}
\end{aligned} \tag{A38}$$

Pour un problème électrostatique, on a alors :

$$\begin{aligned}
p_{(i)} + \dot{q}^{em} &= \tilde{t}_{ij}^T v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i \dot{\pi}_i + \mathcal{J}_i \mathcal{E}_i \\
\tilde{t}_{ij}^T &= \sigma_{ij} + \rho ({}^L E_{[i} \pi_{j]})
\end{aligned} \tag{A39}$$

D'après l'équation de Clausius-Duhem, on a :

$$-\rho \left(\frac{d\psi}{dt} + \eta \frac{d\theta}{dt} \right) + \tilde{t}_{ij}^T v_{i,j} + \mu_{ijk} v_{i,jk} - \rho {}^L E_i \dot{\pi}_i + \mathcal{J}_i \mathcal{E}_i + \theta \tilde{\mathbf{q}} \cdot \nabla \left(\frac{1}{\theta} \right) \geq 0$$

Le but est alors de calculer $v_{i,jk}$ et $v_{i,j}$ par rapport à \dot{F}_{ij} et \dot{G}_{iJK} . Voici le détail des calculs :

$$\begin{aligned}
\dot{F} &= \frac{d}{dt} x_{i,K} \\
&= vF \\
v &= \dot{F}F^{-1} \\
v_{i,j} &= \dot{F}_{ij} X_{J,j}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} G_{iKL} &= \frac{d}{dt} x_{i,KL} \\
&= v_{i,KL} \\
&= (v_{i,j} x_{j,K}),_L \\
&= v_{i,jL} x_{j,K} + v_{i,j} x_{j,KL} \\
&= v_{i,jk} x_{k,K} x_{j,L} + v_{i,j} x_{j,KL} \\
&= v_{i,jk} F_{kK} F_{jL} + v_{i,j} G_{jKL}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} G_{iKL} &= v_{i,jk} F_{kK} F_{jL} + v_{i,l} G_{iKL} \\
\dot{G}_{iKL} X_{Kj} X_{Lk} &= v_{i,jk} + v_{i,l} G_{iKL} X_{Kj} X_{Lk} \\
v_{i,jk} &= \dot{G}_{iKL} X_{Kj} X_{Lk} - v_{i,l} G_{iKL} X_{Kj} X_{Lk} \\
= v_{i,kj} &= \dot{G}_{iKL} X_{Kk} X_{Lj} - v_{i,l} G_{iKL} X_{Kk} X_{Lj}
\end{aligned}$$

Donc :

$$-\rho \left(\frac{d\psi}{dt} + \eta \frac{d\theta}{dt} \right) + \tilde{t}_{ij}^T v_{i,j} + \mu_{ijk} \left(\dot{G}_{iKL} X_{Kk} X_{Lj} - v_{i,l} G_{iKL} X_{Kk} X_{Lj} \right) - \rho^L E_i \dot{\pi}_i + \mathcal{I}_i \mathcal{E}_i + \theta \tilde{\mathbf{q}} \cdot \nabla \left(\frac{1}{\theta} \right) \geq 0$$

Puisque $\mu_{ijk} v_{i,l} G_{iKL} X_{Kk} X_{Lj} = \mu_{ilk} v_{i,j} G_{jKL} X_{Kk} X_{Ll}$

A40)

$$-\rho \left(\frac{d\psi}{dt} + \eta \frac{d\theta}{dt} \right) + (\tilde{t}_{ij}^T - \mu_{ilk} G_{jKL} X_{Kk} X_{Ll}) \dot{F}_{ij} X_{J,j} + \mu_{ijk} \left(\dot{G}_{iKL} X_{Kj} X_{Lk} \right) - \rho^L E_i \dot{\pi}_i + \mathcal{I}_i \mathcal{E}_i + \theta \tilde{\mathbf{q}} \cdot \nabla \left(\frac{1}{\theta} \right) \geq 0$$

Si on écrit l'énergie libre de Helmholtz en choisissant les variables indépendantes de la façon suivante :

$$\psi(x_{i,J}, x_{i,JK}, \pi_i, \theta) = \psi(F_{ij}, G_{iJK}, \pi_i, \theta)$$

On a :

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial \psi}{\partial F_{ij}} \frac{dF_{ij}}{dt} + \frac{\partial \psi}{\partial G_{iJK}} \frac{dG_{iJK}}{dt} + \frac{\partial \psi}{\partial \pi_i} \frac{d\pi_i}{dt} + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dt}$$

$$\begin{aligned}
& -\rho \left(\frac{d\psi}{d\theta} + \eta \frac{d\theta}{dt} \right) + \left[\left(\tilde{t}_{ij}^T - \mu_{ilk} G_{jKL} X_{Kk} X_{Ll} \right) X_{J,j} - \frac{\partial \psi}{\partial F_{ij}} \right] \dot{F}_{ij} + \left[\mu_{ijk} \left(X_{Kj} X_{Lk} \right) - \frac{\partial \psi}{\partial G_{iKL}} \right] \dot{G}_{iKL} \\
& - \left[{}^L E_i + \frac{\partial \psi}{\partial \pi_i} \right] \dot{\pi}_i + \mathcal{L}_i \mathcal{E}_i + \theta \tilde{\mathbf{q}} \cdot \nabla \left(\frac{1}{\theta} \right) \geq 0
\end{aligned} \tag{A41}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que cette inégalité soit vérifiée est que :

$$\begin{aligned}
\rho \frac{\partial \psi}{\partial F_{ij}} &= \left(\tilde{t}_{ij}^T - \mu_{ilk} G_{jKL} X_{Kk} X_{Ll} \right) X_{J,j} = \left(\sigma_{ij} + \rho ({}^L E_{[i} \pi_{j]}) - \mu_{ilk} G_{jKL} X_{Kk} X_{Ll} \right) X_{J,j} \\
\rho \frac{\partial \psi}{\partial G_{iKL}} &= \mu_{ijk} X_{Kj} X_{Lk} = Q_{iKL}
\end{aligned} \tag{A42}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \pi_i} = -{}^L E_i$$

On a alors les équations d'état en référentiel eulérien.

E. Glossaire

Dans cette table, on donne la dimension de toutes les variables, *Dimensions = M, L, T, I, θ* (*Masss, Longueur, Temps, Intensité électrique et Temperature*)

$$\begin{aligned}
[Force] &= M.L.T^{-2} & [Charge] &= I.T \\
[Energie] &= M.L^2.T^{-2} & [Voltage] &= M.L^2.I^{-1}.T^{-3} \\
[Puissance] &= M.L^2.T^{-3} & [Induction Magnétique] &= M.I^{-1}.T^{-2}
\end{aligned}$$

R_G = Référentiel Galiléen fixe

R_C = Référentiel en co-mouvement

On rappelle qu'il existe d'autres définitions du potentiel chimique, noté m^{β} , dans d'autres contextes, mais nous avons pris la même définition que Daher *et al.* dans [19].

Table 1: Liste des variables utilisées avec leur signification et leur dimension en unités SI

General notations and variables	Dimension
$c = \text{Speed of light in vaccum } (\approx 3.10^8 \text{ m/s})$	$L.T^{-1}$
$\mu_0 = \text{Permeability of vacuum } (= 4 \pi 10^{-7} \text{ N/A}^2)$	$M.L.I^{-2}.T^{-2}$

$\epsilon_0 = \text{Permittivity of vacuum } (= 1/[c^2 \mu_0])$	$M^{-1} . L^{-3} . I^2 . T^4$
$\theta = \text{Thermodynamic temperature (i.e. absolute temperature in Kelvin)}$	θ
$m^\alpha = \text{Individual mass of a particle } \alpha$	M
$q^\alpha = \text{Individual electric charge of a particle } \alpha$	$I.T$
$c_\lambda^\alpha = \text{Electric charge per unit mass of the } \alpha \text{ specie}$	$I.T.M^{-1}$
$c^\alpha = \text{Mass fraction of the } \alpha \text{ specie in the media}$	1
$\lambda^\alpha = \text{Mass per unit charge of the } \alpha \text{ specie}$	$M.I^{-1}.T^{-1}$
$\mu^\alpha = \text{Chemical potential of the } \alpha \text{ specie}$	$M.L^2.I^{-1}.T^{-3}$
δ_{ij} or $\delta_{KL} = \text{Kronecker delta such that :}$ $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{if } i = j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$	1
$\epsilon_{ijk} = \text{Levi - Civita symbol such that :}$ $e_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{if } (i, j, k) \text{ is } (1, 2, 3), (2, 3, 1) \text{ or } (3, 1, 2) \\ -1 & \text{if } (i, j, k) \text{ is } (1, 3, 2), (2, 1, 3) \text{ or } (3, 2, 1) \\ 0 & \text{if } i = j, j = k \text{ or } i = k \end{cases}$	1
$\mathcal{D} = \text{Material domain}$	L^3
$\partial\mathcal{D} = \text{External surface of the material domain } \mathcal{D}$	L^3
$\bar{\mathcal{D}} = \text{The outer of the material domain } \mathcal{D}$	L^3
In the actual configuration K_t	Dimension
$x_i = \text{Position variables in the actual configuration } K_t$	L
$\rho = \text{Mass density in } K_t \text{ (or mass per unit volume)}$	$M.L^{-3}$
$v_i = \text{Velocity referring to } R_G$	$L.T^{-1}$

$\nabla =$ Gradient operator in K_t (i.e. derivative with respect to the x_i variables)	L^{-1}
$\hat{\nabla} =$ Surface gradient operator in K_t	L^{-1}
$n_i \partial \bullet / \partial n =$ Exterior normal derivative operator	L^{-1}
$F_{ij} =$ Direct motion gradient (or Transformation gradient)	1
$J =$ Jacobian of the transformation F	1
$D_{ij} =$ Rate of strain tensor (i.e. symmetric part of $v_{i,j}$)	T^{-1}
$\Omega_{ij} =$ Rate of rotation tensor (i.e. skew-symmetric part of $v_{i,j}$)	T^{-1}
$v_i^\alpha =$ Velocity of the α specie referring to R_G	$L.T^{-1}$
$u_i^\alpha =$ Velocity of the α specie referring to R_C (or relative velocity)	$L.T^{-1}$
$q_f =$ Free charge density per unit volume	$I.T.L^{-3}$
$q_f^\alpha =$ Charge density of the α specie per unit volume	$I.T.L^{-3}$
$q^{\alpha(\text{eff})} =$ Effective charge density of the α specie per unit volume	$I.T.L^{-3}$
$r^\alpha =$ Source term of the α specie per unit volume	$I.L^{-3}$
$n^\alpha =$ Number of the α specie per unit volume	L^{-3}
$E_i =$ Macroscopic electric field referring to R_G	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
$\mathcal{E}_i =$ Macroscopic electromotive field referring to R_C (also called "electromotive intensity" by Maugin)	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
$\mathcal{E}_i^{\text{eff}} =$ Effective electromotive field referring to R_C (also called "Effective electromotive intensity" by Maugin)	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
$B_i =$ Macroscopic magnetic induction referring to R_G	$M.I^{-1}.T^{-2}$

$\mathcal{B}_i = \text{Macroscopic magnetic induction referring to } R_C$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
$B_i^{\text{eff}} = \text{Effective magnetic induction that act on the magnetic spin continuum}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
$H_i = \text{Magnetic field referring to } R_G$	$I.L^{-1}$
$\mathcal{H}_i = \text{Magnetic field referring to } R_C$	$I.L^{-1}$
$P_i = \text{Polarization referring to } R_G$	$I.T.L^{-2}$
$\mathcal{P}_i = \text{Polarization referring to } R_C$	$I.T.L^{-2}$
$\pi_i = \text{Polarization per unit mass}$	$I.T.L.M^{-1}$
$M_i = \text{Magnetization referring to } R_G$	$I.L^{-1}$
$\mathcal{M}_i = \text{Magnetization referring to } R_C$	$I.L^{-1}$
$\mu_i = \text{Magnetization per unit mass}$	$I.L^2.M^{-1}$
$D_i = \text{Dielectric displacement referring to } R_G$	$I.T.L^{-2}$
$J_i = \text{Total electric current per unit area referring to } R_G$	$I.L^{-2}$
$\mathcal{J}_i = \text{Conduction current density referring to } R_C \text{ (or current of free charges per unit area)}$	$I.L^{-2}$
$\mathcal{J}_i^\alpha = \text{Conduction current density of } \alpha \text{ charge carrier referring to } R_C \text{ (or current per unit area)}$	$I.L^{-2}$
$\mathcal{J}_i^{\alpha(\text{eff})} = \text{Effective conduction current of the } \alpha \text{ charge carrier referring to } R_C \text{ (or current per unit area)}$	$I.L^{-2}$
$\mathcal{E}_i^\alpha = \text{Macroscopic electric field referring to } R_C \text{ for the } \alpha^{\text{th}} \text{ continuum of charge}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$

$\mathcal{E}_i^{\alpha(\text{eff})} = \text{Effective electromotive field for the } \alpha \text{ specie}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
$\gamma = \text{Gyromagnetic ratio of electrons}$	$M^{-1}.I.T$
$d = \text{Electronic polarization inertia}$	$M^2.I^{-2}.T^{-2}$
${}^L B_i = \text{Local magnetic induction reflecting spin - lattice interaction}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
${}^L \mathcal{R}_{ij} = \text{Second order tensor of spin - spin interaction or exchange force}$	$M^2.I^{-1}.T^{-2}.L^{-2}$
${}^L B_i^\alpha = \text{Local magnetic induction of the } \alpha^{\text{th}} \text{ continuum of charge}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
${}^L B_i^T = \text{Total local magnetic induction}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
${}^L \mathcal{R}_{ij}^\alpha = \text{Second order tensor of the spin - spin interaction or exchange force of the } \alpha^{\text{th}} \text{ continuum of charge}$	$M^2.I^{-1}.T^{-2}.L^{-2}$
${}^L \mathcal{R}_{ij}^T = \text{Second order tensor of the total spin - spin interaction or total exchange force}$	$M^2.I^{-1}.T^{-2}.L^{-2}$
${}^L E_i = \text{Local Electric field}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L \mathcal{E}_{ij} = \text{Second order tensor of the shell - shell interaction force}$	$M^2.I^{-1}.L^{-1}.T^{-3}$
${}^L \mathcal{E}_i^\alpha = \text{Local electric field of the } \alpha^{\text{th}} \text{ continuum of charge}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L E_i^\alpha = \text{Local electric field of the } \alpha^{\text{th}} \text{ continuum of charge}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L E_i^T = \text{Total local electric field}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L \mathcal{E}_{ij}^\alpha = \text{Second order tensor of the shell - shell interaction tensor of the } \alpha^{\text{th}} \text{ continuum of charge}$	$M^2.I^{-1}.L^{-1}.T^{-3}$
${}^L \mathcal{E}_{ij}^T = \text{Second order tensor of the total shell - shell interaction tensor}$	$M^2.I^{-1}.L^{-1}.T^{-3}$
$\sigma_{ij} = \text{First order intrinsic symmetric stress tensor}$	$M.L^{-1}.T^{-2}$

$\sigma_{ij}^\alpha =$ First order intrinsic symmetric stress tensor acting on the α specie	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$\mu_{ijk} =$ Second order intrinsic stress tensor	$M.T^{-2}$
$f_i =$ Body force per unit volume excluding electromagnetic forces	$M.L^{-2}.T^{-2}$
$f_i^{em} =$ Electromagnetic body force per unit volume	$M.L^{-2}.T^{-2}$
$f_i^\alpha =$ Body force per unit volume acting on the α specie	$M.L^{-2}.T^{-2}$
${}_L f_i =$ Lorentz body force (of electromagnetic origin)(per unit volume)	$M.L^{-2}.T^{-2}$
T_i (and \bar{T}_i) = Surface force excluding electromagnetic force (and the reduced one)(per unit surface)	$M.L^{-1}.T^{-2}$
T_i^{em} (and \bar{T}_i^{em}) = Electromagnetic surface force (and the reduced one) (per unit volume)	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$C_{ij}^{em} =$ Skew – symmetric electromagnetic stress tenseur	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$c_i^{em} =$ Electromagnetic body couple (per unit volume)	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$R_i =$ Normal double traction (per unit length)	$M.T^{-2}$
L_i (and \bar{L}_i) = Linear traction on Γ (and the reduced one) (per unit length)	$M.T^{-2}$
$Q_i =$ Surface distribution of electric dipoles (per unit surface)	$I.T.L^{-1}$
$\mathcal{F}_i =$ Surface distribution of magnetic dipoles (per unit surface)	I
$t_{ij} =$ Nonsymmetric Cauchy stress tensor	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$t_{ij}^\alpha =$ Stress tensor in the α^{th} continuum of charge	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$t_{ij}^T =$ Total stress tensor	$M.L^{-1}.T^{-2}$

$\tilde{t}_{ij}^T = \text{Total symmetric stress tensor}$	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$t_{ij}^F = \text{Maxwell stress tensor (a symmetric tensor involving the electro - magnetic fields } \mathbf{E} \text{ and } \mathbf{B} \text{)}$	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$t_{ij}^{em} \text{ (and } \bar{t}_{ij}^{em} \text{)} = \text{Nonsymmetric electromagnetic stress tensor (and the reduced one)}$	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$K(\mathcal{D}) = \text{Total kinetic energy of the domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-2}$
$E(\mathcal{D}) = \text{Total internal energy contained in the domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-2}$
$\varepsilon = \text{Internal energy per unit mass}$	$L^2.T^{-2}$
$U^{em}(\mathcal{D}) = \text{Total electromagnetic energy of the electromagnetic fields (i.e. } \mathbf{E} \text{ \& } \mathbf{B} \text{) on account of magnetic dipoles and contained in domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-2}$
$\dot{Q}_h(\bar{\mathcal{D}}) = \text{Total rate of energy supplied by the outside of domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-3}$
$q_i = \text{Total power flux vector (per unit area)}$	$M.T^{-3}$
$h = \text{Radiation heat input per unit mass (i.e. power sources different from those included in } p_{(i)} \text{ and } \dot{q}_{em} \text{)}$	$L^2.T^{-3}$
$\tilde{q}_i = \text{Heat power flux vector (per unit area)}$	$M.T^{-3}$
$\dot{Q}_{em}(\bar{\mathcal{D}}) = \text{Rate of electromagnetic heat energy supplied by the outside of domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-3}$
$\mathcal{S}_i = \text{Poynting's vector referring to } R_C \text{ (or electromagnetic power flux)}$	$M.T^{-3}$
$\dot{q}_{em} = \text{Electromagnetic heat power source per unit volume}$	$M.L^{-1}.T^{-3}$
$N(\mathcal{D}) = \text{Total entropy of the domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$
$\eta = \text{Entropy per unit mass}$	$L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$
$\dot{\mathcal{N}}(\bar{\mathcal{D}}) = \text{Total rate of entropy supplied by the outside of domain } \mathcal{D}$	$M.L^2.T^{-3}.\theta^{-1}$

$\phi_i =$ Entropy flux vector (power per unit area and temperature)	$M.T^{-3}.\theta^{-1}$
$\sigma =$ Rate of created entropy per unit mass and temperature	$L^2.T^{-3}.\theta^{-1}$
$\Psi =$ Helmholtz free energy per unit mass	$L^2.T^{-2}$
$\rho_{(i)} =$ Power of internal forces per unit volume	$M.L^{-1}.T^{-3}$
$\overset{*}{P}_i =$ Convective - time derivative of the polarization \mathbf{P}	$I.L^{-2}$
$\hat{\pi}_{ij} =$ Convective - time derivative of the gradient of the polarization per unit mass $\boldsymbol{\pi}$	$I.M^{-1}$
$\overset{*}{M}_i =$ Convective - time derivative of the magnetization \mathcal{M}	$I.T^{-1}.L^{-1}$
$\hat{\mu}_{ij} =$ Convective - time derivative of the gradient of the magnetization per unit mass $\boldsymbol{\mu}$	$I.T^{-1}.L.M^{-1}$
$\hat{\mathbf{a}}_i = (D_J \mathbf{a})_i =$ Jaumann derivative of the vector \mathbf{a}	(Unit of \mathbf{a}) $.T^{-1}$
$\hat{\mathbf{a}}_{ij} =$ Specific time derivative tensor of the gradient of the vector \mathbf{a}	(Unit of \mathbf{a}) $.L^{-1}.T^{-1}$
$V^* =$ Virtual velocity	$L.T^{-1}$
$\mathcal{P}_{(a)}^* =$ Virtual power of inertial forces	$M.L^{-1}.T^{-3}$
$\mathcal{P}_{(i)}^* =$ Virtual power of internal forces	$M.L^{-1}.T^{-3}$
$\mathcal{P}_{(v)}^* =$ Virtual power of external volume forces	$M.L^{-1}.T^{-3}$
$\mathcal{P}_{(c)}^* =$ Virtual power of external contact (or surface) forces	$M.L^{-1}.T^{-3}$
$\mathcal{P}_{(e)}^* =$ Virtual power of "prescribed" forces	$M.L^{-1}.T^{-3}$

In the reference configuration K_R	Dimension
$X_i =$ Position variables in the reference configuration K_R	L
$\rho_0 =$ Mass density in K_R (or mass per unit volume)	$M.L^{-3}$
$\nabla_R =$ Gradient operator (i.e. derivative with respect to the X_i variables)	L^{-1}
$\tilde{T}_{KL} =$ 2 nd Piola Kirchhoff stress tensor	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$A_{KL} =$ First order stress tensor	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$T_{KLM} =$ Second order intrinsic stress tensor	$M.T^{-2}$
$\mathcal{P}_K =$ Polarization	$I.T.L^{-2}$
$\mathcal{P}_{KL} =$ Gradient of polarization per unit mass	$I.T.M^{-1}$
$\mathcal{M}_K =$ Magnetization	$I.L^{-1}$
$\mathcal{M}_{KL} =$ Gradient of magnetization per unit mass	$I.L.M^{-1}$
$\mathcal{J}_K^\alpha =$ Conduction current of the α charge carrier	$I.L^{-2}$
$R^\alpha =$ Source term of the α specie per unit volume	$I.L^{-3}$
$Q_K =$ Heat flux density	$M.T^{-3}$
$G_K =$ Gradient of temperature	$L^{-1}.\theta^{-1}$
$C_{KL} =$ Green deformation tensor	I
$E_{KL} =$ Lagrangian strain tensor	I
$F_{KLM} =$ Strain gradient tensor	L^{-1}

$\mathcal{E}_K^{\alpha(\text{eff})} = \text{Effective electric field (or electromotive intensity) for the } \alpha \text{ specie}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_K = \text{Local electric field}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_K^\alpha = \text{Local electric field for the } \alpha \text{ specie}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_K^T = \text{Total local electric field}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_{KL} = \text{Second order tensor of shell – shell interaction tensor}$	$M^2.I^{-1}.L^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_{KL}^\alpha = \text{Second order tensor of shell – shell interaction tensor for the } \alpha \text{ specie}$	$M^2.I^{-1}.L^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_{KL}^T = \text{Second order tensor of total shell – shell interaction tensor}$	$M^2.I^{-1}.L^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{B}_K = \text{Local magnetic induction}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
${}^L\mathcal{B}_K^\alpha = \text{Local magnetic induction for the } \alpha \text{ specie}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
${}^L\mathcal{B}_K^T = \text{Total local magnetic induction}$	$M.I^{-1}.T^{-2}$
${}^L\mathcal{B}_{KL} = \text{Second order tensor of spin – spin interaction or the exchange force}$	$M^2.I^{-1}.T^{-2}.L^{-2}$
${}^L\mathcal{B}_{KL}^\alpha = \text{Second order tensor of spin – spin interaction or the exchange force for the } \alpha \text{ specie}$	$M^2.I^{-1}.T^{-2}.L^{-2}$
${}^L\mathcal{B}_{KL}^T = \text{Second order tensor of total spin – spin interaction or the total exchange force}$	$M^2.I^{-1}.T^{-2}.L^{-2}$
Material property tensors	Dimension
$C = \text{Volume - specific heat capacity}$	$M.L^{-1}.T^{-2}.\theta^{-2}$
$\chi_{KL} = \text{First order tensor of dielectric susceptibilities}$	1

$^{12}\chi_{KIJ}$ = Second order tensor of dielectric susceptibilities	$M^{-2}.L^{-1}.I^2.T^4$
$^{22}\chi_{KLIJ}$ = Polarization gradient - electric gradient coupling tensor	$M^{-2}.L^4$
c_{IJKL} = First order tensor of elastic moduli	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$^{32}c_{HIJKL}$ = Second order tensor of elastic moduli	$M.T^{-2}$
$^{33}c_{KLMNOP}$ = Strain gradient – strain gradient coupling tensor	$M.L.T^{-2}$
h_{KIJ} = Tensor of piezoelectric coefficients	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
$^{31}f_{HIJK}$ = Tensor of flexoelectric coefficients	$M.L^2.I^{-1}.T^{-3}$
$^{22}f_{IJKL}$ = Gradient polarization – strain coupling tensor	$M^2.L^{-1}.I^{-1}.T^{-3}$
$^{32}f_{HIJKL}$ = Gradient polarization – strain gradient coupling tensor	$M^2.I^{-1}.T^{-3}$
p_K = Vector of pyroelectric coefficients	$L^{-2}.I.T.\theta^{-1}$
p'_{KL} = Temperature – gradient polarization coupling tensor	$M^{-1}.I.T.\theta^{-1}$
α_{KL} = Tensor of linear thermal expansion coefficients	$M.L^{-1}.T^{-2}.\theta^{-1}$
$^2\alpha_{KLM}$ = Temperature – strain gradient coupling tensor	$M.T^{-2}.\theta^{-1}$
δ^α = Chemical potential - electric charge per unit mass coupling tensor	$M^3.L^{-1}.I^{-2}.T^{-4}$
$^1\gamma_K^\alpha$ = Chemical potential – polarization coupling tensor	$M^2.L.I^{-2}.T^{-4}$
$^2\gamma_{KL}^\alpha$ = Chemical potential – polarization gradient coupling tensor	$M^3.L^{-1}.I^{-2}.T^{-4}$
$^2\lambda_{KL}^\alpha$ = Chemical potential – strain coupling tensor	$M^2.L^{-1}.I^{-1}.T^{-3}$
$^3\lambda_{KLM}^\alpha$ = Chemical potential – strain gradient coupling tensor	$M^2.I^{-1}.T^{-3}$
φ^α = Chemical potential – temperature coupling factor	$M^2.L^{-1}.I^{-1}.T^{-3}.\theta^{-1}$

${}^2T_{KL}^0 = \text{First order stress tensor at the natural state}$	$M.L^{-1}.T^{-2}$
${}^3T_{KLM}^0 = \text{Second order stress tensor at the natural state}$	$M.T^{-2}$
${}^L\mathcal{E}_K^0 = \text{The local electric field at the natural state}$	$M.L.I^{-1}.T^{-3}$
${}^L\mathcal{E}_{KL}^0 = \text{The second order local electric field at the natural state}$	$M^2.L^{-1}.I^{-1}.T^{-3}$
$\eta_0 = \text{Entropy per unit mass at the natural state}$	$L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$
$\mu^{\alpha 0} = \text{Chemical potential at the natural state}$	$M.L^2.I^{-1}.T^{-3}$
$\Sigma_0 = \text{Helmholtz free energy per unit volume at the natural state}$	$M.L^{-1}.T^{-2}$

F. Table de conversions de l'unité SI à CGS Lorentz-Heaviside

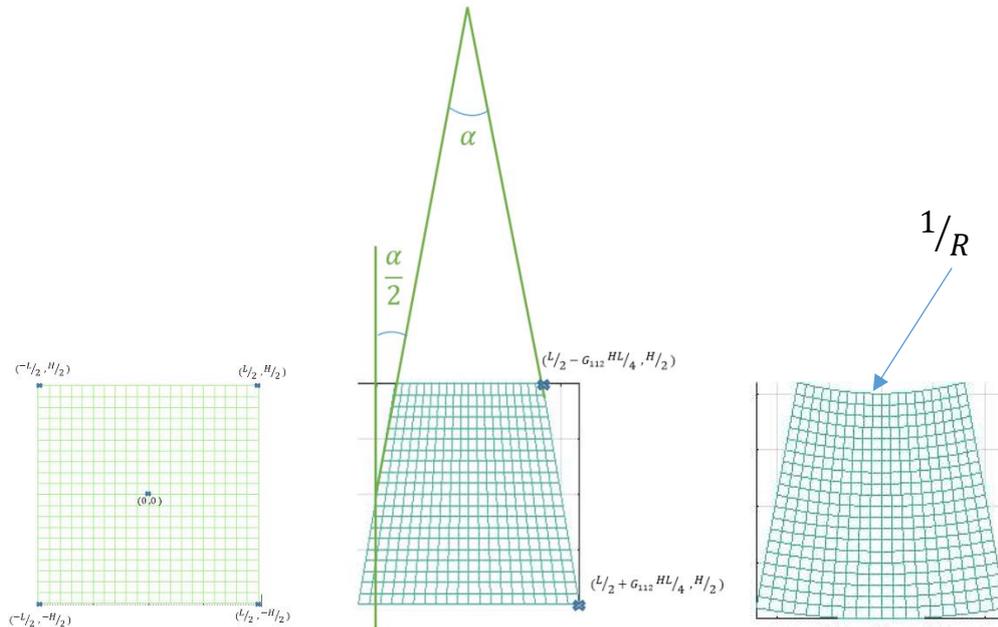
Nous utilisons le livre de J.D. Jackson "Classical Electrodynamics" pour proposer une conversion des équations des variables SI aux équations avec des variables données en CGS Lorentz-Heaviside. La transformation inverse est aussi valable. Le terme résiduel $\varepsilon_0\mu_0$ doit être remplacé par la célérité ($\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$).

Table 2: Conversion des variables pour passer des unités CGS Lorentz-Heaviside aux unités SI

CGS Lorentz-Heaviside	SI
$\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \left(\lambda^\alpha, \mu^\alpha, E_i, E_i^*, \mathcal{E}_i, \mathcal{E}_i^{eff}, \mathcal{E}_i^\alpha, \mathcal{E}_i^{\alpha(eff)}, L\mathcal{E}_{ij}, \right. \\ \left. L\mathcal{E}_i^\alpha, L E_i^\alpha, L E_i^T, L\mathcal{E}_{ij}^\alpha, L\mathcal{E}_{ij}^T, \mathcal{E}_K^{\alpha(eff)}, \right. \\ \left. L\mathcal{E}_K, L\mathcal{E}_K^\alpha, L\mathcal{E}_K^T, L\mathcal{E}_{KL}, L\mathcal{E}_{KL}^\alpha, L\mathcal{E}_{KL}^T \right)$	$\left(\lambda^\alpha, \mu^\alpha, E_i, E_i^*, \mathcal{E}_i, \mathcal{E}_i^{eff}, \mathcal{E}_i^\alpha, \mathcal{E}_i^{\alpha(eff)}, L\mathcal{E}_{ij}, \right. \\ \left. L\mathcal{E}_i^\alpha, L E_i^\alpha, L E_i^T, L\mathcal{E}_{ij}^\alpha, L\mathcal{E}_{ij}^T, \mathcal{E}_K^{\alpha(eff)}, \right. \\ \left. L\mathcal{E}_K, L\mathcal{E}_K^\alpha, L\mathcal{E}_K^T, L\mathcal{E}_{KL}, L\mathcal{E}_{KL}^\alpha, L\mathcal{E}_{KL}^T \right)$
$\sqrt{\epsilon_0} \left(q^\alpha, q_f, q_f^\alpha, q_f^{\alpha(eff)}, Q_i, c_\lambda^\alpha, r^\alpha, \right. \\ \left. R^\alpha, Q_K, J_i, J_K^\alpha, \mathcal{J}_i, \mathcal{J}_i^{\alpha(eff)} \right)$	$\left(q^\alpha, q_f, q_f^\alpha, q_f^{\alpha(eff)}, Q_i, c_\lambda^\alpha, r^\alpha, \right. \\ \left. R^\alpha, Q_K, J_i, J_K^\alpha, \mathcal{J}_i, \mathcal{J}_i^{\alpha(eff)} \right)$
$\sqrt{\epsilon_0} \left(P_i, \mathcal{P}_i, D_i, \pi_i, \dot{\pi}_i, (\dot{\pi}_i)_j, \hat{\pi}_i, \right. \\ \left. \hat{\pi}_{ij}, \hat{\pi}_i^\alpha, \hat{\pi}_{ij}^*, P_i, \hat{\pi}_{ij}, \mathcal{P}_K, \mathcal{P}_{KL} \right)$	$\left(P_i, \mathcal{P}_i, D_i, \pi_i, \dot{\pi}_i, (\dot{\pi}_i)_j, \hat{\pi}_i, \right. \\ \left. \hat{\pi}_{ij}, \hat{\pi}_i^\alpha, \hat{\pi}_{ij}^*, P_i, \hat{\pi}_{ij}, \mathcal{P}_K, \mathcal{P}_{KL} \right)$
$\frac{1}{\sqrt{\mu_0}} \left(\gamma, M_i, \mathcal{M}_i, H_i, \mathcal{H}_i, \mu_i, \dot{\mu}_i, (\dot{\mu}_i)_j, \hat{\mu}_i, \right. \\ \left. \hat{\mu}_{ij}, \hat{\mu}_i^\alpha, \hat{\mu}_{ij}^*, \mathcal{M}_i, \hat{\mu}_{ij}, \mathcal{M}_K, \mathcal{M}_{KL}, \mathcal{J}_i \right)$	$\left(\gamma, M_i, \mathcal{M}_i, H_i, \mathcal{H}_i, \mu_i, \dot{\mu}_i, (\dot{\mu}_i)_j, \hat{\mu}_i, \right. \\ \left. \hat{\mu}_{ij}, \hat{\mu}_i^\alpha, \hat{\mu}_{ij}^*, \mathcal{M}_i, \hat{\mu}_{ij}, \mathcal{M}_K, \mathcal{M}_{KL}, \mathcal{J}_i \right)$
$\sqrt{\mu_0} \left(B_i, \mathcal{B}_i, B_i^{eff}, L B_i, L\mathcal{B}_{ij}, L B_i^\alpha, L B_i^T, L\mathcal{B}_{ij}^\alpha, \right. \\ \left. L\mathcal{B}_{ij}^T, L\mathcal{B}_K, L\mathcal{B}_K^\alpha, L\mathcal{B}_K^T, L\mathcal{B}_{KL}, L\mathcal{B}_{KL}^\alpha, L\mathcal{B}_{KL}^T \right)$	$\left(B_i, \mathcal{B}_i, B_i^{eff}, L B_i, L\mathcal{B}_{ij}, L B_i^\alpha, L B_i^T, L\mathcal{B}_{ij}^\alpha, \right. \\ \left. L\mathcal{B}_{ij}^T, L\mathcal{B}_K, L\mathcal{B}_K^\alpha, L\mathcal{B}_K^T, L\mathcal{B}_{KL}, L\mathcal{B}_{KL}^\alpha, L\mathcal{B}_{KL}^T \right)$
$\frac{1}{e_0} \left(d, C_{KL}, {}^{12}C_{KLI}, {}^{22}C_{KLIJ}, d^a, {}^1g_K^a, {}^2g_{KL}^a \right)$	$\left(d, C_{KL}, {}^{12}C_{KLI}, {}^{22}C_{KLIJ}, d^a, {}^1g_K^a, {}^2g_{KL}^a \right)$
$\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \left(h_{KIJ}, {}^{31}f_{HIJK}, {}^{22}f_{IJKL}, {}^{32}f_{HIJKL}, p_K, p'_{KL} \right. \\ \left. {}^2\lambda_{KL}^\alpha, {}^3\lambda_{KLM}^\alpha, \varphi^\alpha, L\mathcal{E}_K^0, L\mathcal{E}_{KL}^0, \mu^{\alpha 0} \right)$	$\left(h_{KIJ}, {}^{31}f_{HIJK}, {}^{22}f_{IJKL}, {}^{32}f_{HIJKL}, p_K, p'_{KL} \right. \\ \left. {}^2\lambda_{KL}^\alpha, {}^3\lambda_{KLM}^\alpha, \varphi^\alpha, L\mathcal{E}_K^0, L\mathcal{E}_{KL}^0, \mu^{\alpha 0} \right)$

G. Lien entre G et la courbure et l'angle de déflexion

On peut calculer l'angle α à partir des figures suivantes :



On trouve :

$$\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = -\frac{G_{112}L}{2}$$

Soit R le rayon de courbure, avec $G_{211} = \frac{1}{R}$ si la courbure reste perpendiculaire à sa section

alors :

$$R\alpha = L,$$

Pour un angle faible,

$$\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \approx \frac{\alpha}{2} = -\frac{G_{112}L}{2}$$

Donc

$$G_{112} = -G_{211} = -\frac{1}{R}$$

Titre : Etude de la flexoélectricité de nanosystèmes par le développement d'algorithmes mêlant approche atomistique et mécanique des milieux continus.

Mots clés : flexoelectricité, nanotube de carbone, milieux continus

Résumé : La flexoélectricité d'un matériau est sa capacité à se polariser électriquement sous l'effet d'un gradient de déformation. Bien qu'il existe dans tous les matériaux, ce phénomène est encore rarement utilisé car il est en général de très faible amplitude. Cependant, à l'échelle du nanomètre, la flexoélectricité est fortement augmentée. Le défi de ce travail est donc de proposer une modélisation multi-échelle permettant, d'une part, de caractériser et de quantifier les propriétés flexoélectriques et, d'autre part, de dimensionner un nanosystème mettant en évidence des effets flexoélectriques importants. Pour cela, nous avons choisi de nous intéresser à un nanosystème constitué d'un nanotube de carbone mono-paroi semi-conducteur. Dans le cadre des milieux continus, nous avons tout d'abord appliqué le principe des puissances virtuelles et la thermodynamique des milieux continus pour obtenir de façon systématique les équations constitutives d'un matériau aux comportements couplés

semi-conducteur élastique électro-magnétique, en prenant en compte les gradients de déformation, de polarisation électrique et d'aimantation. En parallèle, dans le cadre d'une approche atomistique, nous avons développé un modèle numérique afin de simuler l'effet flexoélectrique inverse de nano-objets tels que des nanotubes de carbone décrits atome par atome, avec des dipôles électriques permanents et induits sur chaque atome. Moyennant quelques hypothèses d'homogénéisation, nous avons couplé ces deux approches et obtenu les équations reliant les quantités atomistiques, calculées dans la simulation, aux quantités macroscopiques correspondantes, utilisées dans les équations constitutives des milieux continus préalablement déterminées. Les premiers résultats mettent en évidence une variation importante des éléments de l'un des tenseurs de flexoélectricité en fonction du rayon et de la longueur du nanotube.

Title : Study of flexoelectric nanosystems through the development of multi-scale algorithms mixing atomistic approach and continuum mechanics

Keywords : flexoelectricity, carbon nanotube, continuum

Abstract : The flexoelectricity tensor of a material characterizes its ability to polarize under the action of a deformation gradient. The phenomenon is still rarely used though it exists in every material, because the effects are usually very weak. However, for nanoscale systems, flexoelectricity can be largely enhanced because of a possibly much greater gradient. Thus, the aim of this PHD thesis is to build a model that would allow us to compute the characteristic tensors of flexoelectricity in order to design a nanosystem in which huge flexoelectric effects could be used for energy conversion. For that purpose, we have studied the flexion of several semi-conducting Single-Wall Carbon NanoTubes (SWCNT), considered either as continuous cylinders or as a discrete network of carbon atoms. In the continuum point of view, we have applied the principle of virtual powers and classical thermodynamics to systematically

obtain the constitutive equations of a semi-conducting, electro-magnetic deformable continuum, including the effects of the deformation, polarization and magnetization gradients. Meanwhile, we have improved an atomistic model with distributed permanent and induced dipoles to simulate the inverse flexoelectric effect on the SWCNTs. Using homogenization hypothesis, we have coupled these two approaches by obtaining the equations binding the atomistic quantities computed in the numerical simulations, with the corresponding macroscopic quantities used in the previously obtained constitutive equations. The first numerical results seem to show a notable variation of the elements of the flexoelectric tensors as a function of the radius and length of the SWCNT