

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Par :

Tamerabet Yassine

Thème :

**Développement de l'approche intelligence artificielle et de la
méthode variationnelle des amas (CVM) pour l'étude des
propriétés thermodynamiques des alliages métalliques**

Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES ET SEMI CONDUCTEURS

Soutenue le / / 2018

Devant le jury :

Président :	Aïssa Belgacem-Bouzida	Prof.	Université Batna 1
Rapporteur :	Fouzia Adjadj Bouharkat	Prof.	Université Batna 1
Examineurs :	Yassine Djaballah	Prof.	Université Batna 1
	Hakim Baaziz	Prof.	Université M'sila
	Zoulikha Charifi	Prof.	Université M'sila
	Abdallah Attaf	Prof.	Université de Biskra
Invité :	El Djemai Belbacha	Prof.	Université Batna 1

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَمَلِكِكُمْ مَلِكًا

وَكَانَ فَضِيلَ اللَّهِ عَلَيْكَ عَظِيمًا

REMERCIEMENT

JE REMERCIE DIEU LE TOUT PUISSANT DE M'AVOIR DONNÉ COURAGE, PATIENCE ET FORCE DURANT TOUTES CES ANNÉES D'ÉTUDE.

JE SUIS TRÈS HEUREUX DE TÉMOIGNER DE MA PROFONDE ESTIME À MON ENCADREUR MME FOUZIA ADJADJ BOUHARKAT, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BATNA 1, JE LUI SUIS TRÈS RECONNAISSANT DE M'AVOIR FAIT BÉNÉFICIER DES SES COMPÉTENCES SCIENTIFIQUES ET D'AVOIR PROPOSÉ ET DIRIGÉ CE TRAVAIL. JE TIENS À LUI EXPRIMER MON GRAND RESPECT ET MON ADMIRATION POUR SA PERSONNALITÉ ET SA GÉNÉROSITÉ ET JE LA REMERCIE DE M'AVOIR ORIENTÉ POUR LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL ET D'AVOIR ÉNORMÉMENT CONTRIBUÉ À MA FORMATION DANS CE DOMAINE.

JE REMERCIE VIVEMENT MONSIEUR AÏSSA BELGACEM BOUZIDA, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BATNA 1, QUI M'A FAIT L'HONNEUR DE PRÉSIDER MON JURY DE THÈSE ET JUGER MON TRAVAIL AINSI QUE POUR SA CONTRIBUTION À MA FORMATION.

JE TIENS À TÉMOIGNER MA GRANDE RECONNAISSANCE À MONSIEUR YASSINE DJABALLAH, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BATNA 1, D'AVOIR CONSENTI À ÉVALUER CETTE THÈSE.

MES REMERCIEMENTS VONT ÉGALEMENT À MONSIEUR, HAKIM BAAZIZ, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE M'SILA, POUR AVOIR ACCEPTÉ DE JUGER CE TRAVAIL ET DE PARTICIPER À CE JURY.

J'ADRESSE MES SINCÈRES REMERCIEMENTS À MADAME CHARIFI ZOULIKHA, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE M'SILA, D'AVOIR CONSACRÉ UNE PARTIE DE SON TEMPS POUR L'EXAMEN DE CETTE THÈSE.

JE NE SAURAI OUBLIER DE REMERCIER MONSIEUR ATTAFF ABDALLAH, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BISKRA, DE NE PAS AVOIR HÉSITÉ POUR L'EXAMEN DE CE TRAVAIL.

JE VOUDRAIS, AUSSI, REMERCIER MONSIEUR EL DJEMAÏ BELBACHA, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BATNA 1, QUI A ÉNORMÉMENT CONTRIBUÉ À MA FORMATION ET QUI A TRÈS VOLONTIERS ACCEPTÉ DE FAIRE PARTIE DE CE JURY.

MES REMERCIEMENTS VONT AUSSI À MES AMIS EN POST-GRADUATION ET PLUS PARTICULIÈREMENT, TOUFIK BENTERCIA ET ANOUNE MOUSSA POUR LEUR INESTIMABLE CONTRIBUTION DANS LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

ENFIN J'ADRESSE MES VIFS REMERCIEMENTS À TOUS MES ENSEIGNANTS ET COLLÈGUES ET TOUS CEUX QUI M'ONT AIDÉ DE PRÈS OU DE LOIN.

DEDICACES

JE DÉDIE CETTE THÈSE
À MES PARENTS,
À MA CHÈRE FEMME,
À MA FAMILLE,
À MES AMIS,
À TOUS CEUX QUI M'ONT
APPORTÉ LEUR AIDE.

Tamerabet yassine

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement.....	I
Table des matières	III
Introduction générale	2
Références bibliographiques	4

Chapitre I

Etude des systèmes Binaires. Aspect Thermodynamique

I.1 . Introduction.....	5
I. 2. Notions sur les diagrammes de phase.....	5
I.2.1. les alliages.....	4
I.2.2. phase.....	6
1.2.2.1. Définition de Gibbs.....	6
I.2.2.2. Idées actuelles attachés au concept de phases.....	6
I.2.2.2.1.Homogénéité de la composition	6
I.2.2.2.2.Structure d'une phase	7
I.2.2.2.3.Aspect densité ou masse volumique d'une phase	7
I.2.3. Solutions solides.....	7
I.2.3. 1. Règle des 15%.....	8
I.2.3.2. Règle de polarisation.....	8
I.2.3.3. Règle de la concentration électronique.....	8
I.3. Diagramme d'équilibre binaire.....	9
I.3.1. Mode de représentation.....	9
I.3.2.1. Nécessité de la modélisation.....	10
I.3.2.2.Condition d'équilibre.....	10
I.3.2.3.Degrés de liberté d'un système binaire.....	10
I.3.2.4. Règle des phases de Gibbs.....	11

I.4. Différentes formes de diagrammes d'équilibre binaires.....	12
I. 4.1. Diagrammes présentant une miscibilité totale.....	12
I. 4.2. Diagrammes présentant un palier péritectique	13
I. 4.3. Diagrammes présentant un palier eutectique.....	13
I.4.4. Diagrammes présentant des phases intermédiaires.....	15
I.4.5. Diagrammes présentant une lacune de solubilité à l'état liquide.....	15
I.5. Principes thermodynamiques des équilibres entre phases.....	16
I.5.1 Définition thermodynamique de l'équilibre entre phases.....	16
I.5.2. Grandeurs thermodynamiques extensives et intensives.....	18
I.5.3. Potentiels thermodynamiques.....	20
I.5.3.1. Fonction de Gibbs.....	20
I.5.3.2. Équations d'Euler et équations de Gibbs-Duhem.....	21
I.5.4. Système d'équations d'équilibre entre deux phases.....	22
I.5.5. Etats de référence.....	24
I.6. Analyse thermodynamique pour un alliage binaire A-B.....	24
I.7. Principe de détermination de l'équilibre entre deux phases.....	26
I.8. Conclusion.....	28
I.9. Références bibliographiques.....	29

CHAPITRE II

METHODE VARIATIONNELLE DES AMAS (CVM)

II.1 .Introduction.....	34
II.2. Généralités	34
II.3 .Méthode de Bagg et Williams.....	35
II .4. Méthodes quasi-chimiques	36
II. 5. Description du réseau cubique faces centrées en tétraédre réguliers.....	37
II. 6. Expression de l'entropie de configuration en CVM.....	38
II.7. Approximation du tétraédre irrégulier dans le réseau cubique centre.....	41
II.8. Méthodes de résolution des équations CVM	44
II.9. Grand potentiel et potentiels chimiques effectifs.....	44

II.10. Minimisation par rapport aux probabilités de l'amas maximal.....	45
II.11. Minimisation par rapport aux fonctions de corrélation.....	46
II .11 .1 .Définition de fonction de corrélation.....	47
II.11.2.Résolution des équations de corrélation.....	47
II.12.Principales bases théoriques liées aux deux méthodes itératives	48
II.12.1.Pseudo-code de la méthode d'itération naturelle (NIM).....	48
II.12.1.2.Procédure d'itération du NIM pour le tétraèdre régulier (fcc).....	50
II.12.2 .Newton-Raphson.....	51
II.13. Calcul de diagrammes d'équilibre de phases	51
II.13.1 .Caractéristiques des diagrammes.....	51
II.13. 2 .Diagrammes prototypes dans le réseau cubique à faces centrées.....	53
II.14. Conclusion.....	54
II.15. Références bibliographiques.....	55

Chapitre III

Méthodes Méta- heuristiques

III.1. Introduction	58
III. 2 .Algorithmes génétiques GA.....	59
III .2.1. Introduction.....	59
III .2.2. Principes et généralités.....	59
III .2.3. Fonctionnement d'algorithme génétique.....	60
III .2.1.2. Représentation.....	61
III .2.1.3. Evolution.....	61
III.2.1.3.1. Sélection des parents.....	61
III .2.1.3.2. Croisement.....	62
III .2.1.3.3. Mutation.....	62
III.3. Optimisation par essaim de particules (PSO).....	63
III.3.1. Principe fondamental.....	64
III.3.2. Pseudo code d'algorithme.....	65
III.4. Optimisation continue des colonies de fourmis (ACO).....	66
III.4.1.Algorithmes d'optimisation des colonies de fourmis.....	66

III.4. 2.Principe de l’algorithme.....	68
III.4. 3.Mise à jour de phéromones.....	68
III.4. 4.Algorithme de l'ACO.....	69
III.5. Méthode de recuit simulé.....	70
III.5.1. Principes de base.....	70
III.5.2.Probabilité de Boltzmann.....	72
III.5.3. Calendrier de refroidissement.....	73
III.5.4. Détermination de la température initiale.....	73
III.5.5. Détermination du nombre de transitions.....	74
III.5.6. Détermination du taux de refroidissement.....	74
III.5.7. Algorithme Recuit simulé.....	76
III.6. Conclusion.....	76
III.7.Références bibliographiques.....	77

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction	81
IV.2.Résolution des équations de corrélation	81
IV.3 .RESULTATS DE ALGORITHME GENETIQUE.....	83
IV.3.2 .Initialisation des valeurs des paramètres de l'algorithme génétique.....	84
IV.3 .3. Indicateurs de comparaison de performance.....	86
IV.4. RESULTATS DE METHODES ACO ET PSO	93
IV.4. 1. Techniques évolutionnaires proposées.....	93
IV.4.2. Optimisation de l'essaimage de particules.....	93
IV.4.3. Optimisation continue des colonies de fourmis.....	94

IV.5. RESULTATS DE RECUIT SUMELE (SA).....	96
IV .6.Conclusion.....	99
IV .7..Références bibliographiques.....	101
Conclusion générale et perspectives	104

Introduction générale

Introduction Générale

Actuellement, le monde naturel est devenu l'outil de base dans les recherches scientifiques car l'invention passe par une imitation d'un phénomène physique, transformée en une formulation mathématique et qui devient, par la suite, un modèle mathématique.

Pour résoudre un tel problème nous recourons à des méthodes d'optimisation. Il faut, dans ce cas, définir une fonction et connaître l'espace de recherche à optimiser. Le choix de la fonction d'évaluation mesurant la qualité de la connaissance candidate à l'extraction est particulièrement important et la qualité des résultats en dépend [1].

La Méthode variationnelle des amas (CVM) a été très réussie dans les calculs des diagrammes de phases ainsi que dans de nombreux problèmes de la science des matériaux liés aux transitions de phases pour lesquelles la nature des phases impliquées diffère uniquement dans les échanges des amas et les atomes sur le réseau de sites [2].

Cette méthode a été proposée en 1951 par Kikuchi [3,4]. Elle fournit des expressions analytiques de l'énergie interne, de l'entropie de configuration et de l'énergie libre du système en termes des variables de probabilité d'amas. La technique de calcul est relativement simple. Par la suite, Kikuchi a développé un algorithme efficace pour minimiser le grand potentiel en ce qui concerne les probabilités de cluster dans la CVM et il l'a appelé la méthode d'itération naturelle (NIM). La méthode Newton-Raphson (N-R) [a permis, a son tour de résoudre l'équation de minimisation en ce qui concerne les fonctions de corrélation en tant que variables indépendantes.

Ces dernières années [5], une attention particulière a été accordée à ce problème d'optimisation. Le but est de développer des algorithmes puissants permettant de trouver la meilleure solution (optimum global) en un temps de calcul acceptable. Récemment, plusieurs chercheurs se sont orientés vers une nouvelle classe de méthodes, nommées métaheuristiques qui sont des algorithmes proposés pour résoudre des problèmes d'optimisation difficiles pouvant donner rapidement une bonne approximation de l'optimum global.

Les métaheuristiques se distinguent des méthodes dites exactes, qui garantissent certes la résolution d'un problème, mais avec un temps de calcul parfois prohibitif. Parmi

Introduction Générale

cette classe, on trouve des métaheuristiques qui manipulent une population de solutions comme : les algorithmes génétiques (genetic algorithm, GA), l'optimisation par essaim de particules (particle swarm optimization, PSO), l'optimisation par colonies de fourmis (ant colony optimization, ACO), l'algorithme de recherche recuit simulé (SA) [5], etc.

Dans ce travail, nous considérons l'application et la comparaison entre les algorithmes GA, PSO, ACO SA et NIM, N-R pour la résolution du problème d'optimisation du grand potentiel.

Alors, nous proposons une approche basée sur les méthodes métaheuristiques pour l'optimisation du grand potentiel et l'objet de ce travail est d'examiner les techniques disponibles pour trouver les valeurs optimales des coefficients de fonctions des corrélations en minimisant la fonction de grand potentiel.

Les méthodes utilisées (NIM et N-R) sont des méthodes traditionnelles basées sur le gradient mais elles sont largement adoptées. La thèse s'appuie sur des algorithmes évolutifs auto-adaptatifs récemment développés qui sont meilleurs que les méthodes classiques.

Pour ce faire, la thèse est organisée comme suit :

Dans le premier chapitre, un bref aperçu sur les équilibres de phases binaires y est exposé.

Dans Le deuxième chapitre, nous décrivons la méthode variationnelle des amas (CVM).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques métaheuristiques (à population) notamment les méthodes les plus récentes telles que la méthode d'essaim de particules (PSO), la méthode des algorithmes génétiques (AG), la méthode d'algorithme colonie de fourmis (ACO) et recuit simulé (SA) pour l'optimisation du grand potentiel par la méthode (CVM).

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de simulation de l'application des méthodes métaheuristiques abordés dans le cadre de cette thèse.

Nous terminerons par une conclusion générale où nous résumons les principaux résultats auxquels ce travail a abouti et les perspectives de recherche qui nous semblent intéressantes pour d'éventuels travaux ultérieurs.

Références bibliographiques

[1] H.L. Lukas, J. Weiss and E.T. Henig, Strategies for the calculation of phase diagrams, Calphad, Vol. 06, N° 03, pp. 229–251, (1982).

[2] F.C. Campbell, Phase Diagrams Understanding the Basics, ASM International, USA, (2012).

[3] C. Colinet, Applications of the cluster variation method to empirical phase diagram calculations, Calphad, Vol. 25, N° 04, pp. 607–623. 540, Springer, Boston, MA, (2001).

[4] R. Kikuchia and K. Masuda-Jindo, Cluster variation method in the computational materials science, Calphad Vol. 26, N° 01, pp. 33–54, (2002).

[5] K.L. Du and M.N.S. Swamy, Search and Optimization by Metaheuristics Techniques and Algorithms Inspired by Nature, Springer International Publishing Switzerland, (2016).

Chapitre I

*Généralités sur les
équilibres de phases dans
les systèmes binaires*

I.1 Introduction

Ces dernières années, l'expression "Evaluation thermodynamique" est fréquemment employée au lieu de "calcul des diagrammes de phases". Ceci reflète le fait que le diagramme de phases est seulement une partie d'informations qui peut être obtenue à partir de ces calculs [1,2].

L'information numérique de diagramme de phases est nécessaire également dans d'autres efforts de modélisation. Quoique les diagrammes de phases représentent l'équilibre thermodynamique, il est bien établi que les équilibres de phases puissent être appliqués localement (équilibre local) pour décrire les interfaces entre les phases. Dans ces cas on assume que les concentrations à cette interface obéissent aux conditions de l'équilibre thermodynamique.

D'autres méthodes complémentaires sont parfois indispensables pour mettre en évidence certains types de changements de phases, ce qui montre que l'établissement d'un diagramme de phases est souvent une tâche difficile et compliquée à mettre en œuvre.

Dans ce chapitre, nous abordons brièvement la représentation géométrique des systèmes binaires et une approche thermodynamique.

I. 2. Notions sur les diagrammes de phase

La plus grande partie des métaux techniquement importants sont en fait constitués d'un mélange de types d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines coexistantes. Un tel mélange d'atomes est nommé un alliage, et les différentes structures cristallines ainsi que les arrangements non cristallins (le mélange liquide ou gazeux) sont nommés des phases [2].

I.2.1. Notion des alliages

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion qui actuellement en pleine évolution est progressivement étendue aux autres matériaux (Céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition et/ou une structure différentes, qui contribuent de manière synergique aux propriétés des matériaux.

I.2.2. Phase

1.2.2.1. Définition de Gibbs

Dans son traité « Equilibrium of Heterogeneous Substances » Gibbs [3] définit un concept très important auquel il attribue le nom de phase. Voici, littéralement traduite, la définition originale de Gibbs :

« Considérons différents corps homogènes qui peuvent être formés d'un nombre quelconque de substances, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera uniquement à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération, ni de leur quantité, ni de leur forme. Nous appellerons de tels corps, qui se distinguent par leur composition et leur état les différentes phases de la matière considérée ; regardons tous les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres, les surfaces de séparation étant planes, dans un équilibre qui ne dépend pas de résistances passives aux échanges, seront appelées coexistantes » [4].

I.2.2.2. Idées actuelles attachées au concept de phases

Trois Critères doivent être pris en compte pour définir et identifier une phase à l'intérieur d'un système :

I.2.2.2.1. Homogénéité de la composition

Pour mesurer la concentration locale d'une phase, il faut procéder à l'analyse chimique d'un certain prélèvement volumique de la substance.

Il est certain qu'il faut préciser la valeur de ce volume de prélèvement si la définition d'homogénéité doit avoir un sens. En effet, un volume de l'ordre de quelques angströms au cube isolerait l'atome, ce qui est une entité trop petite pour apprécier l'homogénéité d'un mélange. Un volume important permettrait, au contraire, des erreurs d'interprétation dans le cas de phases dispersées liées entre elles. On peut, donc, penser que le micron cube est une échelle intéressante de prélèvement.

D'autre part, la thermodynamique phénoménologique est toujours globalisante par

rapport à la réalité du matériau. Il existe dans le volume même d'une phase réputée homogène, des fluctuations locales de concentrations liées à la diffusion de la matière. Ces fluctuations peuvent être aléatoires ou bien s'organiser en ondulations de longueur d'onde définie, par exemple, dans le mécanisme de décomposition spinodale.

En général, on ne doit pas considérer une fluctuation locale de concentration comme un changement de phases. De la même façon un grain fraîchement cristallisé à partir d'un liquide présente toujours une hétérogénéité de composition entre le cœur et la surface de ses dendrites. On ne doit pas pour autant le considérer comme système polyphasé, mais comme une seule phase n'ayant pas encore totalement atteint son état d'équilibre.

I.2.2.2.2 .Structure d'une phase

Le critère d'analyse n'est pas suffisant pour s'assurer de l'unicité d'une phase dans un volume donné de matière, même très petit. Or une même phase ne peut posséder qu'une organisation structurale. On peut donc relier la notion de phase à celle de structure cristalline. La matière peut avoir une structure de type amorphe ou cristallisé. On doit considérer comme un changement de phase tout passage amorphe cristal ou tout changement de groupe de symétrie cristalline.

I.2.2.2.3.Aspect densité ou masse volumique d'une phase

A l'intérieur d'une même phase, on ne doit pas non plus observer une discontinuité de densité locale. Ce critère de densité pourrait être rattaché à la notion d'homogénéité de concentration locale si on utilisait comme paramètres de mesure les concentrations volumiques à la place des fractions molaires ou massiques. Soit ρ la masse volumique locale d'un élément ΔV de matériaux. A l'intérieur d'une même phase ρ ne doit subir aucune discontinuité. Les fluctuations de matière par diffusion et les fluctuations locales de volume interdisent de poser de façon absolue $\rho = \text{constante}$. Mais en pratique, on se rapproche de cette condition lorsque la phase est dans son état d'équilibre [5].

I.2.3. solutions solides

Par l'expérience quotidienne, on comprend intuitivement le phénomène de solubilité des liquides et celui de la dissolution d'un solide dans un liquide. La solubilité

d'un solide dans un autre solide est un phénomène entièrement analogue. En mélangeant deux éléments on forme une solution dont l'élément mineur s'appelle soluté.

Dans le cas de solide cristallin, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition globale soit différente.

Il existe deux types de solutions solides : solution solide d'insertion et solution solide de substitution. L'intervalle de concentration dans lequel la solution est stable est appelé domaine de solubilité.

Dans certain nombre de cas les constituants A et B, dans un alliage binaire par exemple, possèdent la même structure cristalline et la solubilité de A dans B ou de B dans A, peut être totale dans tout le domaine de concentration, c'est la solubilité illimitée.

La solubilité limitée est observée lorsque les rayons atomiques des constituants de la phase diffèrent trop ou lorsque leurs structures cristallines sont différentes. Il existe également des cas où la solubilité limitée résulte du fait que les constituants ont une forte tendance à se lier chimiquement. Dans ce cas A et B forment des composés intermédiaires.

I.2.3. 1. Règle des 15%

Si les rayons atomiques des éléments A et B diffèrent plus de 15%, la solubilité mutuelle de A et B est limitée. Lorsqu'ils diffèrent de moins de 15%, d'autres facteurs peuvent limiter la miscibilité des deux éléments. Ainsi le nickel et le cobalt sont miscibles en toutes proportions dans le fer γ , leur diamètre atomique est très voisin, mais le soufre, qui a le même rayon atomique que le fer, n'est pas miscible en toutes proportions dans ce dernier.

I.2.3.2.. Règle de polarisation

Plus les éléments A et B ont des électronégativités différentes, plus ils auront tendance à donner des phases intermédiaires stables. Par exemple l'argent et l'aluminium ont des rayons atomiques voisins mais forment trois phases intermédiaires.

I.2.3.3. Règle de la concentration électronique

La solubilité des solutions solides terminales et les domaines d'existence des composés ou solutions intermédiaires sont déterminés par des valeurs critiques de la concentration électronique, c'est à dire du nombre d'électrons de valence par atome.

Bien que cette notion de concentration électronique ait connu de grand succès, elle ne peut guère être étendue à d'autres métaux, la notion de nombre d'électron de valence par atome n'étant pas claire [6].

I.3. Diagramme d'équilibre binaire

I.3.1. Mode de représentation

Pour une pression constante, l'ensemble des équilibres entre les différentes phases existantes dans un système binaire peut être représenté dans un plan température composition, où la température est portée sur l'axe des ordonnées et la composition est portée sur l'axe des abscisses (figure I.1).

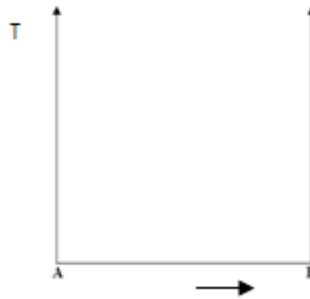


Figure I.1 : Plan de représentation d'un diagramme de phases binaire

Ce type de représentation est employé pour les métaux, puisque les variations de pression sont très faibles au cours des changements de phases. Le tracé des diagrammes doit obéir à certaines règles topologiques imposées par la thermodynamique.

Ces règles simples sont fort importantes et permettent, en particulier, de dessiner correctement un diagramme à partir des points expérimentaux :

1. Un diagramme biphasé (diphassé) est adjacent à deux domaines monophasés.
2. Deux domaines monophasés ou deux domaines diphassés peuvent pas être contigus, sauf si la ligne de séparation est horizontale (équilibre invariant entre trois phases) ou verticale (en fait une ligne double : le domaine de stabilité d'une phase peut être si étroit que le dessin confond ses deux limites de stabilité, cas des composés stœchiométriques).
3. Les domaines monophasés et diphassés sont séparés par des lignes continues ou par des points singuliers.

4. Tangente en un point multiple (changement de pente des limites de phase à une température de transition des courbes doivent pénétrer les domaines diphasés) (figure. I.3).

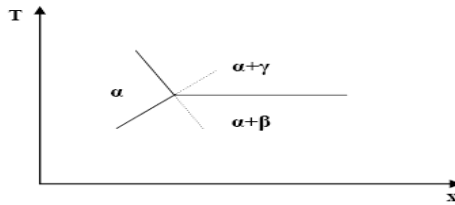


Figure I.2 : Disposition des courbes au palier d'invariance

I.3.2.1. Nécessité de la modélisation

Le calcul des équilibres de phase dans un système multi-constitué nécessite la minimisation de l'enthalpie libre totale de Gibbs, G , de toutes les phases qui existent dans cet équilibre :

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^{\varphi} = \text{minimum} \quad (\text{I.1})$$

I.3.2.2. Condition d'équilibre

Un système est en équilibre lorsque son énergie interne est minimale. Si ce système est à température et pression constante, son état d'équilibre est caractérisé par une enthalpie libre minimale [6]. Donc l'état d'équilibre d'un système isobare et isotherme est défini par l'équation :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{I.2})$$

Soit :

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0$$

Pour un système à deux constituants A-B avec deux phases α et β on trouve qu'à l'équilibre les potentiels chimiques de chaque constituant sont égaux dans toutes les phases en présence.

I.3.2.3. Règle des phases de Gibbs

Un équilibre thermodynamique au sein d'un système élaboré avec c constituants indépendant peut s'établir avec φ phases en coexistence.

L'équilibre est parfaitement défini si l'on connaît la composition chimique dans toutes les phases, la pression et la température cela représente un total de $\varphi (c-1)$ variables de composition chimique et deux variables intensive P et T . Ces variables ne sont pas indépendantes, c'est ce que l'on appelle la règle des phases de Gibbs qui dénombre parmi ces variables le nombre V de variables indépendantes [7].

En effet, chaque équilibre individuel entre deux phases impose entre ces variables c équations indépendantes. Avec φ phases au total on obtient ainsi $c(\varphi-1)$ équations d'équilibre. La variance du système est donc :

$$V = \varphi(c - 1) + 2 - c(\varphi - 1) = c + 2 - \varphi \quad (\text{I.3})$$

Equation dans laquelle 2 représente les variables intensives pression et température. Si l'on fixe la pression à une valeur constante la variance diminue d'une unité.

$$P = P_0 \quad V = c + 1 - \varphi \quad . \quad (\text{I.4})$$

Pour représenter graphiquement les diagrammes de phases, il convient de réduire le nombre de variables de façon à disposer de représentations à deux dimensions. La relation (I-2) montre qu'il est possible d'écrire la règle des phases de Gibbs en bloquant la pression à une valeur constante :

$$V = 3 - \varphi \quad (\text{I.5})$$

Ce qui conduit à une représentation plane.

Dans le plan à deux axes, x en abscisse et T en ordonnée, les domaines monophasés ($V=2$) occupent des portions de surface ; les domaines biphasés ($V=1$) sont des fuseaux plans compris entre leurs deux lignes conjuguées limitrophes et les domaines à trois phases, qui correspond à $V=0$, sont des segments isothermes appelés paliers invariants, sur lesquels trois points fixes représentent les compositions des trois phases invariante en équilibre et auxquels aboutissent les lignes conjuguées monovariantes situées au-dessus et en dessous de palier. Il n'y a jamais plus de trois phases coexistantes.

I.3.2.4. Degrés de liberté d'un système binaire

La règle des phases nous donne la variance d'un tel système :

$$V = C + 1 - \varphi = 3 - \varphi \text{ puisque } C = 2.$$

a) Si le système n'est formé que d'une phase, $V = 2$: ce système a deux degrés de liberté. Autrement dit, la température T et la concentration X_A peuvent varier indépendamment. Dans le diagramme d'équilibre, les points représentatifs de cette phase recouvrent une aire, correspondant au domaine d'existence de cette phase.

b) Si le système est formé de deux phases, $V = 1$: ce système a un degré de liberté. Or il est décrit par trois variables (la température, la concentration X_B^1 de B dans la première phase et la concentration X_B^2 de B dans la deuxième phase) ; on a donc deux relations entre es trois variables. Dans le diagramme d'équilibre, les points représentatifs d'un système binaire biphasé s'alignent donc sur deux courbes conjuguées. Ces courbes limitent le domaine d'existence du système biphasé

c) Si le système est triphasé (par exemple une phase liquide et deux phases solides de structure cristalline différente), la variance est nulle : un tel système ne peut exister que pour une valeur particulière des variables intensives qui le décrivent :

$$T = T_0, \quad X_B^1 = x_0, \quad X_B^2 = x_0', \quad X_B^3 = x_0''$$

d) Dans un système binaire, il ne peut exister simultanément plus de trois phases en équilibre.

I.4. Différentes formes de diagrammes d'équilibre binaires

I.4.1. Diagrammes présentant une miscibilité totale

Il est plus rare que deux métaux soient solubles en toute proportion à l'état solide car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations. L'allure de ce type de diagrammes est donnée figure I.3.

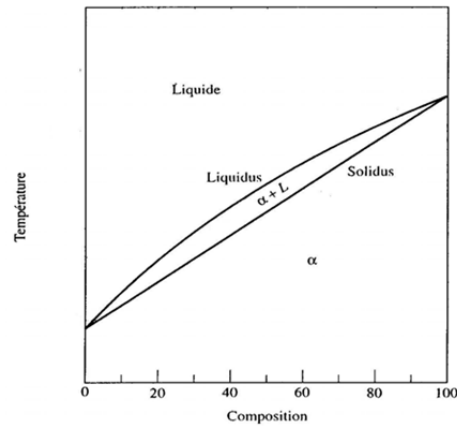


Figure I.3 : Diagramme de phases binaire présentant une miscibilité totale

I.4.2. Diagrammes présentant un palier péritectique

Ce type de diagramme présente une réaction invariante ($c=2$, $\varphi=3$, $V=0$), l'équilibre de trois phases dans un système binaire n'étant possible qu'à une température T_p , les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale (température constante) que l'on appelle le palier péritectique.

Dans le plan (T, x) du diagramme de phases il existe deux courbes conjuguées (figure I.4) qui délimitent les domaines à une phase (α ou β) et un domaine de deux phases. Tout alliage, dont le point figuratif tombe à l'intérieur de ce domaine, est un mélange de cristaux α et cristaux β . Ces deux sortes de cristaux étant faciles à distinguer au microscope. A la température du péritectique trois phases sont en équilibre, une solution liquide représentée par le point P et deux solutions solides représentées par les points S1 et S2 [8].

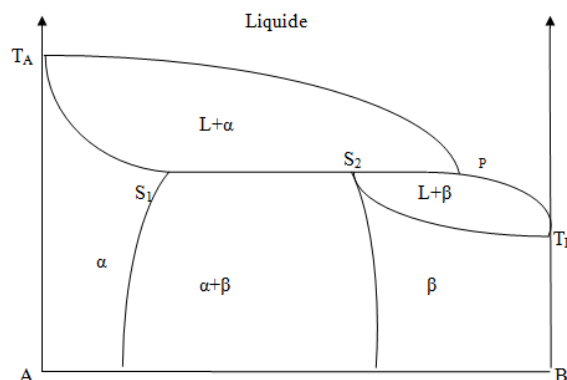


Figure I.4 : Diagramme de phases binaire péritectique

I.4.3. Diagrammes présentant un palier eutectique

La réaction eutectique correspond elle aussi à un système invariant. Dans le diagramme péritectique, le liquidus s'élève du point de fusion de l'un des deux constituants et présente une discontinuité à la température péritectique. Par contre dans un diagramme eutectique, le palier eutectique est au-dessous des températures de fusion des deux éléments purs.

Il n'est pas possible cependant de prévoir l'influence d'un soluté sur la température de solidification d'un solvant. Dans bien des cas la présence d'un élément dans un métal abaisse la température de solidification même si cet élément est plus réfractaire que le métal de base. Donc aux deux extrémités du diagramme, on retrouve deux fuseaux analogues aux précédents, mais ici les deux liquidus se rencontrent en un point E dont la température est inférieure aux points de fusion des deux éléments purs (figure I.5).

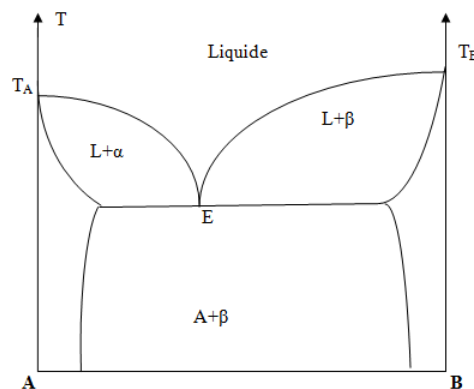


Figure I.5 : Diagramme de phases binaire eutectique

I. 4.4. Diagrammes présentant des phases intermédiaires

Les alliages binaires de deux métaux A et B peuvent contenir suivant leur composition, non seulement une solution solide riche en A ou une solution solide riche en B, mais encore une phase intermédiaire dont le domaine n'aboutit pas à une verticale extrême du diagramme. Lorsqu'on allie deux métaux on peut obtenir des phases intermédiaires qui ont des domaines d'existence assez larges.

Le cas des alliages de cuivre et de zinc, dont les diamètres atomiques sont voisins, a été particulièrement étudié. En plus des deux phases terminales α isomorphe au cuivre et η isomorphe au zinc, le diagramme révèle l'existence de quatre phases intermédiaires stable dans un domaine de température très étendu (Fig.I. 6) [9]. La première β est cubique centré, son domaine contient la composition équiatomique. Pour cette

composition, elle est ordonnée au-dessous de 470 °C et se représente par β' . La maille de la seconde, γ , est cubique géante et contient 52 atomes elle peut être considérée comme formée de 27 maille β avec disparition de deux atomes. La troisième ϵ est hexagonal compact, tandis que la phase δ n'est stable que dans un intervalle de température limité.

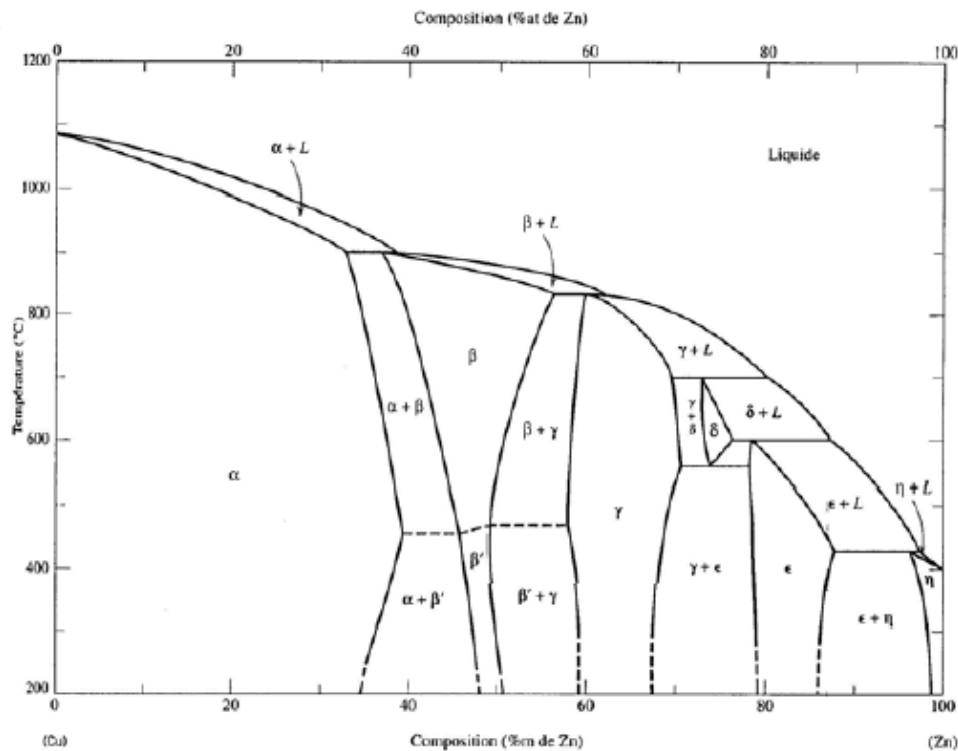


Figure I.6 : Diagramme de phases cuivre-zinc [9].

I.4.5. Diagrammes présentant une lacune de solubilité à l'état liquide

Nous avons supposé jusqu'à présent que les deux métaux à l'état liquide étaient solubles en toute proportions. Or, il existe des mélanges qui se séparent en deux liquides dans certaines limites de concentrations et de températures. Le plus souvent, chaque métal peut dissoudre une certaine quantité de l'autre de sorte que les deux couches sont des solutions diluées de A dans B et de B dans A. L'insolubilité totale est d'ailleurs théoriquement impossible, mais dans certain cas, rares d'ailleurs, comme celui du système (Pb–Al) on s'en rapproche beaucoup.

L'équilibre de deux phases liquides est régi, comme celui de deux phases solides, par deux courbes conjuguées. La solubilité réciproque augmente avec la température et l'on admet que pour une température critique, les deux liquides ont la même composition. La figure I.7 présente un exemple des diagrammes binaires présentant une miscibilité partielle à l'état liquide.

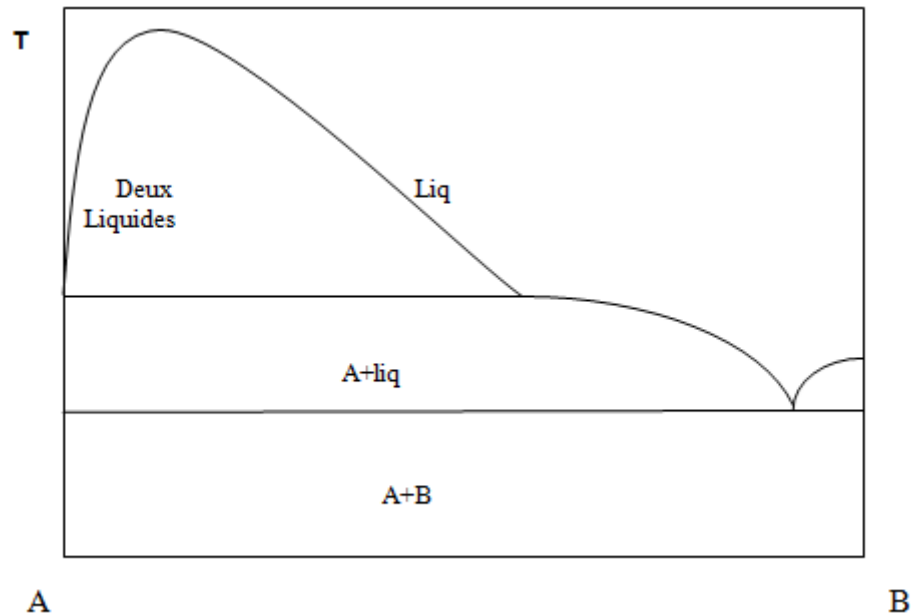


Figure I.7 : Diagramme binaire avec miscibilité partielle en phase liquide

I.5. Principes thermodynamiques des équilibres entre phases

I.5.1 Définition thermodynamique de l'équilibre entre phases

Un système fermé, isotherme et isobare est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction enthalpie libre de Gibbs G (plus simplement fonction de Gibbs) est minimale [10]. Cette fonction de Gibbs est la somme de deux contributions :

$$G = H - TS \quad (\text{I.6})$$

avec H l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante, T la température thermodynamique, et S l'entropie du système qui représente la mesure quantitative du désordre global du système [11,12].

La chaleur reçue par le système lors d'une évolution réversible isobare est reliée tout à la fois à la variation de l'enthalpie et à celle de l'entropie, c'est la relation de Clausius :

$$dQ = dH = TdS \quad (\text{I.7})$$

Cependant l'évolution interne du système obéit à deux impératifs contradictoires la tendance énergétique voudrait que l'enthalpie s'écoule au maximum vers l'extérieur ($dH < 0$), tandis que la tendance entropique voudrait que le désordre s'accroisse au maximum ($dS > 0$). Selon la relation (I.8), les variations de H et S ne sont pas indépendantes et c'est au minimum de la fonction G que la balance s'équilibre. Toutefois en considérant l'équation (I.7), on déduit que vers les basses températures l'influence entropique sera faible et que c'est la tendance

enthalpique qui régira l'équilibre, tandis qu'aux très hautes températures c'est la tendance au désordre qui l'emportera.

L'enthalpie de toute phase est décomposable en chaleur sensible qui représente l'énergie cinétique globale d'agitation des atomes et chaleur latente qui est la somme de toutes les énergies de liaison interatomiques ; ainsi dans une transition de phases, la variation de l'énergie globale de liaison des atomes représente la chaleur latente de la transition.

De la même façon le désordre global d'une phase est la somme de plusieurs contributions :

- l'entropie magnétique (distribution des spins demi-impairs).
- l'entropie de configuration (distribution des atomes sur les sites) ;
- l'entropie électronique (distribution des électrons sur les états quantiques) ;
- l'entropie d'agitation thermique (distribution des phonons) ;

Chacun de ces termes s'exprime par une formule de type Boltzmann :

$$S = K \ln(\omega_{eq}) \quad (\text{I.8})$$

avec le nombre de distributions microscopiques à l'équilibre de la population concernée (phonons, atomes, électrons, spins), qui représentent le même état macroscopique, et k la constante de Boltzmann.

Pour un système totalement isolé, c'est-à-dire pour lesquelles toutes formes d'échange d'énergie avec l'extérieur a été supprimée, l'énergie contenue à l'intérieur du système se conserve globalement. Le système isolé ne peut donc évoluer qu'à énergie constante. Dans ces conditions particulières, Clausius a posé comme second principe de la thermodynamique que l'état d'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'entropie du système est maximale. Boltzmann a montré ultérieurement que ce maximum d'entropie représentait le nombre maximal de distributions microscopiques possibles, pour un même état macroscopique, ce qui équivaut à placer le système dans son état statistiquement le plus probable.

Un extremum se traduit toujours par une différentielle nulle : pour un système fermé, isotherme et isobare, c'est la fonction de Gibbs G qui présente cet extremum et l'égalité $dG = 0$ est appelée condition d'équilibre. Mais un extremum peut être un maximum ou un minimum. Le premier cas représente un équilibre instable qui ne peut se réaliser, le second

un équilibre stable vers lequel le système tend à s'établir. Les conditions de stabilité concernent donc les dérivées secondes de la fonction G et traduisent le fait que

la forme quadratique d^2G est positive lors des échanges internes locaux de chaleur, de volume et de matière. A ces échanges internes locaux correspondent respectivement les fluctuations locales de température, de densité et de potentiel chimique. Toutes ces fluctuations doivent rester stables et réversibles. L'équilibre thermodynamique représente donc une moyenne statistique d'états microscopiques en fluctuation et qui reste stable lorsqu'elle est prise sur un intervalle fini de temps.

Pour un système binaire les conditions de stabilité s'expriment par trois inégalités qui doivent être simultanément satisfaites :

$$\frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \quad \frac{\partial P}{\partial V} \geq 0 \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \geq 0 \quad (\text{I.9})$$

avec S l'entropie, T la température, P la pression, V le volume, le potentiel chimique et n_i le nombre de moles du constituant i dans le système [13].

Les variables qui peuvent être bloquées dans ces dérivées partielles sont assez variées, par exemple la première inégalité est valable en condition isochore ou en condition isobare, la seconde en condition isotherme ou en condition isentropique, etc. Ces conditions de stabilité expriment trois réalités physiques de l'équilibre d'un système : son désordre augmente avec la température, son volume diminue lorsque la pression s'accroît, le potentiel chimique d'un de ses constituants augmente lorsque l'on ajoute des moles de ce constituant au système.

Un état métastable satisfait toutes ces conditions, c'est donc un état d'équilibre thermodynamiquement stable, mais qui s'établit en l'absence d'une phase dont la présence engendrerait un équilibre de plus basse enthalpie libre G; la raison de l'absence de cette phase est qu'elle germe très difficilement dans le système. Le passage spontané de l'équilibre métastable à l'équilibre stable est possible à chaque instant et imprévisible, le passage inverse est impossible.

I.5. 2. Grandeurs thermodynamiques extensives et intensives

Un système fermé est défini comme une certaine quantité de matière, séparée de l'extérieur par un contour. Les grandeurs qui sont susceptibles de traverser ce contour sont appelées les grandeurs thermodynamiques extensives, leur propriété caractéristique est d'être «additives» sur l'ensemble du système. Ainsi le volume total du système est la somme des volumes de tous ses sous-systèmes adjacents ; il en est de même pour l'énergie,

pour le nombre de moles de chaque constituant i , et pour l'entropie. Toutes les grandeurs extensives sont positives mais leurs variations sont algébriques. La relation de Clausius (I.10) permet de comprendre comment il est possible de faire pénétrer de l'entropie dans le système, il s'agit en fait d'un échange de chaleur avec l'extérieur. On compte positivement les échanges de grandeurs extensives lorsqu'ils se font de l'extérieur vers l'intérieur du système considéré, ainsi les échanges deviennent des différentielles algébriques [14].

A l'équilibre thermodynamique, et en raison précisément des perpétuels échanges locaux de grandeurs extensives Q , V et n_i , l'énergie interne va fluctuer autour d'une valeur moyenne constante. En effet Gibbs a montré que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'énergie E d'un système ne dépend que de ses grandeurs extensives S , V et n_i , c'est ce que l'on appelle l'équation fondamentale de Gibbs dont toute la thermochimie découle :

$$E = E(S, V, n_i \dots) \quad (\text{I.10})$$

Bien que cette relation ne soit jamais explicite, elle peut être différenciée :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V; n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{I.11})$$

Cette relation qui peut s'écrire encore

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.12})$$

en posant par définition trois nouvelles grandeurs :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i}, \text{ température thermodynamique} \quad (\text{I.13})$$

$$-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{(S, n_i)}, \text{ opposé de la pression} \quad (\text{I.14})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}, \text{ potentiel chimique de l'élément } i \quad (\text{I.15})$$

T, P et μ_i , sont des variables locales appelées grandeurs intensives

Dans les relations (I.13) ou (I.14), on peut reconnaître trois formes possibles d'échange de l'énergie :

$dQ = T dS$ est la chaleur transmise

$dW = -P dV$ est le travail mécanique de compression

$d\text{Chim} = \mu_i dn_i$ est l'énergie chimique liée à l'échange du constituant i

Ainsi chaque variable extensive est couplée à sa variable intensive, S avec T, V avec (-P) et n_i avec μ_i .

I.5.3. Les potentielles thermodynamiques [15 - 26]

I.5.3.1. Fonction de Gibbs

La thermochimie utilise diverses fonctions potentielles dont la caractéristique est de présenter un extremum à l'équilibre. Chacune de ces fonctions s'applique à un ensemble défini de conditions de contour du système. Ainsi, l'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre. Parmi toutes les fonctions potentielles imaginables, la fonction enthalpie libre de Gibbs joue le rôle primordial dans la théorie des diagrammes d'équilibre de phases. Elle s'applique aux systèmes fermés, isothermes et isobares. En effet, si l'on considère les échanges de grandeurs extensives dS et dV entre ce système et son extérieur et si l'on se reporte à l'équation (I.11), la variation totale d'énergie qui accompagne cet échange s'écrit :

$$dE_{\text{Total}} = dE_{\text{intérieur}} + dE_{\text{extérieur}} = dE_{\text{intérieur}} + T_0 dS - P_0 dS - P_0 dV = dG_{\text{intérieur}} \quad (\text{I.16})$$

Équation dans laquelle la fonction de Gibbs G est définie par :

$$G = E + PV - TS \quad (\text{I.17})$$

C'est cette fonction qui passe par un minimum à l'équilibre isobare - isotherme. Si

l'on calcule la différentielle de la fonction G en tenant compte de la relation (I.11) on trouve :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.18})$$

Pour exprimer le passage à minimum de la fonction de Gibbs d'un système quelconque, on doit d'une part exprimer que la différentielle première de G est nulle, d'autre part que sa différentielle seconde est une forme quadratique positive :

$$dG = 0 \quad d^2G \geq 0 \quad (\text{I.19})$$

L'égalité du premier ordre dans (I.18) s'appelle la condition d'équilibre du système, tandis que l'inégalité du second ordre traduit la stabilité de l'équilibre. Pour un alliage binaire, cette inégalité entraîne trois conditions de stabilité à satisfaire simultanément :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P, n_i} \geq 0 ; \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, n_i} \geq 0 ; \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} \geq 0 \quad (\text{I.20})$$

Quel que soit le nombre de constituants du système, ces conditions de stabilité sont toujours des conditions nécessaires mais elles ne sont suffisantes que pour un système binaire. La dernière inégalité semble recouvrir deux expressions distinctes selon que l'on utilise le constituant 1 ou le constituant 2.

I.5.3.2. Équations d'Euler et équations de Gibbs-Duhem

Le développement de la thermochimie pour son application aux calculs des diagrammes de phases suppose connues certaines relations qui concernent les potentiels thermodynamiques. Tous ces potentiels sont des grandeurs additives sur l'ensemble du système. Considérons par exemple la relation fondamentale de Gibbs (I.10), qui exprime que les variables E, S, V, et $n_1 \dots$ sont liées, à l'équilibre thermodynamique. Considérons en outre un certain système dans un certain état d'équilibre bien défini. On peut par la pensée subdiviser ce système en ne considérant que sa fraction f, les grandeurs citées étant toutes additives elles seront toutes multipliées simultanément par f dans le nouveau système considéré. Cette observation démontre que l'équation fondamentale de Gibbs est une forme linéaire à laquelle s'applique la relation d'Euler :

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} n_i \quad (\text{I.21})$$

Ou encore :

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{I.22})$$

Si l'on rapproche les équations (I.20) et (I.25), il vient tout simplement :

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{I.23})$$

Ainsi G est la fonction potentiel de la part chimique de l'énergie, tandis que TS est la part chaleur et (-PV) la part énergie mécanique. En différentiant l'équation (I.26) et en comparant le résultat avec la différentielle (I.21), on établit une identité très importante appelée identité de Gibbs-Duhem :

$$-s dT + V dP = \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I.24})$$

Cette relation exprime qu'à l'intérieur d'un système en équilibre chimique isobare et isotherme, les potentiels chimiques sont liés dans leur ensemble :

$$T_0 P_0 \rightarrow 0 = \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I.25})$$

En particulier pour un système binaire, les deux potentiels chimiques des deux constituants sont liés et peuvent se déduire l'un de l'autre par une intégration :

$$T_0, p_0 \rightarrow d\mu_2 = \frac{n_1}{n_2} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 \quad (\text{I.26})$$

Dans cette dernière relation, les variables x_1 et x_2 sont les fractions molaires des constituants.

I.5.4. Système d'équations d'équilibre entre deux phases

Nous avons vu que l'équilibre thermodynamique s'établit lorsque la première dérivé de l'enthalpie libre s'annule, donc l'état d'équilibre d'un système isobare et isotherme est défini par l'équation :

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{I.27})$$

Pour un système binaire l'équilibre isobare et isotherme entre deux phases α et β s'exprime par un système de deux équations à deux inconnues fractions molaires x_2^α et x_2^β

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{cases} \quad (\text{I.28})$$

D'une manière générale l'équilibre entre deux phases et s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques de tous les constituants dans les deux phases. Toute la théorie des diagrammes de phases et le calcul pratique de ces diagrammes repose sur ce résultat. Dans la pratique, la mise en équation de cette propriété nécessite de subdiviser le système complet en autant de sous-systèmes que de phases présentes ou susceptibles d'apparaître au sein du système. Ainsi, chaque phase est traitée mathématiquement comme un système thermodynamique qui sera modélisé par un formalisme approprié, dans une seconde étape on écrira toutes les conditions d'équilibre thermodynamique entre les divers sous-systèmes monophasés.

Les potentiels chimiques sont des grandeurs intensives locales, pour cette raison ils ne dépendent que de variables locales : température, pression et fractions molaires. Puisque la somme des fractions molaires est toujours égale à 1, il n'existe dans un système contenant c constituants que $(c - 1)$ variables de composition chimique et chaque potentiel chimique, dans chaque phase, est une fonction de $(c + 1)$ variables au total en tenant compte de la température et de la pression.

Le système d'équations (I.27) fait apparaître au total quatre variables P , T , x_2^α et x_2^β et détermine les deux variables de composition x_2^α et x_2^β à l'équilibre thermodynamique chacune comme fonction des deux variables P et T :

$$\begin{cases} x_2^\alpha = x_2^\alpha(T, P) \\ x_2^\beta = x_2^\beta(T, P) \end{cases} \quad (\text{I.29})$$

Ainsi deux phases en équilibre possèdent les mêmes potentiels chimiques mais des compositions chimiques distinctes.

Dans la pratique la variable pression n'a que très peu d'influence sur les phases condensées et on ne dispose que d'informations très fragmentaires sur cette influence : on convient donc en général de fixer la pression à une valeur constante. Finalement

le système d'équation (I.29) conduit à une solution unique pour chaque température T fixée :

$$\begin{cases} x_2^\alpha = x_2^\alpha(T) \\ x_2^\beta = x_2^\beta(T) \end{cases} \quad (\text{I.30})$$

Dans un plan représentant les fractions molaires x_2 en abscisses et la température T en ordonnées, les relations (I.30) décrivent deux courbes distinctes appelées courbes conjuguées de l'équilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$. C'est le principe de la représentation graphique appelée diagramme d'équilibre entre phases. A chaque température, tous les mélanges biphasés ($\alpha + \beta$) sont situés sur un segment de droite horizontale dont les extrémités représentent les deux compositions des phases en équilibre à cette température, ce bipoint est appelé segment de conjugaison ou conode.

I.5.5. États de référence

Le calcul des équilibres entre phases nécessite la modélisation algébrique des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase. Les fonctions additives énergie interne E , enthalpie $H = E + PV$ et enthalpie libre de Gibbs $G = H - TS$, ne sont définies qu'à une constante additive arbitraire près. Un troisième principe de la thermodynamique attribue l'entropie nulle $S = 0$ à toute phase en état d'équilibre stable ou métastable, au zéro de l'échelle de température thermodynamique. Toutes ces fonctions sont modélisées pour chaque phase et, en général, on considère leurs valeurs molaires.

Pour comparer entre elles les grandeurs molaires de plusieurs phases, il est nécessaire de les référer à une origine commune. C'est ce que l'on appelle l'état de référence : le plus souvent on choisit le système hors d'équilibre dans lequel chaque constituant est pris en quantité égale à celle du système considéré, mais à l'état pur et séparé, dans un état structural convenu pour chacun, à la même température et sous la même pression. L'état structural convenu pour chaque corps pur est appelé état de référence du corps pur. Aucun calcul thermochimique ne peut être effectué sans avoir défini au préalable les états de référence de chaque constituant.

I.6. Analyse thermodynamique pour un alliage binaire A-B

On considère un système binaire A-B présentant deux phases α et β pour les quelle sont représentées les courbes de variation d'enthalpie libre G_α et G_β à une certaine température (figure I.8). Pour des concentrations inférieures à x_0 , on pouvait penser que la phase α est toujours la phase β qui est la plus stable au-delà.

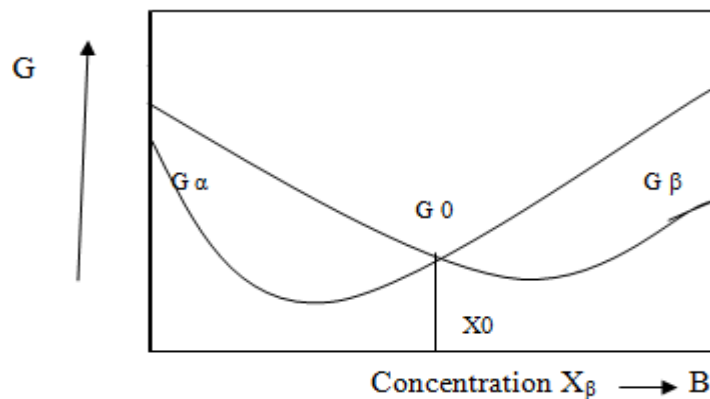


Figure I. 8 : Variation de l'enthalpie libre d'un système binaire à P et T constants

En fait, au voisinage de la concentration x_0 , il existe un système plus stable (énergie libre plus faible que G_α et G_β), pour des concentrations en élément B comprise entre $x_{e\alpha}$,

$x_{e\beta}$, le système le plus stable est formé d'un mélange des deux phases α et β de compositions respectives $x_{e\alpha}$, $x_{e\beta}$. L'enthalpie libre G de ce système binaire est obtenue en traçant la tangente commune aux deux courbes d'enthalpie libres des phases α et β (Figure I.9). Ainsi, pour un système binaire à l'équilibre, à température et pression données, on distingue trois domaines :

Pour $0 < x < x_{e\alpha}$, la phase α est la plus stable, c'est donc elle que l'on observe.

Pour $x_{e\beta} < x < 1$, c'est la phase β que l'on observe.

Pour $x_{e\alpha} < x < x_{e\beta}$, on observe un mélange biphasé α - β .

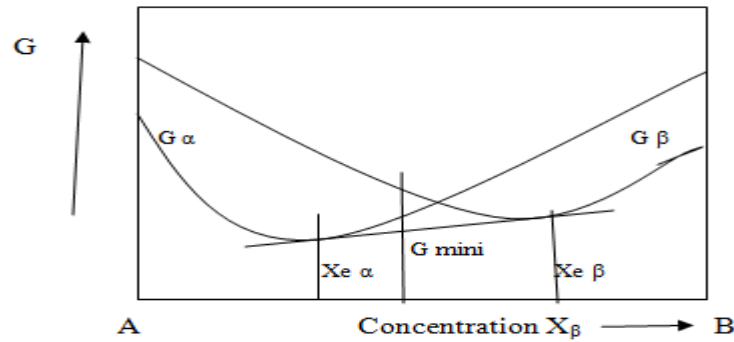


Figure I.9 : système stable

I.7. Principe de détermination de l'équilibre entre deux phases

Nous devons d'une manière générale considérer les courbes $G(T, x)$ des deux phases. La condition d'équilibre est donnée par la règle de la double tangente, qui exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases. Ceci n'est possible que dans le domaine de température où les deux courbes se coupent. Quand la température croît, G décroît toujours ; il suffit que cette variation soit plus rapide pour une phase que pour l'autre, pour qu'il y ait transition $\alpha \rightarrow \beta$ dans un certain domaine de température. Ceci est représenté schématiquement sur les figures (I.9, I.10 et I.11) pour quelques températures ; ces figures permettent, à partir des courbes $G(T, x)$ pour une série de températures, d'établir les diagrammes d'équilibre.

Le calcul des équilibres se fait à partir de l'expression de l'enthalpie libre d'une phase qui s'écrit :

$$G^\alpha = x_A^\beta G_A^0 + x_B^\beta G_B^0 + \Delta G_m^\alpha \quad (\text{I.31})$$

Où ΔG_A et ΔG_B sont les enthalpies libres de changement de phases $\alpha \rightarrow \beta$ à la température T .

Nous prendrons comme axe de référence la corde $x_A^\beta G_A^0 + x_B^\beta G_B^0$ pour simplifier les calculs ; ceci revient à un changement d'axe par rotation dans le plan (G, x) , et à écrire

$$G^\alpha = \Delta G_m^\alpha$$

Pour la phase β on devra écrire à la même température par référence à l'état standard défini :

$$G^\beta = x_A^\beta G_A^0 + x_B^\beta G_B^0 + \Delta G_m^\alpha \tag{I.32}$$

Où ΔG_A et ΔG_B sont les enthalpies libres de changement de phases $\alpha \rightarrow \beta$ à la température T. les conditions de l'équilibre entre les deux phases s'expriment par la règle de la double tangente :

$$\begin{cases} \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_A^\alpha} = \frac{\partial G^\beta}{\partial x_A^\beta} = \frac{\partial G}{\partial x_A} \\ \frac{\partial G}{\partial x_A} = \frac{G^\alpha - G^\beta}{x_A^\alpha - x_A^\beta} \end{cases} \tag{I.33}$$

Ces deux équations permettent la détermination à chaque température des concentrations limites x_A^α, x_B^α .

Les figures (I.9 à I.12) présentent les courbes d'enthalpie libre dans le cas d'un fuseau, d'un eutectique et d'un péritectique avec leur diagramme correspondant.

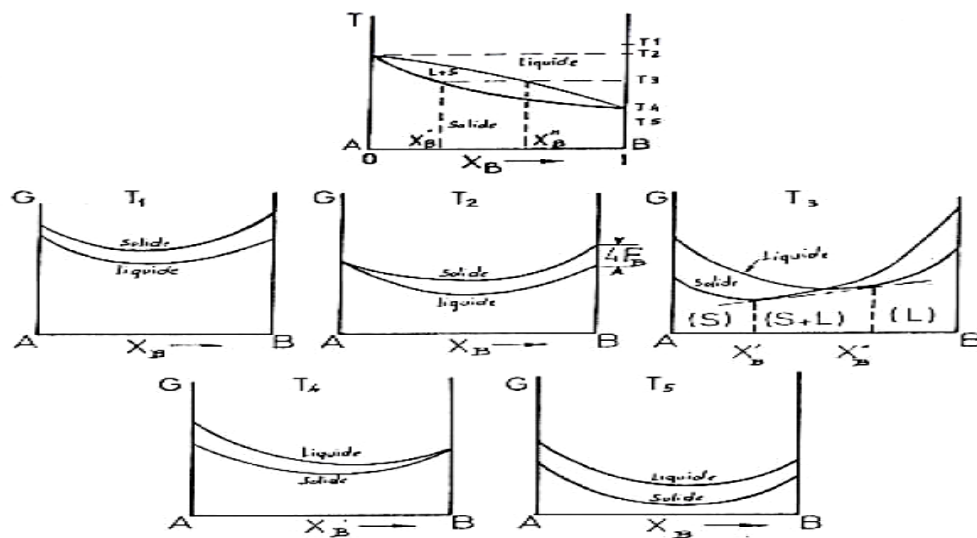


Figure I.10 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour un système binaire à solution solide continue et diagramme d'équilibre correspondant

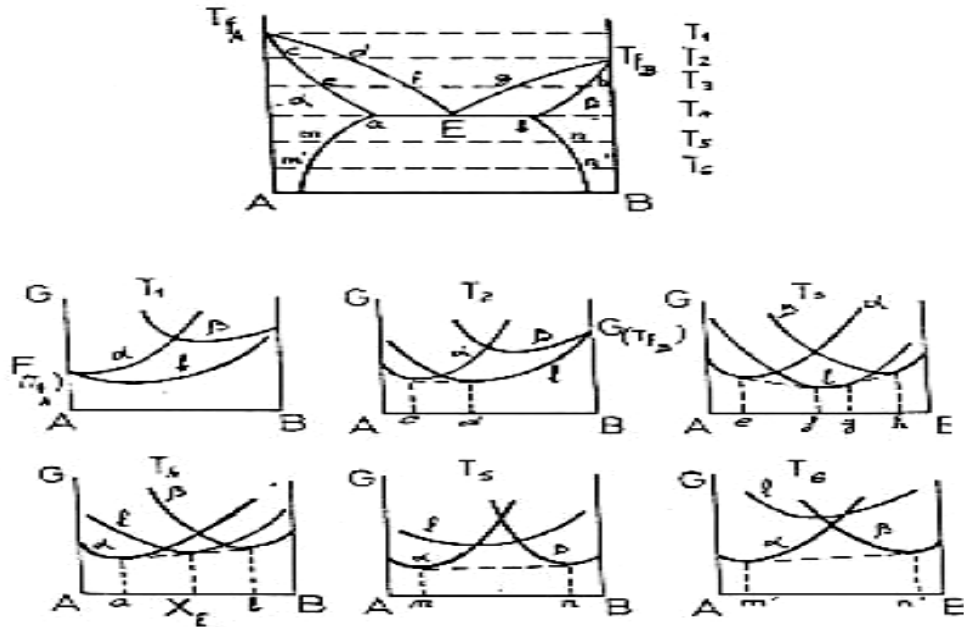


Figure I.11 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction eutectique et diagramme d'équilibre correspondant

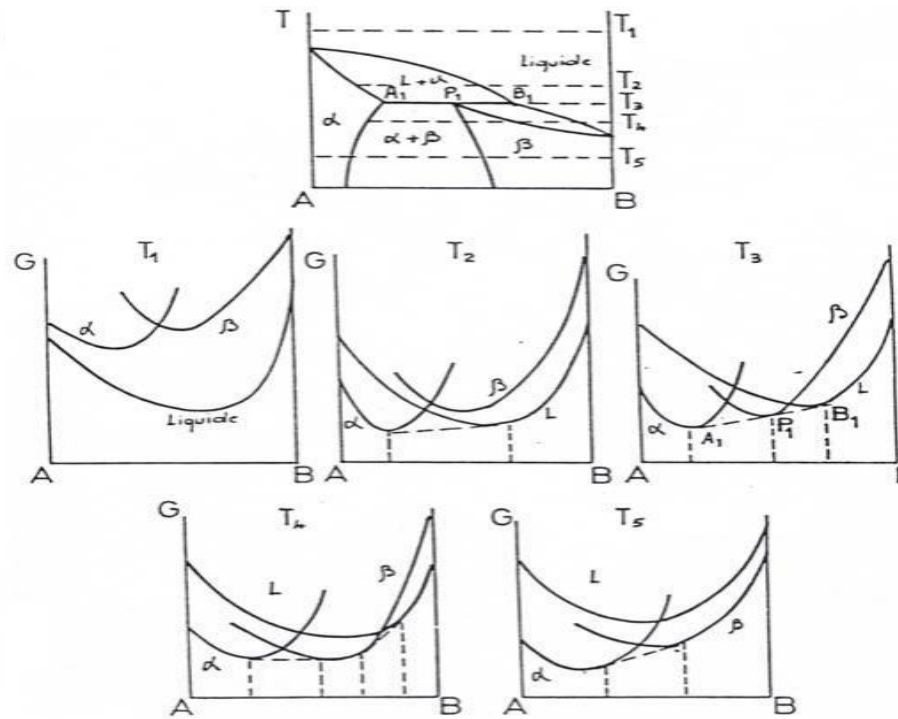


Figure I.12 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction péritectique et diagramme d'équilibre correspondant

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé, brièvement, la représentation des diagrammes de phases des binaires de même qu'une approche thermodynamique de ces systèmes.

Les méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes sont difficiles à mettre en œuvre les résultats obtenus plus ou moins imprécis. Le recours à la modélisation est souvent indispensable. Nous présentons dans les chapitres qui suivent une nouvelle approche de l'étude des digrammes d'équilibre.

Dans le deuxième chapitre nous aborderons la méthode variationnelle des amas (CVM) plus détaillée.

Références bibliographiques

- [1] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin, (1982).
- [2] Y. Djaballah, thèse de Doctorat, université de Batna, (2005).
- [3] S. Fabrèga, « Thermodynamique macroscopique » ; Technique de l'ingénieur, A.223, (1978).
- [4] J. Manenc, « Thermodynamique structurale des alliages » Presses universitaires de France, (1972).
- [5] I. Ansara, « Thermodynamique chimique Application aux équilibre complexes », Technique de l'ingénieur, A.226, (1978)
- [6] B. Pieraggi, « Diagramme d'équilibre » Inp. Ensia. Cet, (2005)
- [7] P. Haasen, « Physical metallurgy », Cambridge university press, (1978).
- [8] J. Hertz, « Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière », Edition U.Nancy, (1995).
- [9] T.B Massalski (Binary alloy PHASE diagrams) ASMT international (1990).
- [10] J.Hertz, « Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phases » Ecole d'été du C.N.R.S Aussois, (France) ,1990.
- [11] A. P. Rollet et R. Bouaziz, « L'analyse thermique », Gauthier-Villars, (1972)
- [12] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. « Métallurgie Générale », Masson et Cie, (1969).
- [13] J. Pokorny et A. Pokorny, « Métallographie », Technique de l'ingénieur, M. 90, (1994).
- [14] R. U. Katner, JOM, 49, 14-19, (1997).
- [15] Alloy Phase Diagrams ,ASM Handbook, Volume 3, (1992).
- [16] J Hertz (thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière) édition de laboratoire de thermodynamique métallique, Nancy, (1995)
- [17] P. Papon, Jaques Leblond, Paul H.E. Meije, physique des transitions de phases concepts et applications, Dunod, Paris, (2002).
- [18] J.W. Mullin, Crystallization, third edition (1992).
- [19] C.Huillier et J.Rous, Introduction à la thermodynamique, Dunod, Paris, (1994).
- [20] C.Coulon , S.le-Boiteux et P.Segonds, Cours de physique, thermodynamique, Dunod , Paris, (2001).
- [21] M. Colomb, matériaux industriels, matériaux métalliques, Dunod, (1990).

- [22] I. Laktine, *metallographie et traitement thermique des métaux troisième*, Editions Mir. Moscou, (1997).
- [23] I. Philibert, A.vignes , .Brechet,P. Combrade, *Méttallurgie, du minerais au matériau*, 2^{ème} Edition, Dunod (2002).
- [24] K .Frye, *Modern Mineralogy*, pritice Holl.INCm Englewood liffa, New Jersey, 1974
- [25] A.M. Pollard .Et C. Heron, *Archaeological chemistry*, the Royal society of chemistry, London, England, (1996).
- [26] J. Pokorny et A. Pokorny, « *Métallographie* », *Technique de l'ingénieur*, M. 90, (1994).

Chapitre II

Méthode variationnelle des amas (CVM)

II.1. Introduction

L'approximation de Bragg-Williams dépend de la configuration ponctuelle. Elle ne concerne pas les corrélations atomiques et ne fournit donc pas de résultats précis lors des calculs thermiques, y compris le digramme d'équilibre. Il en va de même pour l'approximation de Guggenheim parce que cela dépend de la composition de la paire [1-3].

La méthode variationnelle des amas (CVM) est un formalisme puissant qui permet d'inclure dans l'énergie Helmholtz configurationnelle un ensemble d'amas (points, paires, triangles, tétraèdres, etc.). Cette méthode a été initiée par Kikuchi en 1950 [2], en utilisant une approche géométrique. La CVM est restée dans l'ombre pour des applications pratiques pendant près de vingt ans, jusqu'à ce que Kikuchi et van Baa1 aient montré [4], qu'il était possible de calculer le diagramme de phase dont un prototype est présenté dans le cas du système Au-Cu.

Quelque temps plus tard, de Fontaine et Kikuchi [5] ont obtenu un diagramme de phases réaliste en incluant les interactions tétraèdres asymétriques et en ajustant les paramètres à partir des données expérimentales disponibles. Dans les années quatre-vingt, de grands progrès ont été faits dans la formulation de la CVM. Ainsi, Sanchez et al [6] ont développé un formalisme pour les variables de cluster dans les systèmes multi-composants.

II.2. Généralités

D'un point de vue fondamental, les propriétés d'ordre et désordre d'un système sont directement reliées à ses propriétés microscopiques par l'intermédiaire de la fonction de partition Q . Considérons un système dans lequel les atomes sont placés sur un réseau fixé, les sites sont occupés soit par les atomes A et les atomes B dans un binaire AB soit par des atome A de spin « up » et des atomes A de spin « down » dans un constituant magnétique A. Désignons par H L'hamiltonien du système, c'est-à-dire un jeu d'interactions élémentaires entre sites, de portée finie. En ensemble canonique la fonction de partition de configuration du système s'écrit :

$$Q = \sum_J \exp -\frac{H(J)}{K_B T} \quad (\text{II.1})$$

J , désigne une configuration du système, T la température et K_B la constante de Boltzman.

La probabilité $X(J)$ pour que le système soit dans une configuration particulière J s'écrit :

$$X(J) = \exp(-H(J)/K_B T) / Q \quad (\text{II.2})$$

L'énergie libre :

$$F = -K T \ln Q \quad (\text{II.3})$$

Peut aussi s'écrire en séparant le terme interne et d'entropie :

$$F = U - TS \quad (\text{II.4})$$

Avec

$$U = \sum_J X(J) H(J) \quad (\text{II.5})$$

Et

$$S / K_B = -\sum_J X(J) \ln X(J) \quad (\text{II.6})$$

La valeur moyenne de toute grandeur observable Y s'écrit :

$$\langle Y \rangle = \sum_J X(J) Y(J) \quad (\text{II.7})$$

II.3 .Méthode de Bragg et Williams

Dans cette méthode, on suppose que toutes les configurations ont la même énergie et que cette énergie E_{des} est déduite d'une répartition désordonnée des atomes sur les sites du réseau ou des sous-réseaux qui présente la structure considérée. Ω_T étant le nombre de façons de placer les atomes sur les sites du réseau ou des sous-réseaux, il vient :

$$Q = \Omega_T \exp - \frac{E_{des}}{K_B T} \quad (\text{II.8})$$

Dans le cas d'une désordonnée à longue distance, la méthode de Bragg et Williams (1934) [7] conduit à la solution dite régulière. Dans le cas de la structure cubique à face centrées ordonnée elle conduit à un diagramme d'équilibre de phases topologiquement inexact [7 ,11].

Dans le cas de la structure cubique centrée, lorsque sont prises en compte les interactions de premiers et deuxièmes voisins, les topologies des diagrammes obtenus sont beaucoup plus satisfaisantes [13,14]. Il faut noter toutefois que les valeurs des températures critiques présentent un écart quantitatif par rapport à des valeurs dites exactes de l'ordre 20 %. La réussite relative du modèle Bragg et Williams en structure cubique centrée a

conduit de nombreux auteurs à utiliser tant dans des systèmes binaires que ternaires. La méthode de Bragg et Williams consiste à négliger toutes corrélations entre sites.

L'approximation suivante consiste à introduire les corrélations entre paires. C'est ce qui est fait dans la méthode dite « quasi-chimique en paires » ou de Bethe (1935) [7,11]. Mais de manière générale la méthode dite « quasi-chimique » peut s'appliquer à un amas de plusieurs sites.

II .4. Méthodes quasi-chimiques

Dans les méthodes quasi-chimiques, on choisit un amas de n sites. Le nombre de configurations est obtenu à partir du nombre de combinaisons entre amas, U , normalisé de manière à ce que le nombre total d'états possibles soit égal au nombre total de configurations Ω . Il revient au même d'écrire que dans la limite $T \rightarrow \infty$ le modèle doit conduire à l'approximation de Bragg et Williams. Ainsi la fonction de partition s'écrit :

$$Q = \Omega \frac{U\{a\}}{U\{a^*\}} \exp - \frac{E\{a\}}{K_B T} \quad (\text{II.9})$$

L'ensemble des valeurs des probabilités d'amas $\{a\}$ est obtenu par maximisation de la fonction de partition Q ou minimisation de l'énergie libre F . $\{a^*\}$ désigne l'ensemble des probabilités d'amas dans la répartition de Bragg et Williams [7].

Dans le cas d'un amas de deux points le modèle est celui de Bethe. Il a été largement appliqué dans des systèmes désordonnés à longue distance. Il faut, cependant, noter que, dans le cas de fortes interactions hétéroatomiques, il conduit à surestimer le nombre de paires A-B.

Dans les structures cubiques faces centrées ordonnées, le modèle quasi-chimique en paires ne permet pas d'obtenir la structure $L1_0$. En effet dans ce modèle, lorsque les interactions de paires hétéroatomiques de leurs voisins A-B sont prédominantes, l'énergie libre la plus basse est obtenue lorsque toutes les paires sont dans la configuration A-B ce qui n'est pas le cas dans la structure $L1_0$. Par contre un tel arrangement est possible dans la structure B_2 .

Dans le cas de la structure cubique à face centrées ordonnée Yang (1945,1947) et Li (1949) [9-10] ont développé un modèle quasi-chimique en tétraèdres qui permet d'obtenir les transitions ordre-désordre $L1_2 \rightarrow A_1$ et $L1_0 \rightarrow A_1$, par contre la configuration du diagramme ainsi obtenue n'est pas satisfaisante (absence d'équilibre triphasé $A_1, L1_0,$

L1₂). Il est important de signaler que dans le réseau cubique à faces centrées Yang et Li ont compté un nombre de tétraèdres par site égal à 1 alors que ce nombre est 2. Ce décompte erroné conduit à une expression inexacte de l'entropie de configuration.

Bell [12] a introduit une méthode qu'il désigne par constant coupling approximation qui n'est autre, dans son approximation entropique, qu'une méthode quasi-chimique. Cet auteur l'a appliquée aux phases cubiques à faces centrées en prenant comme amas un tétraèdre régulier (Bell 1984,1985) [13] et aux phases cubiques centrées en prenant comme amas un tétraèdre irrégulier (Bell 1987) [14]. Des résultats relativement satisfaisants sont alors obtenus.

Finalement la critique la plus sévère que l'on puisse porter à l'approximation quasi-chimique est qu'elle ne permet pas de tenir compte des figures de recouvrement des amas excepté le poit. C'est pourquoi la méthode variationnelle des amas qui en tient compte peut être considérée comme une meilleure approximation.


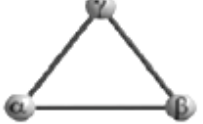
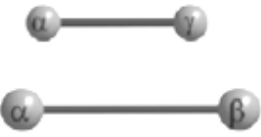

II. 5. Description du réseau cubique faces centrées en tétraèdre réguliers

L'analyse du réseau c.f.c permet de déduire qu'il y a 2 tétraèdres, 8 triangles et 6 paires de premiers voisins par site du réseau.

Deux tétraèdres voisins ont en commun une arête (une paire de premiers voisins). Chaque face du tétraèdre (triangle) appartient en propre au tétraèdre c'est-à-dire n'est pas commune à deux tétraèdres voisins.

Le tableau (II .1) présente les configurations possibles des amas et sous amas. $i(j,k,l)$ désigne l'espace occupant le site considéré, soit A ou B dans le cas binaire AB, soit $A \uparrow$ ou $B \downarrow$ dans le cas d'un constituant magnétique A, w_{ijkl} , t_{ijk} , y_{ij} et x_i désignent respectivement les probabilités du tétraèdre dans la configuration $\{ijkl\}$, du triangle dans la configuration $\{ijk\}$, de la paire dans la configuration $\{ij\}$ et du poit dans la configuration $\{i\}$.

Tableau II.1. Configuration d'amas dans une description en tétraédres du réseau cubique centré

Amas	Configuraton	Probabilité	Energie
	$\{ijkl\}$	w_{ijkl}	\mathcal{E}_{ijkl}
	$\{ijk\}$	t_{ijk}	\mathcal{E}_{ijk}
	$\{ij\}$ $\{ik\}$	z_{ij} y_{ij}	\mathcal{E}_{ij}^2 \mathcal{E}_{ik}^1
	$\{i\}$	i	$\mathcal{E}_i = 0$

II.6. Expression de l'entropie de configuration en CVM

Prenons comme amas maximal, dans le réseau cubique à faces centrées, un tétraèdre régulier et, dans le réseau cubique centré, un tétraèdre irrégulier [15,16].

L'argument simple est que si l'on veut calculer l'entropie de configuration à partir d'une description en amas, il faut tenir compte des figures de recouvrement des amas.

Nous donnerons ensuite l'expression générale de l'entropie CVM et son mode d'obtention.

Considérons un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.). La figure 1 présente la maille élémentaire et le plus petit amas qui puisse être choisi dans cette structure à savoir un tétraèdre régulier constitué de six paires de proches voisins.

Supposons que l'énergie de configuration de la phase contenant N sites est :

$$U^{tetrahedron} = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^* \tag{II.10}$$

$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ est la probabilité pour que les sites α, β, γ et δ du tétraèdre soient occupés respectivement par les espèces i, j, k et l , \mathcal{E}_{ijkl} désigne l'énergie du tétraèdre dans la configuration $ijkl$, mais il faut noter que cette énergie est celle d'un tétraèdre isolé de ses voisins.

Dans cette écriture de l'énergie totale, nous n'avons pas tenu compte des figures de recouvrement des tétraèdres ; par conséquent, l'expression précédente doit être corrigée.

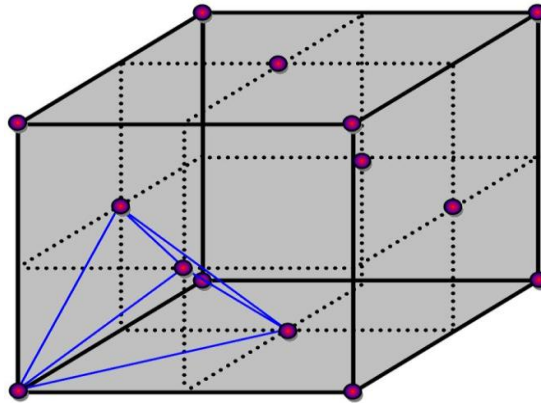


Figure II.1 : Maille élémentaire du réseau cubique à faces centrées (c.f.c.) et tétraèdre régulier

Le triangle n'est pas une figure de recouvrement des tétraèdres, donc aucun terme correctif dû au triangle n'apparaîtra dans l'expression de l'énergie.

Par contre, la paire de premiers voisins est commune à deux tétraèdres ; dans le décompte de deux tétraèdres par site, apparaissent douze paires de premiers voisins, or nous savons que, par site, il y a seulement six paires de proches voisins, six paires par site ont donc été comptées en trop. Par conséquent, l'expression corrigée de l'énergie s'écrit :

$$U^{\text{tetrahedron} / \text{pair}} = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 6N \sum_{ij} Y_{ij}^{\alpha\beta} \mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta} \quad (\text{II.11})$$

$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ est la probabilité pour que les sites α, β, γ et δ du tétraèdre soient occupés respectivement par les espèces i, j, k et l , $\mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta}$ est l'énergie de la paire i - j isolée. Une correction s'impose encore : dans le décompte de deux tétraèdres par site, huit points ont été comptés ; dans le décompte des paires, douze points ont été enlevés ; or, par site, il faut

compter un point ; par conséquent, il faut ajouter cinq points par site. La nouvelle expression corrigée est :

$$U = U^{tetrahedron/ pair/ point} = \underbrace{2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}_{U^{tetrahedron}} - \underbrace{6N \sum_{ij} Y_{ij}^{\alpha\beta} \mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta}}_{U^{pair}} + \underbrace{5N \sum_i X_i^\alpha \mathcal{E}_i^\alpha}_{U^{point}} \quad (\text{II.12})$$

Si, N nombre de sites, est égal au nombre d'Avogadro, l'expression précédente donne l'énergie molaire de la phase.

L'entropie de configuration s'écrit, en utilisant la formulation de l'ensemble canonique lorsque l'on suppose que toutes les configurations ont la même énergie E :

$$S_{conf} = K_B \ln(g) \quad (\text{II.13})$$

g est le nombre de configurations qui conduisent à la valeur de l'énergie E, ce nombre est obtenu à partir du nombre de façons de combiner les tétraèdres, mais là encore il faut tenir compte des figures de recouvrement que sont la paire de proches voisins et le point.

Compte tenu du calcul précédent de l'énergie, ce nombre g s'écrira :

$$g_{FCC} = \frac{g^{tetrahedron} g^{point}}{g^{pair}} \quad (\text{II.14})$$

Puisque, dans le décompte, on a combiné trop de paires et pas assez de points et dans le décompte de l'énergie interviennent 2N tétraèdres, 6 N paires et 5 N points. Les nombres de combinaisons de chacun des sous-amas sont :

$$g^{tetrahedron} = \frac{(2N)!}{\prod_{ijkl} (2NW_{ijkl})!} , \quad g^{pair} = \frac{(6N)!}{\prod_{ij} (6NY_{ij})!} , \quad g^{point} = \frac{(5N)!}{\prod_i (5NX_i)!} \quad (\text{II.15})$$

En utilisant l'approximation de Stirling, on trouve l'entropie de configuration d'une phase A1 dans l'approximation du tétraèdre :

$$S_{conf}^{A1} = NK_B \left(-2 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} + 6 \sum_{ij} Y_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Y_{ij}^{\alpha\alpha} - 5 \sum_i X_i^\alpha \ln X_i^\alpha \right) \quad (\text{II.16})$$

Comme précédemment, si $N = N_{AV}$, l'expression précédente est celle de l'entropie molaire. Cette même remarque pourra être faite dans ce qui suit.

Lorsque la température devient élevée, il n'y a plus de corrélations, les probabilités de tétraèdres et de paires sont alors données par des produits de probabilités de point, l'écriture de l'entropie conduit alors à l'entropie obtenue dans le modèle de Bragg et Williams :

$$S = -NK \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{II.17})$$

Les structures ordonnées qui sont le plus souvent observées sur un réseau c.f.c. sont L10 (prototype Au Cu) et L12 (prototype AuCu₃). Il est alors d'usage de décomposer le réseau c.f.c. en quatre sous réseaux $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ comme le montre la figure 2 afin de positionner les atomes lorsque la phase est ordonnée.

II.7. Approximation du tétraèdre irrégulier dans le réseau cubique centré

Dans le réseau cubique centré, il est nécessaire de tenir compte des interactions de premiers et de seconds voisins. Le plus petit amas contenant à la fois des paires de premiers et de seconds voisins est un tétraèdre irrégulier. La maille élémentaire et ce tétraèdre sont présentés sur la (figure 3). Un tétraèdre irrégulier est constitué de quatre triangles isocèles (deux paires de premiers voisins et une paire de seconds voisins), de quatre paires de premiers voisins, de deux paires de seconds voisins et de quatre points. L'analyse de la structure permet de déduire que, par site, il y a six tétraèdres, douze triangles, quatre paires de premiers voisins et trois paires de deuxièmes voisins. Notons également qu'un triangle est commun à deux tétraèdres, qu'une paire de deuxièmes voisins est commune à quatre tétraèdres et qu'une paire de premiers voisins est commune à six tétraèdres. $w_{ijkl}, t_{ijk}, y_{ik}, x_i$ désignent respectivement les probabilités du tétraèdre dans la configuration, du triangle dans la configuration $\{ijk\}$, de la paire de premiers voisins dans la configuration $\{ik\}$, de la paire de seconds voisins dans la configuration $\{ij\}$ et du point dans la configuration $\{i\}$. Il faut noter l'importance de la disposition des indices : i et j ainsi que k et l correspondent à des occupations de sites en deuxièmes voisins.

L'énergie de configuration est calculée à partir de l'expression :

$$U^{tetrahedron} = 6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II.18})$$

dans laquelle $\mathcal{E}_{ijkl}^{*\alpha\beta\gamma\delta}$ désigne l'énergie du tétraèdre dans la configuration $\{ijkl\}$, isolé de ses voisins. Cette expression est ensuite corrigée pour tenir compte des recouvrements des amas.

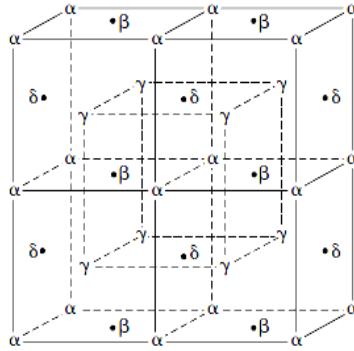


Figure II.2 : Décomposition du réseau c.f.c. en quatre sous-réseaux cubiques simples dont les sites sont désignés par $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.

La méthode variationnelle des amas (CVM) traite d'une base cluster qui inclut toutes les corrélations atomiques. Le cluster est défini comme une figure géométrique avec un nombre fixe d'atomes.

Dans la présente étude, l'approximation régulière des tétraèdres du CVM dans le réseau fcc est prise comme un cluster de base comme indiqué sur la figure II.3.

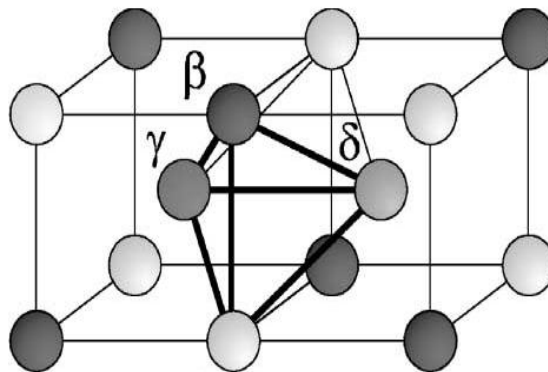


Figure II.3 : Tétraèdre irrégulier dans le réseau cubique centré

Après les corrections successives dues aux figures de recouvrement, l'énergie de configuration s'écrit :

$$\begin{aligned}
U = U^{\text{tetrahedron/triangle/pair/point}} &= 6N \underbrace{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}_{U^{\text{tetrahedron}}} - 12N \underbrace{\sum_{ijk} T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}}_{U^{\text{triangle}}} \\
&+ 4N \underbrace{\sum_{ik} Y_{ik}^{\alpha\gamma} \varepsilon_{ik}^{\alpha\gamma}}_{U^{\text{pair1}}} + 3N \underbrace{\sum_{ij} Z_{ij}^{\alpha\beta} \varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}}_{U^{\text{pair2}}} - N \underbrace{\sum_i X_i^\alpha \varepsilon_i^\alpha}_{U^{\text{point}}}
\end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Calculons le nombre de configurations des tétraèdres en le corrigeant afin de tenir compte des figures de recouvrement :

$$g_{\text{BCC}} = \frac{g^{\text{tetrahedron}} g^{\text{pair1}} g^{\text{pair2}}}{g^{\text{point}} g^{\text{triangle}}} \quad (\text{II.20})$$

avec :

$$\begin{aligned}
g^{\text{tetrahedron}} &= \frac{(6N)!}{\prod_{ijkl} (6NW_{ijkl})!}, & g^{\text{triangle}} &= \frac{(12N)!}{\prod_{ijk} (12NT_{ijk})!}, & g^{\text{pair1}} &= \frac{(4N)!}{\prod_{ik} (4NY_{ik})!} \\
g^{\text{pair2}} &= \frac{(3N)!}{\prod_{ij} (3NZ_{ij})!}, & g^{\text{point}} &= \frac{(N)!}{\prod_i (NX_i)!}
\end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

L'entropie de configuration s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
S_{\text{conf}}^{A2} &= NK_B \left(-6 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} + 12 \sum_{ijk} T_{ijk}^{\alpha\alpha\alpha} \ln T_{ijk}^{\alpha\alpha\alpha} - 4 \sum_{ik} Y_{ik}^{\alpha\alpha} \ln Y_{ik}^{\alpha\alpha} \right. \\
&\quad \left. - 3 \sum_{ij} Z_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Z_{ij}^{\alpha\alpha} + \sum_i X_i^\alpha \ln X_i^\alpha \right)
\end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Cette expression de l'entropie est celle utilisée en phase cubique centrée désordonnée (A2), il est d'usage de décomposer le réseau cubique centré en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (α, β, γ et δ). La probabilité de point va donc se scinder en quatre, celle de la paire de seconds voisins en deux et celle de la paire de premiers voisins en quatre.

II.8. Méthodes de résolution des équations CVM

Nous pouvons constater que l'énergie libre, $F = E - TS$, est fonction des diverses probabilités d'amas. A l'équilibre, la fonction énergie libre est minimale. Par conséquent, pour calculer l'état d'équilibre du système, il s'agira de minimiser l'énergie libre par rapport aux diverses probabilités d'amas à composition fixée.

Cependant, lors du calcul d'un diagramme d'équilibre de phases, les compositions des phases en équilibre ne sont a priori pas connues. Nous serons donc amenés à introduire la fonction grand potentiel Ω définie par Kikuchi [2].

II.9. Grand potentiel et potentiels chimiques effectifs

Lors du calcul d'un diagramme d'équilibre de phases, il s'agit de déterminer les compositions des deux phases à l'équilibre. Lorsque deux phases α et β sont en équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques μ_i de chacun des constituants dans chacune des phases.

Ces potentiels chimiques sont reliés à l'énergie libre F molaire par la relation :

$$F = \sum_i x_i \mu_i \quad (\text{II.23})$$

et sont liés entre eux par la relation de Gibbs Duhem :

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.24})$$

Les potentiels chimiques effectifs sont définis par :

$$\mu_i^* = \mu_{i=1} - \sum_{i=1}^n \mu_i / n \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^n \mu_i^* = 0 \quad (\text{II.25})$$

La première relation correspond simplement à un changement de niveau des potentiels et la deuxième permet de relier de manière simple les potentiels chimiques effectifs, sans passer par une équation différentielle. Le grand potentiel est défini par :

$$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i^* x_i \quad (\text{II.26})$$

La recherche d'un équilibre de phases sera réalisée en déterminant les valeurs des potentiels chimiques effectifs pour lesquelles les grands potentiels des phases α, β, γ et

δ sont identiques [16]. Lors de la résolution des équations CVM, il s'agira non plus de minimiser la fonction F à compositions fixées, mais de minimiser la fonction E à potentiels chimiques effectifs fixés, exprimée par :

$$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i^* x_i \quad (\text{II.27})$$

L'énergie et l'entropie de configuration sont fonction des probabilités d'amas. Ces probabilités ne sont pas indépendantes ; elles vérifient des relations de normalisation. De plus les probabilités d'amas différents sont liées par des équations dites de réduction. Par exemple, dans un système binaire AB traité en paires :

$$x_A + x_B = 1; y_{AA} + y_{AB} + y_{BA} + y_{BB} = 1; x_A = y_{AA} + y_{AB} \text{ et } x_B = y_{BB} + y_{BA} \quad (\text{II.28})$$

Deux possibilités de minimisation de la fonction E sont envisageables :

- ✚ Soit minimiser la fonction E par rapport à un certain nombre de variables non indépendantes et tenir compte des relations qui lient les variables en introduisant des paramètres de Lagrange lors de la minimisation ;
- ✚ Soit faire un choix de variables indépendantes et minimiser la fonction E par rapport à chacune de ces variables indépendantes.

II.10. Minimisation par rapport aux probabilités de l'amas maximal

Il s'agit de minimiser la fonction du grand potentiel par rapport aux probabilités des amas. Si un seul amas maximal est pris en considération dans l'hypothèse entropique, toutes les probabilités de sous amas s'expriment en fonction des probabilités de l'amas maximal par des relations de réduction. Lors de la minimisation par rapport aux probabilités de l'amas maximal, un seul paramètre de Lagrange est introduit, qui tient compte de la normalisation de ces probabilités.

Nous allons indiquer la procédure suivie dans le cas d'un système comportant des phases basées sur un réseau cubique à faces centrées en utilisant l'approximation du tétraèdre régulier.

Que la phase considérée soit désordonnée (A1) ou ordonnée (L12 ou L10), considérons les quatre sous-réseaux de sites α, β, γ et δ (figure 2). L'amas maximal choisi est un tétraèdre régulier ayant un sommet dans chacun des sous-réseaux α, β, γ et δ .

$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ est la probabilité pour que les sites α, β, γ et δ du tétraèdre soient occupés respectivement par les espèces i, j, k et l.

L'énergie de configuration peut être écrite comme une somme d'énergie de tétraèdres :

$$U = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II.29})$$

où $\mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ désigne l'énergie du tétraèdre ijkl obtenue lorsque l'on considère les figures du recouvrement (tétraèdre non isolé de ses voisins).

Les probabilités de tétraèdres sont liées par la relation de normalisation :

$$\sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 1 \quad (\text{II.30})$$

Les relations de réduction s'écrivent :

$$X_i^\alpha = \sum_{jkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad Y_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{kl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II.31})$$

La composition globale X_i de l'élément i s'exprime en fonction des probabilités d'occupation des sites α, β, γ et δ par :

$$x_i = \frac{1}{4} (X_i^\alpha + X_i^\beta + X_i^\gamma + X_i^\delta) \quad (\text{II.32})$$

II.11. Minimisation par rapport aux fonctions de corrélation

Dans ce qui suit, nous considérons la formulation mathématique du problème de minimisation du grand potentiel en termes de fonctions de corrélation [17-19]. Ainsi, diverses techniques de résolution disponibles telles que des approches itératives ou évolutives peuvent être appliquées pour atteindre ce but.

II.11.1. Définition de fonction de corrélation

Dans un système A-B, les sites sont occupés soit par un atome A soit par un atome B. Définissons un nombre de occupation $\sigma(p)$ qui caractérise l'occupation d'un site.

Si le site est occupé par un atome A : $\sigma(p)=1$, si le site est occupé par un atome B :

$$\sigma(p)=-1. \text{ Définissons maintenant l'opérateur : } \Gamma_i(p) = \frac{1}{2}[1 + \sigma(p)]$$

Dans lequel i prend la valeur 1 pour constituant A et la valeur -1 pour constituant B. Ainsi $\Gamma_i(p)$ prend la valeur 1 si l'espace i occupe le site p du réseau sinon il prend la valeur 0.

La probabilité de point i (fraction molaire de i simplement) est une valeur moyenne sur toutes les configurations de point :

$$x_i = \langle \Gamma_i(p) \rangle \quad \text{Soit } x_i = \left\langle \frac{1}{2} + i\sigma(p) \right\rangle = \frac{1}{2}[1 + i\langle \sigma(p) \rangle] \quad (\text{II.33})$$

Définissons de point :

$$\zeta_1 = \sigma(p) \quad (\text{II.34})$$

Dans ces conditions :

$$x_i = \frac{1}{2}(1 + i\zeta_1) \quad (\text{II.35})$$

Soit dans le cas étudié d'un système binaire A-B :

$$x_A = \frac{1}{2}(1 + \zeta_1), \quad x_B = \frac{1}{2}(1 - \zeta_1) \quad (\text{II.36})$$

II.11.2. Résolution des équations de corrélation

Le grand potentiel Ω s'exprime finalement en fonction d'un ensemble de variables indépendantes qui sont les fonctions de corrélations, cet ensemble sera noté $\{\zeta\}$:

$$\Omega\{\zeta\} = E\{\zeta\} - TS\{\zeta\} - \mu^* \zeta_1 \quad (\text{II.37})$$

En effet dans un système binaire A-B le dernier terme de cette expression :

$$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i^* x_i \quad (\text{II.38})$$

Le grand potentiel s'écrit simplement en fonction de corrélation ζ_1^* qui est une moyenne de fonctions de corrélation de point. Lorsque la structure est désordonnée ζ_1^* est égale à l'unique fonction corrélation de point ζ_1 que l'on est amené à définir. Il s'agit alors de minimiser Ω par rapport à chacune des fonctions de l'ensemble $\{\zeta\}$. Ces équations s'écrivent :

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \zeta_1} = 0 \quad (\text{II.39})$$

$$\Omega(\zeta_1) = E\{\zeta_1\} - TS\{\zeta_1\} - \mu^*\{\zeta_1\} \quad (\text{II.40})$$

Les fonctions des probabilités peuvent être écrites comme:

$$\begin{aligned} w_{ijkl} &= f(\{\zeta_1\}) \\ y_{ij} &= f(\{\zeta_1\}) \\ x_i &= f(\{\zeta_1\}) \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Alors, le grand potentiel peut être écrit comme:

$$\Omega(\zeta_1) = E\{\zeta_1\} - TS\{\zeta_1\} - \mu^*\{\zeta_1\} \quad (\text{II.42})$$

II.12. Principales bases théoriques liées aux deux méthodes itératives

La construction d'un cadre comparatif ou d'un benchmarking a été une règle habituelle non seulement pour orienter le développement d'une approche de résolution mais aussi pour évaluer sa capacité à s'adapter à un problème spécifique [20]. Ainsi, nous adoptons l'utilisation de deux techniques itératives pour la procédure d'étalonnage des algorithmes proposés.

Au meilleur de nos connaissances, les méthodes de Newton-Raphson et d'itération naturelle ont été parmi les techniques largement exploitées dans le cadre de la méthode de variation de cluster pour minimiser le grand potentiel [21]. Par conséquent, nous présentons ci-dessous une discussion conceptuelle des principales bases théoriques liées aux deux méthodes itératives.

La résolution approximative d'une équation avec le formulaire $F(\zeta) = 0$ par l'utilisation de méthodes itératives repose sur la génération d'estimations successives convergeant asymptotiquement vers la solution exacte ζ^* . Ces méthodes lancent la recherche avec une valeur initiale $\{\zeta\}_{ini}$ puis des approximations successives $\{\zeta\}_{i=1..n}$ calculées sur la base d'une fonction d'itération $\zeta_{i+1} = \Phi(\zeta_i)$ [18].

Une telle approche est celle de la méthode de Newton-Raphson généralisée développée pour le cas multi-varié et construite par la linéarisation du système d'équations pour produire le schéma. $\zeta_{i+1} = \zeta_i - [DF(\zeta_i)]^{-1} F(\zeta_i)$ avec D dénote la matrice jacobienne de la fonction valorisée par le vecteur.

Les deux défauts majeurs de cette méthode sont sa grande sensibilité au choix de la solution initiale et la nécessité de calculer la matrice jacobienne entraînant des coûts de calcul supplémentaires [23].

L'application de la méthode de variationnelle des amas pour calculer l'équilibre de phase donne un ensemble d'équations non linéaires lourdes. La minimisation de l'énergie libre à l'aide de la méthode de Newton-Raphson nécessite la transformation des probabilités de grappe en un ensemble de variables indépendantes appelées fonctions de corrélation. De plus, il est nécessaire de calculer les dérivées de l'énergie libre en fonction de ces nouvelles variables, ce qui rend l'ensemble du travail basé sur une telle méthode itérative une mission délicate, en particulier, pour les structures de grappes compliquées [16].

Un concurrent prometteur de la méthode de Newton-Raphson est la méthode d'itération naturelle introduite par Kikuchi qui a été développée par la suite par d'autres chercheurs [20-26]. C'est une technique itérative dédiée au formalisme de variation de cluster sans manipulation des fonctions de corrélation ou des matrices dérivées. Le processus d'itération naturelle est caractérisé par deux opérations principales. La première consiste à construire la probabilité tétraédrique à partir de la relation de superposition, alors que la seconde opération concerne l'écriture des variables de paires. Les valeurs sont itérées en utilisant les expressions de réduction. Par conséquent, une telle procédure peut être vue comme une alternance entre les variables de distribution associées au cluster de base et leurs contreparties associées aux sous-clusters les plus importants. Clairement, une mesure basée sur l'erreur devrait être imposée afin de stopper la procédure itérative [25].

II.13.1. Pseudo-code de la méthode d'itération naturelle (NIM)

Un pseudo-code générique de l'exécution de la méthode d'itération naturelle est présenté ci-dessous. Les principales phases de l'exécution de la méthode d'itération naturelle sont:

Étape 1. Introduire les valeurs de la température et du potentiel chimique ;

Étape 2. Saisir l'ensemble de valeurs des variables de paire à l'itération k en utilisant les relations de réduction ;

Étape 3. Construire la probabilité attachée au cluster de tétraèdres via l'expression de superposition ;

Étape 4. Déterminer la valeur du multiplicateur de Lagrange en utilisant la formule de normalisation ;

Étape 5. Dédire l'ensemble de valeurs des variables de paire à l'itération $(k + 1)$ en utilisant les relations de réduction ;

Étape 6. Si l'erreur de tolérance est inférieure à la précision du seuil, passez à l'étape 6, sinon passez à l'étape 2 ;

Étape 7. Produire la valeur d'équilibre du grand potentiel.

La figure II.4 matérialise cette procédure.

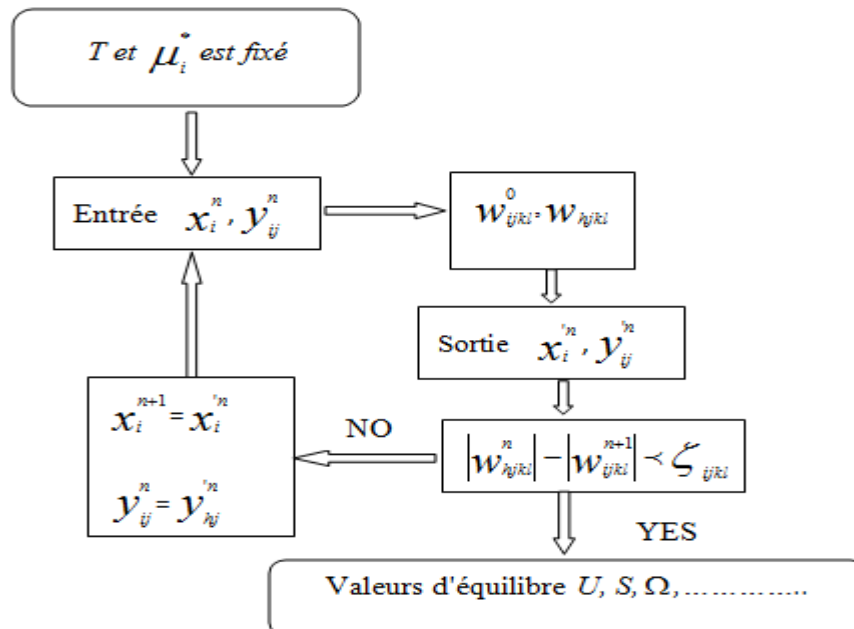


Figure II.4 : Procédure d'itération du NIM.

II.13.2. Newton-Raphson

Le processus est arrêté lorsque la différence des fonctions de corrélation entre deux itérations successives est inférieure à la précision désirée. L'élément le plus significatif dans la technique de résolution est le choix des valeurs initiales des coefficients de corrélation, car l'expérience montre que le processus itératif peut rapidement diverger si ce choix n'est pas judicieux. D'autre part, si le choix des valeurs initiales est adéquat, le processus itératif converge plus rapidement que dans la méthode d'itération naturelle. La méthode de résolution des équations CVM que nous venons de développer est applicable aux systèmes binaires, mais aussi aux systèmes multi-composés. Dans ce cas, il faut utiliser la méthode générale pour lier des fonctions de corrélation et de probabilités.

La résolution des équations non linéaires ainsi obtenues s'effectue par la méthode itérative de Newton –Raphson elle s'écrit sous la forme matricielle suivante [22,23] :

$$[\zeta_i]N_i = [\zeta_i]N_{i-1} - M^{-1} \left[\frac{\delta \Omega}{\delta \zeta_i} \right] N_{i-1} \quad (\text{II.43})$$

M^{-1} est la matrice inverse de la matrice des dérivées secondes de la fonction Ω par rapport aux fonctions de corrélation :

$$M = \left[\frac{\delta^2 \Omega}{\delta \zeta_i \delta \zeta_i} \right] N_{i-1} \quad (\text{II.44})$$

N_i désigne le nombre d'itérations effectuées .le processus es arrêté lorsque les différences des fonctions de corrélation entre deux itérations successives est inférieure à la précision désirée.

II.14. Calcul de diagrammes d'équilibre de phases

II.14.1 Caractéristiques des diagrammes

La méthode variationnelle des amas a été principalement utilisée pour calculer des températures de transformation ordre-désordre et des diagrammes de phases cohérentes. Des phases cohérentes sont basées sur un même réseau cristallin, elles diffèrent soit par leurs surstructures, soit par la composition [27].

Lorsque les phases diffèrent par leur composition, il y a phénomène de démixtion. Lorsqu'elles diffèrent par leurs structures, les transformations de phases sont des transformations du type ordre-désordre, passage d'une structure ordonnée à une structure désordonnée (par exemple) ou bien passage d'une structure ordonnée dans une autre structure ordonnée (par exemple). A ce type de transformation correspond une augmentation des éléments de symétrie de la structure cristalline. La transformation ordre-désordre peut être :

- soit du deuxième ordre, dans ce cas les compositions des phases en équilibre sont identiques ;
- soit du premier ordre, dans ce cas les compositions des phases en équilibre sont différentes sauf au point de transformation congruente.

Notons enfin le cas des transformations magnétiques, lorsque l'on passe d'une phase uniaxe ou multi-constituée ferromagnétique à paramagnétique, il y a modification d'occupation des sites par les atomes de spin « up » ou de spin « down », mais les structures des phases ferromagnétique et paramagnétique sont les mêmes.

Le calcul d'un diagramme d'équilibre de phases nécessite la connaissance de l'hamiltonien du système, c'est-à-dire de connaître les types d'interactions entre les atomes et la formulation de l'énergie de configuration. Selon le but recherché, diverses démarches peuvent être entreprises.

Le calcul de diagrammes prototypes est généralement mené en utilisant un hamiltonien très simple, interactions de paires de premiers voisins et, éventuellement, de seconds voisins. Ce type d'étude permet, selon le cas, de comparer diverses approximations CVM, d'analyser l'évolution de la configuration des diagrammes obtenus lorsque l'on modifie les valeurs des interactions.

Une deuxième démarche consiste à modéliser un diagramme d'équilibre de phases. Dans ce cas, les paramètres énergétiques sont obtenus à partir des grandeurs thermodynamiques existantes (températures de transformation, enthalpies de formation par exemple) ou bien à partir de caractéristiques structurales (ordre à courte distance par exemple). Afin d'obtenir une bonne représentation du diagramme, de nombreux auteurs ont été amenés à choisir un hamiltonien plus élaboré, soit en étendant la portée des interactions de paires, soit en introduisant des interactions de multiples.

II.14.2. Diagrammes prototypes dans le réseau cubique à faces centrées

La figure (II.5) présente le diagramme obtenu par van Baal [26] dans l'approximation du tétraèdre dans un réseau c.f.c. en considérant uniquement des interactions chimiques antiferromagnétiques de premiers voisins. Ce diagramme d'équilibre de phases est symétrique par rapport à la composition $x = 0,5$. Cette symétrie est due au choix du modèle énergétique : interactions de paires qui ne dépendent pas de la composition [19]. Van Baal a montré que l'introduction d'énergies de tétraèdres différentes de la somme des énergies de paires qui constituent le tétraèdre permettait d'obtenir des diagrammes dissymétriques par rapport à $x = 0,5$. L'énergie du tétraèdre, par exemple, s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{E}_{ijkl} = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{ij} + \mathcal{E}_{ik} + \mathcal{E}_{il} + \mathcal{E}_{jl} + \mathcal{E}_{jk} + \mathcal{E}_{kl}) (1 + a_{ijkl}) \quad (\text{II.45})$$

Le terme $1/2$ provenant du fait que les paires de premiers voisins sont communes à deux tétraèdres.

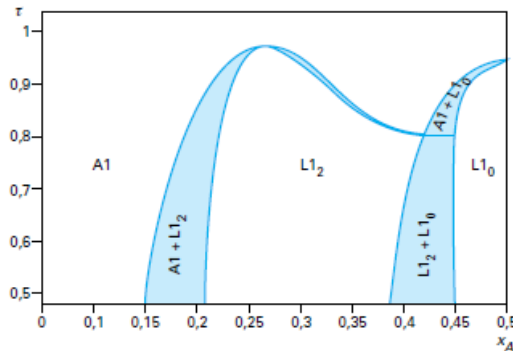


Figure II.5 : Diagramme d'équilibre de phases A1/L10/L12 proposé par Van Baal [27].

$$\text{Approximation du tétraèdre régulier } \tau = -KT / \Delta \mathcal{E}_{AB}^{(1)} \text{ avec } \Delta \mathcal{E}_{AB}^{(1)} < 0$$

De Fontaine et Kikuchi [28] ont, dans ces conditions, calculé un diagramme prototype AuCu qui est présenté sur la Figure II .6 .

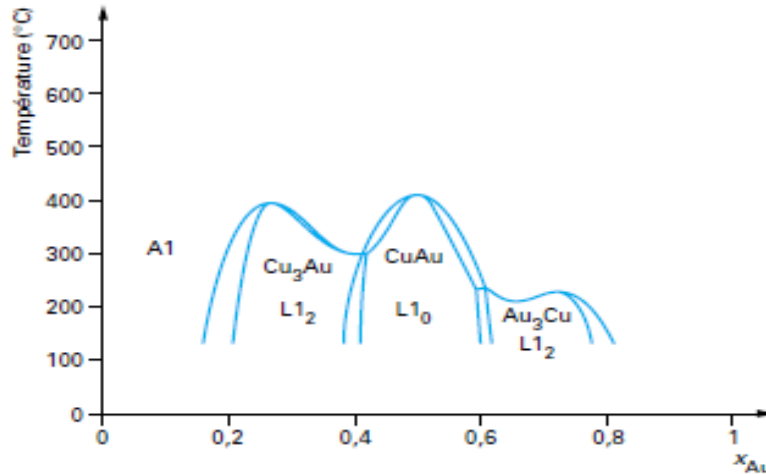


Figure II .6 : Diagramme prototype Au-Cu, calculé par De Fontaine et Kikuchi , dans l'approximation CVM du tétraèdre en considérant des énergies de tétraèdres [28].

II.15. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons abordé quelques notions sur la méthode (CVM), la méthode d'itération naturelle (NIM) et la méthode de Newton-Raphson (N-R) pour le problème de minimisation du grand potentiel.

Un tel problème a une importance majeure dans une large gamme d'applications de matériaux, en particulier, pour la détermination du diagramme de phase des alliages nouvellement établis.

Dans le contexte d'une méthode variationnelle des amas (CVM), on va adopter la structure cubique à faces centrées comme une étude de cas pour évaluer le comportement de performance des approches de résolution proposées.

II.15. Références bibliographiques

- [1] R. Kikuchi, A theory of cooperative phenomena, *Physical Review.*, Vol. 81, No. 06, pp. 988–1003, (1951).
- [2] R. Kikuchi, A Theory of cooperative phenomena. II. Equation of states for classical statistics, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 19, No. 10, pp. 1230–1241, (1951).
- [3] E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A148 ,304, (1935).
- [4] R. Kikuchi and C. M. van Baal, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng*, 8, 251, (2000).
- [5] R. Kikuchi and D. de Fontaine, " Theoretical Calculation of Phase Diagrams Using the Cluster Variation Method" in *Applications of Phase Diagram in Metallurgy and Ceramics*, NBS Publication SP-496, 967,(1978).
- [6] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B*, 17, 2926 , (1978).
- [7] W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A145 , 699,(1934).
- [8] C. Colinet, G. Inden and R. Kikuchi, *Acta Metall. Mater.*, 41(4) , 1109, (1993).
- [9] Y.Y.Li, *Phys.Rev* ,76(7) ,972-979, (1949).
- [10] Y.Y.Li, *J.Chem.Phys*,17 (5),447-454,(1949).
- [11] S. Bein, C. Colinet and M. Durand-Charre, *J. Alloys Compounds*, 313 , 133, (2000).
- [12] J.M.Bell, *J.Optimaa, Physica A*, 129,17-39, (1984).
- [13] J.M.Bell, *Physica A*, 133,138 -151, (1985).
- [14] J. M. Bell, *Physica A*, 142, 22, (1987).
- [15] M. Kurata, R. Kikuchi, and T. Watari, A theory of cooperative phenomena. III. Detailed discussions of the cluster variation method, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, No 03, pp. 434–448, (1953).
- [16] R. Kikuchi and S.G. Brush, Improvement of the cluster variation method, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 47, No. 01, pp. 195–203, (1967).
- [17] T. Mohri, J. M. Sanchez and D. De Fontaine, Binary ordering prototype phase diagrams in the cluster variation approximation, *Acta Metalica*, Vol. 33, No 07, pp. 1171–1185, (1985).
- [18] T. Mohri, *Statistical Thermodynamics and Model Calculations*, in *Alloy Physics: A Comprehensive Reference* (ed W. Pfeiler), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, Chap 10, pp. 525–588, (2007).

- [19] T. Mohri, Cluster variation method, JOM The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 65, No 11, pp 1510–1522, (2013).
- [20] T. Weise, R. Chiong and J. Lässig, Benchmarking optimization algorithms: An open source framework for the traveling salesman problem, IEEE Computational intelligence magazine, Vol. 09, No 03, pp. 40–52, (2014).
- [21] N. Saunders and A. P. Miodownik, Calphad Calculation of Phase Diagrams A Comprehensive Guide, Elsevier, UK, (1998).
- [22] F.B. Hildebrand, Introduction to Numerical Analysis, Dover publication, USA, (1987).
- [23] J. Stoer and R. Bulirsch, Introduction to Numerical Analysis, Springer, USA, (1993).
- [24] N. Kiyokane and T. Mohri, Minimization of the free energy under a given pressure by natural iteration method, Materials Transactions, Vol. 52, No 03, pp. 428 – 432, (2011).
- [25] L. Xingjun, H. Shiming and W. Rongwen, Improvements on the natural iteration method in the cluster variation method, Calphad, Vol. 19, No. 0, pp. 81–92, (1995).
- [26] R. Kikuchi and J.L. Murray, Tetrahedron treatment of the fcc lattice, Calphad, Vol. 09, No 04, pp. 311–348, (1985).
- [27] C. Colinet, Thermodynamique Statistique: Thermodynamique des Solutions, Technique de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales, AF 4, 061, (1998).
- [28] D. de Fontaine and R. Kikuchi, "Fundamental Calculation of Phase Diagrams" in Applications of Phase Diagram in Metallurgy and Ceramics, NBS Publication SP-496, 999, (1978).

Chapitre III

Méthodes

Méta- heuristiques

III.1. Introduction

Une méta-heuristique est un algorithme d'optimisation visant à résoudre des problèmes d'optimisation difficile [1-3]. (souvent issus des domaines de la recherche opérationnelle, de l'ingénierie ou de l'intelligence artificielle) pour lesquels on ne connaît pas de méthode classique plus efficace.

Elles sont souvent inspirées par des systèmes naturels, qu'ils soient pris en physique (cas du recuit simulé), en biologie de l'évolution (cas des Algorithmes Génétiques) ou encore en éthologie (cas des algorithmes de colonies de fourmis ou de l'optimisation par essais particuliers). Ces techniques Méta-heuristiques peuvent être classées en deux groupes: les méthodes à population de solutions connues sous le nom d'algorithmes évolutionnaires comme les algorithmes génétiques...etc., ainsi que les méthodes à solution unique comme le recuit simulé.

Les méthodes Métaheuristiques ont prouvé leur efficacité dans le domaine de l'optimisation mono-objectif. Actuellement les recherches qui utilisent ces algorithmes sont développées pour la résolution des problèmes d'optimisation multi-objectif, en tenant compte de plusieurs contraintes.

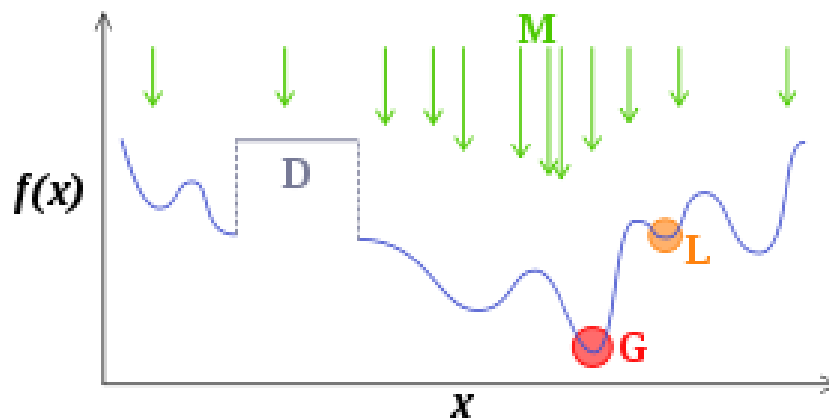


Figure III.1 : méta heuristiques (M) sont souvent des algorithmes utilisant un échantillonnage probabiliste. Elles tentent de trouver l'optimum global (G) d'un problème d'optimisation difficile (avec des discontinuités - D -, par exemple), sans être piégé par les optima locaux (L) [4].

III.2 .Algorithmes génétiques GA

Les Algorithmes Génétiques sont une méthode de recherche scientifique. Ils relèvent de l'intelligence artificielle, et sont classés parmi les méthodes d'algorithmes évolutionnaires qui s'appuient sur la tradition de la nature. Il a été décrit en génétique en raison de sa forte dépendance à simuler le travail de la génétique dans les organismes vivants et son utilisation du concept de traitement parallèle pour arriver à la solution optimale.

L'algorithme génétique est l'un des outils les plus importants de l'intelligence artificielle car le programme de l'algorithme génétique est caractérisé par les caractéristiques du programme intelligent (penser, conclure et apprendre) et c'est ce dont le programme intelligent diffère des autres programmes traditionnels. Les algorithmes génétiques des Considérés comme technologies importantes dans la recherche pour le choix parfait de solutions.

III.2.1. Principes et généralités

Les algorithmes génétiques sont généralement utilisés pour rechercher les optima d'un critère d'optimisation défini sur un espace de recherche. Leur mise en œuvre nécessite :

- Un codage des données qui associe à chaque point de l'espace de recherche une structure de données spécifique, appelée génotype ou ensemble de chromosomes, qui caractérisera chaque individu de la population.
- La définition d'une fonction d'adaptation à maximiser, définie sur l'espace de recherche. Elle est également appelée fonction d'évaluation ou encore fitness. Elle se définit en fonction du critère d'optimisation du problème : les extrema recherchés du critère correspondent aux maxima de cette fonction.
- Une population initiale, regroupant un ensemble d'individus, dont dériveront les futures générations.
- Des opérateurs d'évolution de la population, permettant l'exploration, plus ou moins large, de l'espace de recherche.

- Un processus de sélection des individus les mieux adaptés, qui sera appliqué sur chaque nouvelle génération d'individus [4].

III .2.1.1. Fonctionnement d'un algorithme génétique

Le fonctionnement d'un GA est basé sur les phases suivantes :

- 1. Initialisation** : Une population initiale de N chromosomes est tirée aléatoirement.
- 2. Évaluation** : Chaque chromosome de la population initiale est décodé, puis évalué.
- 3. Sélection** : Création d'une nouvelle population de chromosomes par l'utilisation d'une méthode de sélection appropriée (regroupement des chromosomes par paires).
- 4. Reproduction** : Possibilité de croisement et de mutation au sein de la nouvelle population.
- 5. Retour** à la phase d'évaluation (étape 2) tant que la condition (ou critère d'arrêt) du problème n'est pas satisfaite [5,6].

La figure (III.2) illustre les principales étapes d'un algorithme génétique :

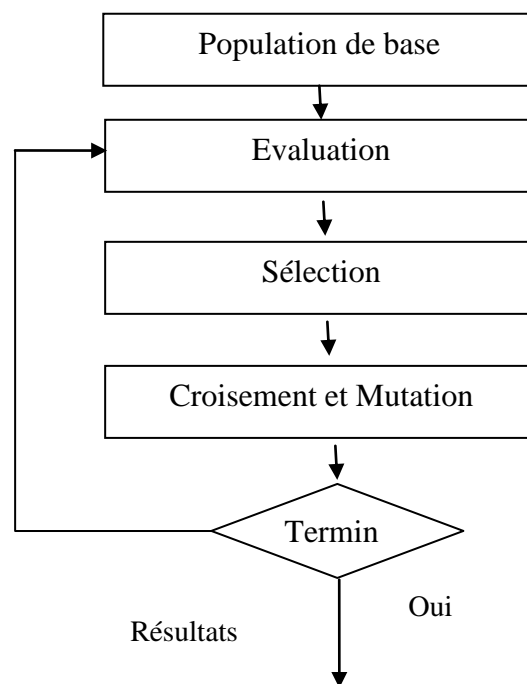


Figure III.2 : Fonctionnement courant d'un algorithme génétique [4]

III .2.1.2. Représentation

Le codage binaire est le code le plus utilisé [7]. Cela permet d'établir une connexion entre les valeurs de la variable et les individus de la population de manière à imiter la connexion qui existe en biologie entre le génotype et le phénotype [6]. Chaque individu est représenté par un vecteur binaire (ou chaîne de bits), dont chaque élément prend la valeur 0 ou 1. Ce vecteur est une concaténation des paramètres à optimiser, chaque paramètre étant transformé en une série binaire. La figure (III.3), présente un exemple du codage binaire d'une solution avec 3 paramètres, chaque paramètre est représenté par une série binaire de 4 chiffres {0,1} [8].

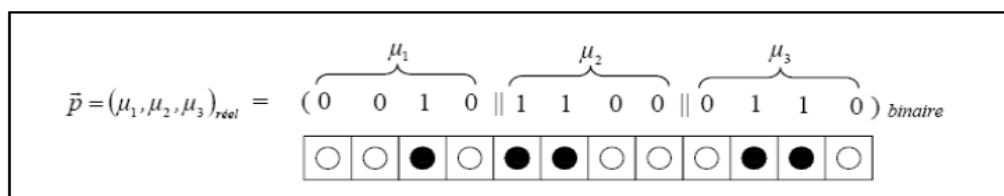


Figure III.3 : Exemple du codage binaire d'une solution potentielle avec 3 paramètres [9]

III .2.1.3. Evolution

L'évolution de la population se fait à l'aide des opérateurs de sélection, la recombinaison (Croisement) et de mutation [10].

III .2.1.3.1. Sélection des parents

La sélection est un opérateur clé sur lequel repose en partie la qualité d'un algorithme génétique. Dans cette étape, les chromosomes de la population actuelle sont sélectionnés pour être les parents de la génération suivante. En accord avec la théorie de l'évolution de Darwin, les meilleurs individus doivent survivre et en créer les nouveaux [9]. Les gènes les plus performants ont tendance à se diffuser dans la population tandis que ceux qui ont une performance relative plus faible ont tendance à disparaître [6]. Il existe plusieurs méthodes pour choisir les meilleurs individus, par exemple la sélection proportionnelle, la sélection par tournoi, la sélection par rang, la sélection selon l'état d'équilibre, etc [9]. La méthode la plus connue et la plus utilisée est la sélection par roulette (roulette - wheel) de Goldberg (1989) [10], figure (III.4) représente un modèle de roulette - wheel [10].

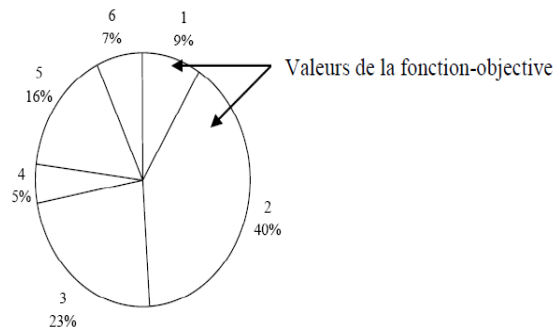


Figure III.4 : Modèle de la roulette –wheel [10]

III .2.1.3.2. Croisement

Le croisement est l'opérateur principal des GA. C'est un opérateur génétique relatif à plusieurs individus parents (souvent deux). Son rôle consiste à combiner les génotypes des individus pour en produire un nouveau (engendrer des individus enfants mieux adaptés que leurs parents) figure (III.5) [9]. Les plus souvent, deux enfants sont créés par le croisement de deux parents sélectionnés [4] On distingue plusieurs types de croisements possibles. Les plus utilisés sont :

- Croisement à 1 point.
- Croisement à multipoints.
- Croisement uniforme [9].

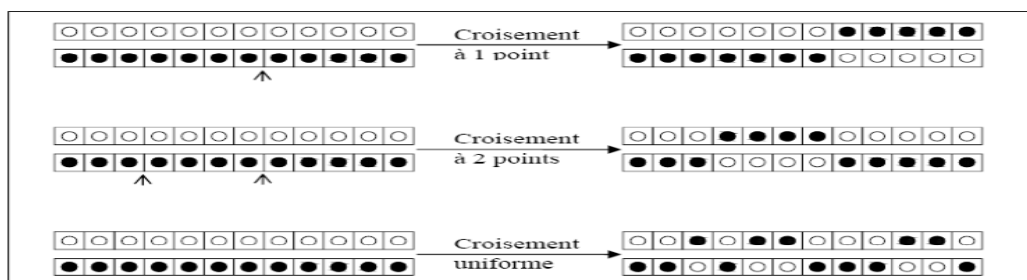


Figure III.5 : Méthodes de recombinaison (croisement) utilisées par l'GA [9].

III .2.1.3.3. Mutation

Nous définissons une mutation comme étant l'inversion d'un bit dans un chromosome. Classiquement, l'opérateur de mutation modifie aléatoirement les symboles d'un génotype avec une faible probabilité, égale au taux de mutation. D'autre part, la mutation assure une recherche locale aléatoire autour de chaque

individu. Dans cet ordre d'idée, la mutation peut améliorer considérablement la qualité des solutions découvertes [26]. La figure (III.6) montre un exemple de mutation binaire.

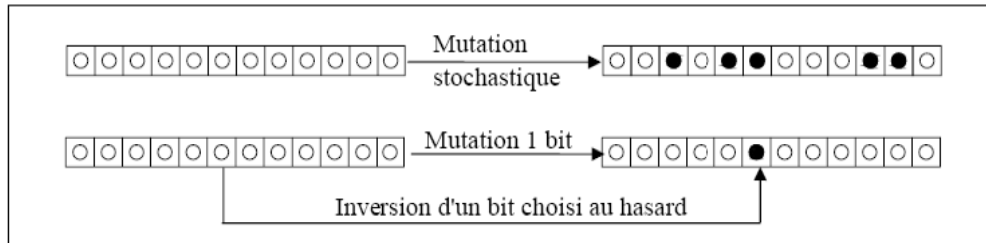


Figure III.6 : Méthodes de mutation utilisées par l'GA [4]

- Mutation stochastique.
- Mutation 1 bit [4].

III.3. Optimisation par essaim de particules (PSO)

L'optimisation des essaims de particules (PSO) est une technique basée sur la population stochastique due à Kennedy et Eberhart en 1995. Cette méthode a été établie sur la base du paradigme Swarm Intelligence (SI), qui inclut un large éventail d'approches d'optimisation dédiées. L'idée derrière ce formalisme est inspirée du comportement coopératif reliant les individus appartenant au même groupe, tel le cas des troupes d'oiseaux ou de poissons [10]. Dans ce contexte, une solution est représentée par un individu ou plus précisément une particule, où ses attributs sont mis à jour dynamiquement. Ainsi, les particules cherchent en parallèle l'optimum dans un espace multidimensionnel en exploitant deux paramètres principaux à savoir la position et la vitesse. En fait, au cours de la procédure de recherche, les paramètres susmentionnés sont affectés par leur interaction mutuelle en plus de la meilleure performance précédente et actuelle d'un voisin de particule spécifique [11]. L'exécution standard d'une approche basée sur PSO est la suivante. Les particules initiales sont générées aléatoirement ou selon une heuristique bien définie. Pour chaque itération, les particules de l'essaim sont soumises à l'ajustement de leurs configurations en utilisant deux types de «meilleures» valeurs : la meilleure valeur d'aptitude (p_{best}) enregistrée jusqu'ici pour une particule fixe et la meilleure valeur d'aptitude (g_{best}) obtenue jusqu'à présent pour l'essaim entier. Après avoir calculé ces

deux meilleures valeurs, la position et la vitesse sont mises à jour pour chaque particule en suivant les règles de récurrence indiquées ci-dessous [12].

III.3.1. Principe fondamental

L'algorithme de base de PSO travaille sur une population appelée *essaim* de solutions possibles, elles-mêmes appelées *particules*. Ces particules sont placées aléatoirement dans l'espace de recherche de la fonction *objectif*.

A chaque itération, chaque particule se déplace en prenant en compte sa meilleure position (*pbest*) ainsi que la meilleure position de son voisinage (*gbest*). On calcule alors la nouvelle vitesse de chaque particule par la formule (II.3), La nouvelle position sera déterminée par la somme de la position précédente et la nouvelle vitesse comme l'indique l'équation suivante[13,14]. :

$$\begin{cases} v_i(k+1) = \omega v_i(k) + c_1 \times rand_1(p_{best} - x_i(k)) + c_2 \times rand_2(g_{best} - x_i(k)) \\ x_{i+1}(k) = x_i(k) + v_i(k+1) \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Où V est la vitesse de la particule, w est en général une constante appelée, coefficient d'inertie, p est la position (solution) actuelle, c_1 et c_2 sont deux constantes, appelées coefficients d'accélération, $rand_1$ et $rand_2$ sont deux nombres aléatoires tirés uniformément dans l'intervalle $[0,1]$.

Il est à noter que le terme "vitesse" est ici abusif car les vecteurs v_i ne sont pas homogènes à une vitesse. Il serait plus approprié de parler de "direction de déplacement". La stratégie de déplacement d'une particule est illustrée dans la figure (II.9).

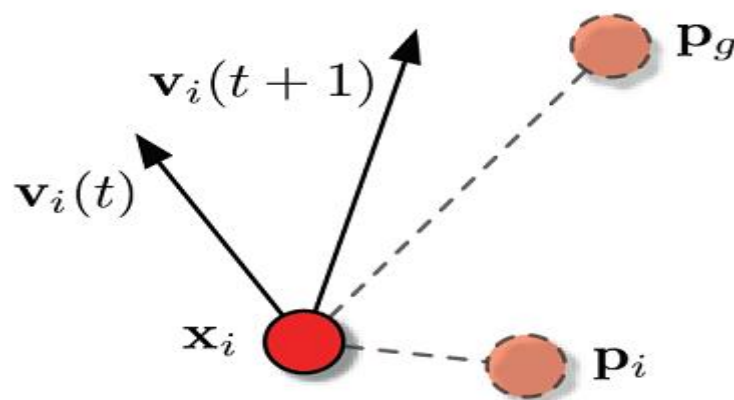


Figure III.9 : Déplacement de la particule

III.3.2. Pseudo code d'algorithme

Algorithme II. 1 : Algorithme (PSO)

Entrée Fonction objective, Nombre de particules

Sortie $f(g_{best})$ Solution optimal

Initialisation : Générer aléatoirement : x_i, v_i, R_{1i}, R_{2i}

Pour chaque particule $i, p_{best\ i} = p_i$

Tant que le critère d'arrêt n'est pas atteint **faire**

Pour $i = 1$ à N **faire**

Modification de la position et la vitesse de chaque particule par (II.3) et(II.4)

Evaluation des positions

Si $f(p_i) < f(p_{best\ i})$

$p_{best\ i} = p_i$

Fin Si

Si $f(p_{best\ i}) < f(g_{best})$

$g_{best} = p_{best\ i}$

Fin Si

Fin Pour

Fin tant que

Le critère d'arrêt peut être différent suivant le problème posé et les exigences de l'utilisateur. Si l'optimum global est connu a priori, on peut définir une "erreur acceptable" comme critère d'arrêt. Sinon, on peut fixer le nombre maximum d'itérations ou un nombre maximum d'évaluations de la fonction objectif

III.4. Optimisation continue des colonies de fourmis (ACO)

L'optimisation par colonies de fourmis (ACO) est une nouvelle méthode approchée basée sur l'étude des systèmes artificiels qui prennent l'inspiration du comportement de vraies colonies de fourmis[15].

L'optimisation des colonies de fourmis (ACO) a été proposée par Dorigo au début des années 1990 comme un outil d'optimisation efficace pour résoudre des problèmes d'optimisation combinatoire intraitables comme le problème des vendeurs itinérants. Le paradigme ACO a été établi en imitant le comportement réel de la colonie de fourmis pendant la recherche de nourriture. Au stade initial, les fourmis

sont dispersées au hasard pour chercher des ressources alimentaires et une fois qu'elles transportent les aliments dans leur nid, elles déposent une substance chimique appelée phéromone pour former des sentiers en chemin. Par conséquent, la grandeur de la phéromone déposée est proportionnelle à la quantité d'aliments transportés dans le temps. Ces traînées de phéromones servent d'indicateurs pour d'autres fourmis pour assister les ressources alimentaires [16]. Pour traiter les domaines continus, l'adaptation de l'ACO aux problèmes continus est une exigence obligatoire. L'ajustement est principalement axé sur la procédure de construction de la solution dans laquelle les fourmis appliquent une fonction de densité de probabilité au lieu d'une distribution de probabilité discrète. Puisque la fonction de densité de probabilité du noyau gaussien est largement utilisée, il est nécessaire de déterminer les valeurs de trois vecteurs (μ_i et σ_i), représentant respectivement les poids, les moyennes et les écarts-types. Les composants des solutions mémorisées sont utilisés dans le but de générer dynamiquement des fonctions de densité de probabilité du noyau gaussien pour contrôler la direction des fourmis lors de la recherche de solutions optimales [17]. Il convient de mentionner que de nombreuses applications de l'ACO pour les variables de conception continue sont disponibles dans la littérature [18, 19].

III.4.1. Algorithmes d'optimisation des colonies de fourmis (ACO)

L'idée de base dans les algorithmes d'optimisation des colonies de fourmis (ACO) est d'imiter le comportement coopératif des fourmis réelles pour résoudre les problèmes d'optimisation. Les métaheuristiques ACO ont été proposées par M. Dorigo [20]. Ils peuvent être vus comme des systèmes multi-agents dans lesquels chaque agent unique est inspiré par le comportement d'une vraie fourmi. Traditionnellement, l'ACO a été appliqué à des problèmes d'optimisation combinatoire et ils ont largement réussi à résoudre différents problèmes (par exemple, planification, routage, affectation) [21]. L'intérêt principal du comportement des fourmis réelles est que les fourmis simples utilisant un comportement collectif effectuent des tâches complexes telles que le transport de nourriture et la recherche des chemins les plus courts vers les sources de nourriture. Les algorithmes ACO imitent le principe que l'utilisation très simple mécanisme de communication, une colonie de fourmis est capable de trouver le chemin le plus court entre deux points. La figure (III.10) illustre une expérience réalisée par Goss et al. [22] avec une véritable

colonie de fourmis argentines (*Iridomyrmex humilis*). Notez que ces fourmis ne peuvent pas très bien voir. La colonie a accès à une source de nourriture reliée par deux chemins au nid de la colonie. Au cours de leurs voyages, un sentier chimique (phéromone) est laissé sur le sol. La phéromone est une substance olfactive et volatile. Le rôle de cette piste est de guider les autres fourmis vers le point cible. Plus la quantité de phéromone sur un chemin particulier est grande, plus la probabilité que les fourmis choisissent le chemin est grande. Pour une fourmi donnée, le chemin est choisi en fonction de la quantité d'éperlan de phéromone

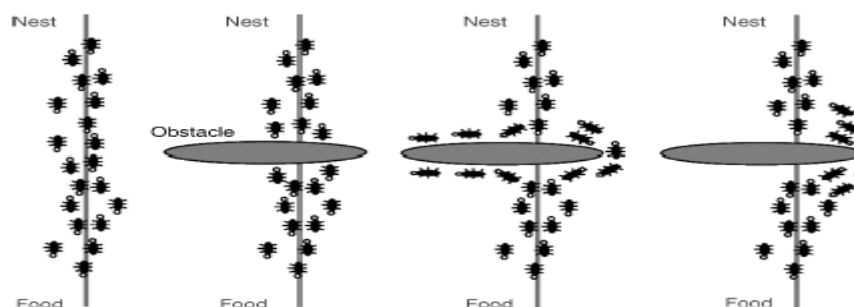


Figure III.10 : Inspiration d'une colonie de fourmis cherchant un chemin optimal entre la nourriture et le nid.

De plus, cette substance chimique à une action décroissante dans le temps (processus d'évaporation) et la quantité laissée par une fourmi dépend de la quantité de nourriture (processus de renforcement). Comme le montre la figure (III.10), face à un obstacle, il y a une probabilité égale pour chaque fourmi de choisir le chemin gauche ou droit. Comme la piste de gauche est plus courte que la piste de droite et nécessite donc moins de temps de déplacement, la fourmi finira par laisser un niveau plus élevé de phéromone. Plus les fourmis prennent le chemin de gauche, plus la piste de phéromone est haute. Par conséquent, il y a une émergence du chemin le plus court. Ce fait sera augmenté par le stade d'évaporation. D'abord, l'information de phéromone est initialisée. L'algorithme est principalement composé de deux étapes itérées : la construction de la solution et la mise à jour de la phéromone.

III.4.2. Principe de l'algorithme

Dans ce paragraphe on décrit l'implémentation d'un algorithme de colonie de fourmis original dit « Ant System » (AS), orienté pour résoudre le problème de voyageur de commerce (TSP), ce problème consiste à trouver le plus court cycle hamiltonien dans un graphe, où chaque sommet du graphe représente une ville. La distance entre les villes i et j est représentée par d_{ij} , et le couple (i, j) représente l'arête entre ces deux villes. Nous initialisons d'abord la quantité de phéromone sur les arêtes à $\tau_{nit} > 0$, chaque fourmi parcourt le graphe est construit un trajet complet (une solution). A chaque étape de la construction des solutions, la fourmi doit décider à quel sommet elle va se déplacer, cette décision est prise d'une manière probabiliste fondée sur les valeurs de phéromone et d'une information statistique qui permet notamment de trouver une bonne solution [23].

La probabilité pour qu'une fourmi k se déplace du sommet i au sommet j , qui appartient à un ensemble de sommets qui ne sont pas encore visités par la fourmi k noté S_i^K , est :

$$P_{ij}^K(t) = \frac{(\tau_{ij}(t))^\alpha \cdot (\eta_{ij})^\beta}{\sum_{l \in S_i^K} (\tau_i(l))^\alpha \cdot (\eta_{il})^\beta} \quad (\text{III.10})$$

α et β sont deux paramètres qui influencent sur l'importance de l'intensité de phéromone τ_{ij} , et l'information statistique dite visibilité η_{ij} . Cette valeur guide le choix des fourmis vers des villes proches, et éviter le plus possible celles trop lointaines ($\eta_{ij} = 1/d_{ij}$). Pour $\alpha = 0$, on prend en compte juste la visibilité c'est-à-dire que le choix sera tombé à chaque fois sur la ville la plus proche. Si $\beta = 0$, seules les pistes de phéromones jouent sur le choix. Pour éviter une sélection trop rapide d'un chemin, un compromis convenable entre ces deux paramètres est obligatoire.

II.4. 3.Mise à jour de phéromones

Lorsque toutes les fourmis ont construit une solution, une quantité de phéromones $\Delta\tau_{ij}$, est déposée par chaque fourmi k sur son trajet. Pour toute itération t ,

si le chemin (i, j) est dans la tournée de la fourmi k la quantité de phéromones déposée sur ce trajet est :

$$\Delta \tau_{ij}^k(t) = \frac{Q}{L^k(t)} \quad (\text{III.11})$$

Où $L^k(t)$ est la longueur totale de la tournée de la fourmi k , et Q est une constant. Donc l'ajout de la quantité de phéromones dépend certainement de la qualité de la solution obtenue c'est-à-dire plus la tournée parcourue est petite plus l'ajout de la quantité de phéromones est important. Dans le but de ne pas négliger toutes les mauvaises solutions obtenues, et ainsi éviter la convergence vers des optima locaux de mauvaise qualité, le concept d'évaporation des pistes de phéromones est simulé à travers un paramètre ρ appelé le taux d'évaporation ($0 < \rho < 1$) comme suit :

$$\tau_{ij}(t+1) \leftarrow (1-\rho) \cdot \tau_{ij}(t) + \Delta \tau_{ij}(t) \quad (\text{III.12})$$

Où

$$\Delta \tau_{ij}(t) = \sum_{K=1}^m \Delta \tau_{ij}^K(t), \quad t \text{ représente une itération donnée et } m \text{ le nombre de fourmis.}$$

III.4. 4. Algorithme de l'ACO.

Initialiser les pistes de phéromones ;

Répéter

 Pour chaque fourmi

 Construction de solution en utilisant la piste de phéromone ;

 Mettez à jour les pistes de phéromones ;

 L'évaporation

 Renforcement ;

Jusqu'à l'arrêt des critères

Sortie: meilleure solution trouvée ou un ensemble de solutions

III.5. Méthode de recuit simulé

La méthode du recuit pour forger les métaux a inspiré une métaheuristique d'optimisation : le Simulated Annealing (SA) [24]. Le recuit consiste à appliquer sur une pièce métallique un cycle de chauffage pour modifier les propriétés physiques du métal. En premier lieu, la température d'un matériau est augmentée au stade où les atomes sont libres de bouger. Dans une deuxième phase, la température est abaissée pour forcer les atomes à se replacer eux-mêmes dans une autre position (processus de cristallisation). Pendant cette dernière phase, l'énergie du solide est minimisée. Le refroidissement est important pour le processus. Si le solide est refroidi trop rapidement ou si la température initiale est trop basse, le solide ne peut pas cristalliser et n'obtient pas les propriétés voulues. Le premier SA [25] utilise une seule solution. Il est composé de plusieurs cycles qui sont composés de plusieurs itérations. À chaque itération, l'algorithme explore le voisinage de la solution courante. Si la "température" le permet la solution voisine explorée est acceptée pour servir à la prochaine itération. Si une solution est meilleure alors elle est automatiquement sélectionnée, sinon elle est sélectionnée en fonction d'une loi de probabilité. Quand le nombre d'itérations est atteint, la "température" est abaissée pour le prochain cycle. L'algorithme s'arrête lorsque la condition d'arrêt est atteinte, elle peut être le nombre de cycle ou le temps.

III.5.1. Principes de base

L'idée originale derrière l'algorithme de recuit simulé est l'algorithme de Metropolis qui modélise le comportement microscopique des ensembles de grands nombres de particules, comme dans un solide, au moyen de la simulation de Monte Carlo. Dans un matériau, les particules individuelles ont des niveaux d'énergie différents, selon une certaine distribution statistique. Le niveau d'énergie le plus bas possible, connu sous le nom de niveau fondamental, correspond à l'état où toutes les particules sont immobiles et se produisent à la température. Pour des températures supérieures à ce niveau, les particules occuperont différents niveaux d'énergie, de sorte que le nombre de particules dans chaque niveau diminue lorsque le niveau d'énergie augmente (c'est-à-dire que le nombre maximum de particules est trouvé au niveau fondamental). La distribution des particules dans les différents niveaux varie avec la température; pour, par exemple, toutes les particules sont dans le niveau

fondamental; à mesure que la température augmente, plus de particules sont trouvées dans des niveaux d'énergie plus élevés mais toujours comme une fonction décroissante du niveau d'énergie. L'algorithme de Metropolis génère une séquence d'états d'un solide comme suit: en donnant un solide en état, avec énergie, l'état suivant est généré par un mécanisme de transition qui consiste en une petite perturbation par rapport à l'état d'origine, obtenue en déplaçant les particules d'un solide choisi par la méthode de Monte Carlo. Laissez l'énergie de l'état résultant, qui est également trouvé probabiliste être si la différence de le nouvel état est accepté. Sinon, dans le cas où la différence est supérieure à zéro, le nouvel état est accepté avec probabilité

$$P_T = (E, T) = \exp\left(\frac{(\Delta E)_i}{T}\right) \quad (\text{III.13})$$

Où T est la température du solide et est la constante de Boltzmann. Cette règle d'acceptation est également appelée critère de Metropolis et l'algorithme résumé ci-dessus est l'algorithme de Metropolis [26]. La température est supposée avoir un taux de variation tel que l'équilibre thermodynamique est atteint pour le niveau de température actuel, avant de passer au niveau suivant.

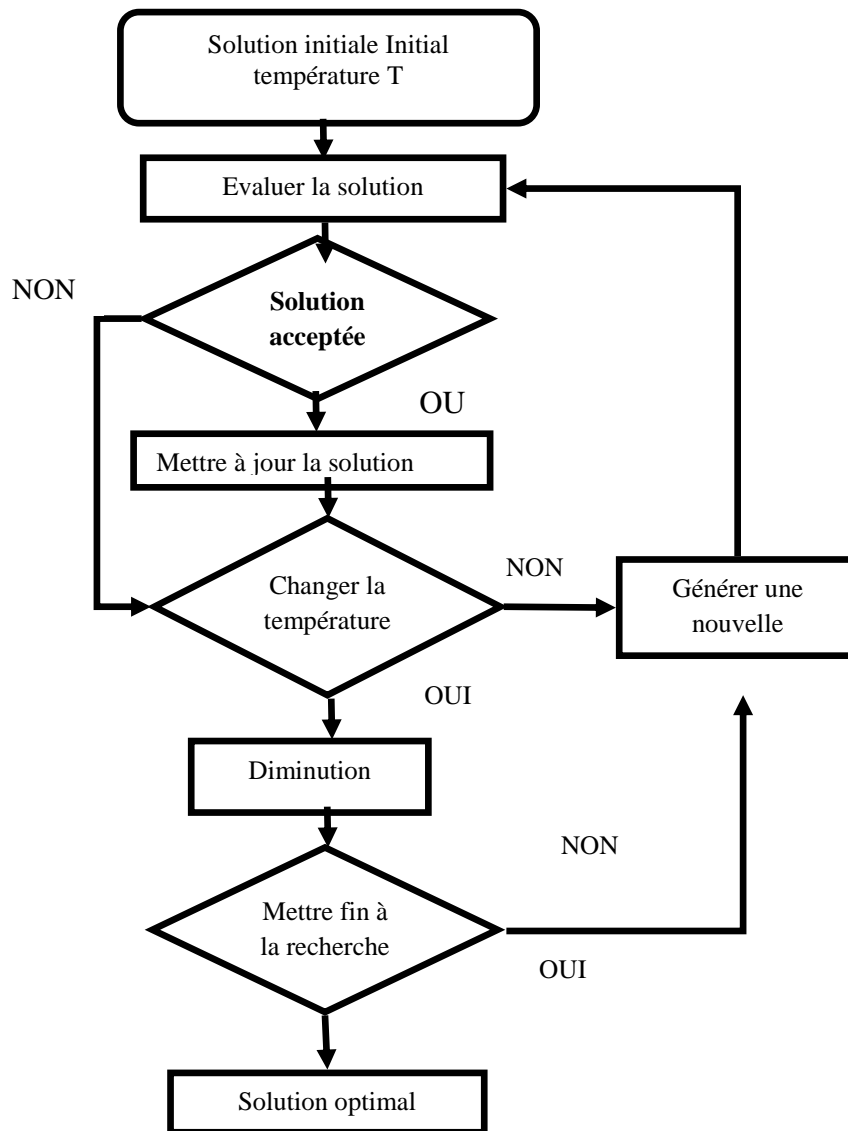


Figure III.7 : Organigramme du recuit simulé (SA)

III.5.2. Probabilité de Boltzmann

La probabilité de Boltzmann, notée P_T mesure la probabilité de trouver un système dans une configuration i avec une énergie E_i , à une température T donnée, dans l'espace des configurations S . Elle est définie par l'expression (III.13).

III.5.3. Calendrier de refroidissement

Le programme de refroidissement est la stratégie de contrôle utilisée depuis le début jusqu'à la convergence de l'algorithme de recuit simulé. Il est caractérisé par les quatre paramètres suivants:

- 1) température initiale;
- 2) Température finale (critère d'arrêt);
- 3) Nombre de transitions, à la température;
- 4) Taux de changement de température, Est une fonction qui contrôle la température.

L'efficacité de l'algorithme, en ce qui concerne la qualité des solutions finales ainsi que le nombre d'itérations, dépendra du choix de ces paramètres. Les procédures utilisées dans le calcul des paramètres sont basées sur l'idée d'équilibre thermique et sont détaillées dans les sections suivantes.

III.5.4. Détermination de la température initiale

Il existe plusieurs façons de déterminer la température initiale pour l'algorithme de recuit simulé. Une alternative consiste à réaliser un processus expérimental constructif qui simule le premier niveau de température de l'algorithme. La procédure suivante est suggérée [27].

$$T_0 = \overline{\Delta V}^+ / \ln(m_2 / m_1 X_0 - m_1(1 - X_0)) \quad (\text{III.14})$$

$\overline{\Delta V}^+$ est la valeur moyenne des différences Δv dans la fonction objectif en considérant seulement les valeurs augmentantes dans les tentatives. Correspond au nombre de coups avec des coûts décroissants, et est le nombre de coups avec des coûts croissants. correspond au taux d'acceptation des nouvelles configurations. Dans la littérature, une valeur couramment utilisée est, ce qui signifie qu'à la température initiale, 85% des tests de transition sont acceptés. Une autre façon de déterminer a été proposée dans :

$$T_0 = \mu f(x^0) / -\ln \phi \quad (\text{III.15})$$

Lorsqu'il est supposé que les mouvements ascendants, qui sont moins bons que la solution initiale, sont acceptés au niveau de température initial.

III.5.5. Détermination du nombre de transitions

Le nombre de mouvements effectués à chaque niveau de température doit être tel que la condition de quasi-équilibre thermique soit garantie. Par conséquent, la valeur de ce paramètre est étroitement liée à la vitesse de réduction de la température. La plupart des algorithmes utilisent une valeur qui dépend de la dimension du problème (nombre de variables de décision). Deux des propositions résumées ci-dessous et les deux versions ci-dessus ont été mises en œuvre et comparées; Bien que la seconde alternative soit plus exigeante en termes d'effort de calcul, elle conduit normalement à des résultats généralement meilleurs que ceux obtenus avec la première approche [28] :

Constant N_k :

$$\delta \in [0.010; 0.20] \quad (\text{III.16})$$

Variable N_k : $\rho \geq 1.0$

$$T_{k+1} = T_k / [1 + \ln(1 + \delta)T_k / 3\sigma(T_k)] \quad (\text{III.17})$$

N_0 est le nombre de tests de transition au niveau de température initial et est un paramètre fourni par l'utilisateur.

III.5.6. Détermination du taux de refroidissement

Il y a un certain nombre de manières d'exécuter la réduction de température dans le recuit simulé. Toutes les méthodes, cependant, sont basées sur le fait que l'équilibre thermique devrait être atteint avant que la température soit réduite. Trois alternatives pour calculer à partir de la température actuelle sont indiquées ci-dessous:

Constant cooling rate: $\beta \in [0.50; 0.99]$

$$T_{k+1} = \beta T_k \quad (\text{III.18})$$

Variable cooling rate: $\delta \in [0.010; 0.20]$

$$T_{k+1} = T_k / \exp(\lambda T_k / \sigma(T_k)) \quad (\text{III.19})$$

$\lambda \leq 1.0$ Où se situe l'écart-type des coûts des configurations générées au niveau de température précédent.

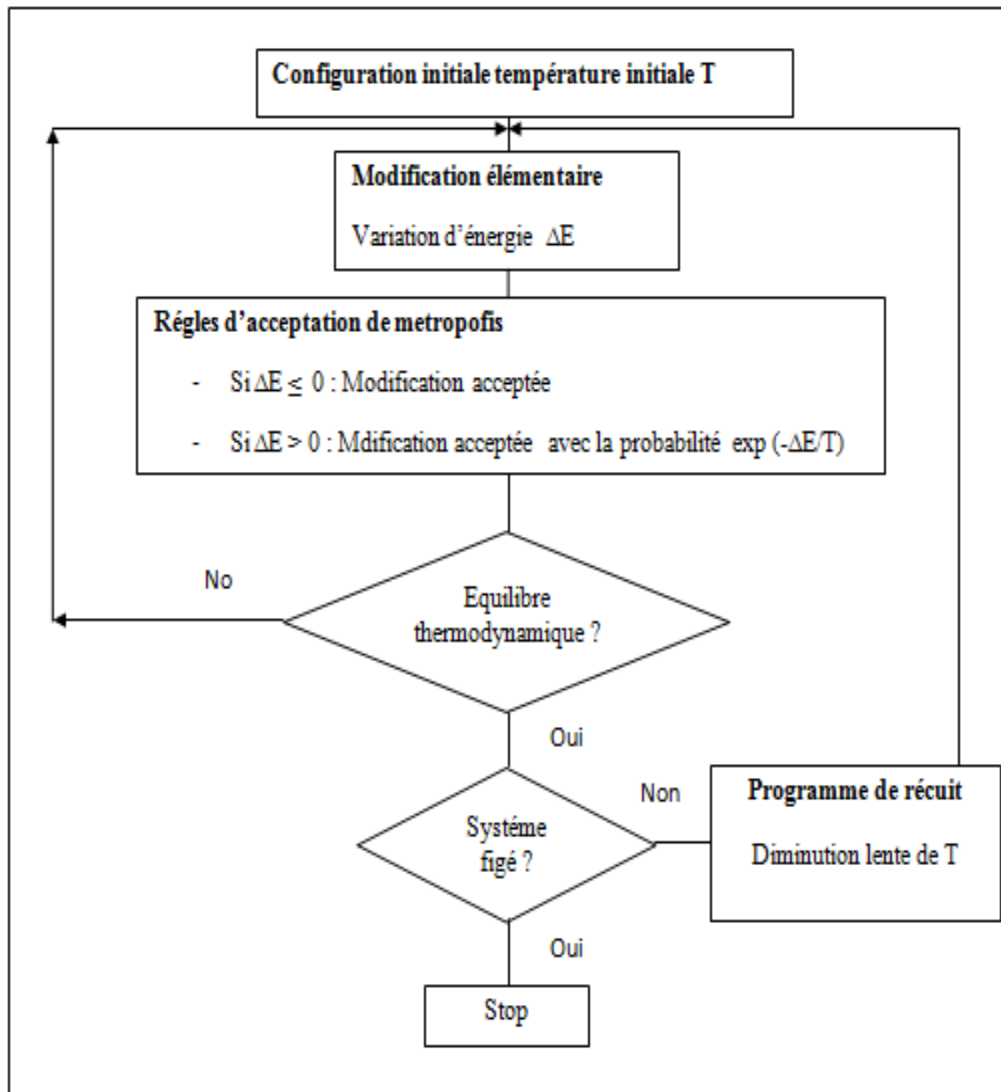


Figure III .8 : Fonctionnement de l'algorithme de recuit simulé [28]

III.5.7. Algorithme Recuit simulé

1. Engendrer une configuration initiale S_0 de S : $S \leftarrow S_0$
2. Initialiser la température T en fonction du schéma de refroidissement
3. Répéter
4. Engendrer un voisin aléatoire S_0 de S
5. Calculer $\Delta E = f(S_0) - f(S)$
6. Si $\Delta E \leq 0$ alors $S \leftarrow S_0$
7. Sinon accepter S_0 comme la nouvelle solution avec la probabilité
$$P(E, T) = \exp^{\Delta E/T}$$
8. Fin si
9. Mettre T à jour en fonction du schéma de refroidissement
(réduire la température)
10. Jusqu'à la condition d'arrêt
11. Retourner la meilleure configuration trouvée

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail les mécanismes des méthodes Méta-heuristiques. Ces méthodes nous ont permis de mieux saisir les concepts et les notions utilisés par les algorithmes méta-heuristiques et leurs utilisations possibles. Nous avons détaillé le calcul de l'écoulement de puissance optimal en utilisant les méta-heuristiques suivantes : essais particuliers (PSO), les algorithmes génétiques (codage réel et Sélection) (AG) ainsi que la méthode de colonie de fourmis (ACO). Mais, il reste le choix optimal des paramètres de ces méthodes comme problème principal.

Le quatrième chapitre illustre les résultats d'application de ces méthodes (AG, PSO, ACO et SA) pour la minimisation du grand potentiel (Ω).

III.9 .Références bibliographiques

- [1] E. Bonabeau, M. Dorigo, and G. Theraulaz. *Swarm Intelligence: From Natural to Artificial Systems*. Oxford University Press, (1999).
- [2] P. Pinto, T. A. Runkler, and J. M. Sousa. Wasp swarm optimization of logistic systems. In *Adaptive and Natural Computing Algorithms*, Coimbra, Portugal. Springer, pp. 264–267, (2005).
- [3] T. A. Runkler. Wasp swarm optimization of the c-means clustering model. *International Journal of Intelligent Systems*, 23(3):269–285, (2008).
- [4] G. Karafotias, M. Hoogendoorn, and A.E. Eiben, Parameter Control in Evolutionary Algorithms: Trends and Challenges, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, Vol. 19, No. 02, 2015, pp. 167 –187, (2015).
- [5] J. Dréo. Adaptation de la méthode des colonies de fourmis pour l'optimisation en variables continues, application en génie biomédical. Thèse de doctorat. Université de Paris 12 - Val de Marne (2004).
- [6] M. Assas, M. Djenane. Optimisation des conditions d'usinage basée sur un critère combiné. Journées de Mécanique EMP. Alger. 23/24 Décembre (2001).
- [7] W. Paszkowicz, Genetic algorithms, a nature-inspired tool: Survey of applications in materials science and related fields, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 24, No. 02, pp. 174–197, (2009).
- [8] W. Paszkowicz , Genetic algorithms, a nature-inspired tool: A survey of applications in materials science and related fields: Part II, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 28, No. 07, pp. 708–725, (2013).
- [9] C.R. Reeves and J.E. Rowe, *Genetic Algorithms: Principles and Perspectives a Guide to GA Theory*, Kluwer Academic, USA, (2002).
- [10] T. Ameer. Optimisation des conditions de coupe en utilisant le calcul évolutionnaire. Mémoire de magistère. Université Mohamed Khider - Biskra (2005).
- [11] J. Kennedy and R. Eberhart, Particle Swarm Optimization. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, Vol. 4, pp. 1942–1948, (1995).

- [12] N. K. Kulkarni, S. Patekar, T. Bhoskar, O. Kulkarni, G. M. Kakandikar, V. M. Nandedkar, Particle Swarm Optimization Applications to Mechanical Engineering- A Review, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 2, pp. 2631 –2639, (2015).
- [13] S. Rana, S. Jasola and R. Kumar, A review on particle swarm optimization algorithms and their applications to data clustering, *Artificial Intelligence Review*, Vol. 35, No. 3, pp 211–222, 2011.
- [14] Reeves CR. *Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems*. New York: John Wiley & Sons, (1993).
- [16] C. Andrea, L. Thé Van, M. Guillaume. *Optimisation par colonies de fourmis*. (2006).
- [16] M. Dorigo and C. Blum, Ant colony optimization theory: A survey, *Theoretical Computer Science*, Vol. 344, No. 2-3, pp. 243–278, (2005).
- [17] K. Socha and M. Dorigo, Ant colony optimization for continuous domains, *European Journal of Operational Research*, Vol. 185, No. 3, pp. 1155–1173, (2008).
- [18] S.U. Seçkiner, Y. Eroğlu, M. Emrullah, T. Dereli, Ant colony optimization for continuous functions by using novel pheromone updating, *Applied Mathematics and Computation*, Vol. 219, No. 9, pp. 4163–4175, (2013).
- [19] K. Bamdad, M.E. Cholette, L. Guan and J. Bell, Ant colony algorithm for building energy optimisation problems and comparison with benchmark algorithms, *Energy and Buildings*, Vol. 154, pp. 404–414, (2017).
- [20] J. S. Agapiou. The optimization of machining operations based on a combined criterion, Part 1 : The use of combined objectives in single-pass operations. *Journal of Engineering for Industry*. Vol 114. pp 500-507, November (1992).
- [21] R. Q. Sardiñas, M. R. Santana, E. A. Brindis. Genetic algorithm-based multi-objective optimization of cutting parameters in turning processes. *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 19, 127–133, (2006).
- [22] S. Goss, S. Aron, J. L. Deneubourg, and J. M. Pasteels. Self-organized shortcuts in the Argentine ant. *Naturwissenschaften*, 76:579–581, (1989).

- [23] M. Dorigo and T. Stutzle. The ant colony optimization metaheuristic: Algorithms, applications and advances. In Handbook of Metaheuristics. Kluwer Academic Publishers, pp. 251–285, (2002).
- [24] EHL. Aarts, JHM. Korst, PJM. Van Laarhoven. A Quantitative Analysis of the Simulated Annealing Algorithm: A Case Study for the Traveling Salesman Problem. J Statistical Phys, 50(1–2):187–2061, (1988).
- [25] Cerny V. Thermodynamical Approach to the Traveling Salesman Problem: An Efficient Simulation Algorithm. J Optim Theory Appl, 45(1):41–51, (1985).
- [26] Romero R, Gallego RA, Monticelli A. Transmission System Expansion Planning by Simulated Annealing. IEEE Trans Power Systems, 11(1):364–369, (1996)
- [27] Kirkpatrick S, Gelatt CD, Jr, Vecchi M. Optimization by Simulated Annealing. Science, 220(4598):498–516, (1983).
- [28] E. Aarts, J. Korst, Simulated Annealing and Boltzmann Machines. New York: John Wiley & Sons, (1989).

Chapitre IV

Résultats et discussions

HIV.1 Introduction

En raison de l'importance des diagrammes de phase dans l'industrie, des efforts supplémentaires devraient être consacrés à leurs techniques d'établissement.

La méthode (CVM) est une technique prometteuse pour modéliser l'entropie dans différents réseaux plans et est reconnue par la communauté des physiciens des matériaux comme un puissant cadre de modélisation. Motivés par l'efficacité des algorithmes génétiques dans la résolution de nombreux types de problèmes d'optimisation, notre objectif dans ce travail est d'étudier leur performance en minimisant le grand potentiel dans le contexte de la méthode de variation de cluster.

Une comparaison est effectuée par rapport à des techniques itératives numériques, à savoir les méthodes de Newton-Raphson et d'itération naturelle, où de nombreux critères de performance sont calculés et comparés. Les résultats obtenus permettent de classer les approches considérées en fonction de leurs mesures de performance et suggèrent une étude plus approfondie des métaheuristiques, en particulier pour les structures de cluster compliquées.

Nous commençons, ce chapitre, par la présentation des théories de ces méthodes métaheuristiques et nous l'achevons par la validation et la comparaison de l'applicabilité des méthodes métaheuristiques proposées.

IV.2. Résolution des équations de corrélation

La fonction objective (de l'anglais fitness function) de (notre travail est le grand potentiel Ω) est la présentation mathématique de besoin ou exigence de l'utilisateur (ce qu'il veut optimiser), on peut la définir autrement comme étant la relation entre le problème physique et le processus d'optimisation, et qui permet de mesurer la pertinence d'une solution et aussi ramener à partir d'un large espace la meilleure solution.

Dans notre travail, le grand potentiel s'écrit simplement en fonction de corrélation ζ_1^* qui est une moyenne de fonctions de corrélation de point. Lorsque la

structure est désordonnée ζ_1^* est égale à l'unique fonction de corrélation de point ζ_1 que l'on est amené à définir. Il s'agit alors de minimiser Ω par rapport à chacune des fonctions de l'ensemble $\{\zeta\}$. Ces équations s'écrivent :

$$\Omega(\zeta_I) = E\{\zeta_I\} - TS\{\zeta_I\} - \mu^* \{\zeta_I\} \quad (\text{IV.1})$$

Les fonctions des probabilités peuvent être écrites comme :

$$\begin{aligned} w_{ijkl} &= f(\{\zeta_I\}) \\ y_{ij} &= f(\{\zeta_I\}) \\ x_i &= f(\{\zeta_I\}) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

Il est plus approprié de formuler le grand potentiel simplement en fonction d'un nouveau paramètre de corrélation ζ_1^* interprété comme la moyenne des fonctions de corrélation ponctuelle. Dans le cas d'une structure désordonnée, le paramètre ζ_1^* de corrélation se réduit à la fonction de corrélation unique ζ_1 , qui doit être déterminée avec précision. Mais en général, il est indispensable de minimiser par rapport à chacune des fonctions de corrélation dans l'ensemble. Le problème d'optimisation par rapport à l'ensemble des fonctions de corrélation $\{\zeta\}$ est formulé mathématiquement comme :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \{\zeta\}} = 0 \quad (\text{IV.3})$$

En raison des coûts de calcul élevés nécessaires pour résoudre ce problème généré principalement par ses aspects non-linéaires et multi-variables, les efforts sont concentrés dans ce travail sur l'analyse des performances des techniques métaheuristiques par rapport à des techniques itératives largement utilisées. La méthode Newton-Raphson (N-R) et la méthode d'itération naturelle (NIM), ont été largement adoptées dans le contexte de la méthode variationnelle des amas (CVM) pendant de nombreuses décennies.

IV.3. Résultats de calcul de l'algorithme génétique

Les algorithmes génétiques sont considérés parmi les métaheuristiques les plus populaires inspirées par la nature et utilisées pour résoudre des problèmes d'optimisation intraitables. Le paradigme des algorithmes génétiques a été proposé initialement par Holland et Goldberg [1,2] motivés par certains mécanismes d'évolution biologique tels que la reproduction et la sélection naturelle. De nombreuses implémentations d'algorithmes génétiques ont été appliquées avec succès pour un large éventail de problèmes dans la littérature et ont montré des résultats très prometteurs en science des matériaux et dans d'autres domaines [3,4].

Les algorithmes génétiques recherchent l'optimum global situé sur une surface complexe avec la possibilité d'inclure des contraintes linéaires ou non linéaires. Un tel cadre est pertinent pour traiter les fonctions de corrélation jouant un rôle crucial dans le tracé des diagrammes de phase dans le contexte de la méthode de variation des amas.

L'obtention de résultats précis nécessite la sélection d'une taille de amas aussi grande que possible, ce qui conduit par ailleurs à une augmentation drastique du nombre de variables de amas. À son tour, le système d'équations non-linéaires déduit du principe de minimisation augmente en taille et présente quelques inconvénients de convergence. Par conséquent, il serait plus avantageux d'étudier la capacité des métaheuristiques à fournir des solutions précises par rapport aux méthodes conventionnelles.

La résolution approximative d'une équation avec la forme en utilisant des méthodes itératives est basée sur la génération d'estimations successives qui convergent asymptotiquement vers la solution exacte. Ces méthodes lancent la recherche avec une valeur initiale puis les approximations successives sont calculées à partir d'une fonction d'itération [5].

Une telle approche est celle de la méthode de Newton-Raphson généralisée développée pour le cas multi-varié et construite par la linéarisation du système d'équations pour donner le schéma avec dénote la matrice jacobienne de la fonction de valeur vectorielle.

Les deux défauts majeurs de cette méthode sont sa grande sensibilité au choix de la solution initiale et la nécessité de calculer la matrice jacobienne entraînant des coûts de calcul supplémentaires [6].

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus et leurs discussions. Les valeurs assignées aux paramètres de la structure en amas telles qu'adoptées dans le cadre de ce travail [7] sont illustrées dans le tableau 1.

Tableau IV.I : Valeurs affectées aux paramètres du cluster dans la phase A1 désordonnée.

Paramètre	Notation	Valeur
Température	T	307.8229 K
Potentiel chimique	μ	-2800
Nombre de sites de réseau	n	6.023×10^{23}
Energie interne de l'atome A	u_A	20×10^{-21} J
Energie interne de l'atome B	u_B	18×10^{-21} J
Énergie interne de la paire A-B	u_{A-B}	14×10^{-21} J

IV.3.1. Initialisation des valeurs des paramètres de l'algorithme génétique

Pour l'initialisation des paramètres associés à la conception de l'algorithme génétique proposé, les paramètres suivants sont adoptés :

- Les chromosomes de population sont codés en double codage et la taille de la population est fixée à 1000 individus ;
- La population initiale est créée de façon aléatoire en utilisant une distribution uniforme;
- Pour l'opérateur de sélection, nous choisissons la sélection de tournoi avec une taille de tournoi égale à 3 ;
- L'opérateur de croisement est un point double avec la fraction de transition définie sur un rapport de 0,9 ;

- Nous utilisons pour la mutation une distribution gaussienne avec un taux de mutation de 0,05 ;
- Nous limitons le nombre maximum de générations à 50 itérations.

L'ensemble des valeurs attribuées aux paramètres de conception l'algorithme génétique sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Présentation de la conception de l'algorithme génétique

Paramètre	Valeur
Taille de la population	1000
Type de sélection	Tournement
Type de croisement	double-point
Fraction croisée	0.9
Type de mutation	Gaussien
Fraction de mutation	0.3
Fraction de mutation	0.05
Nombre maximum de générations	50

Pour l'évaluation fiable d'une réponse technique contre la variation des conditions aléatoires de départ dans toute étude empirique, le choix de la taille de l'échantillon est d'une importance primordiale pour inférer des informations pertinentes concernant des paramètres inconnus. En effet, de grandes tailles d'échantillons aboutissent à une bonne précision comme l'indique la loi statistique des grands nombres, où le biais de sélection peut être réduit de manière significative.

Pour cette raison, 100 simulations indépendantes initiées aléatoirement sont conduites en utilisant la méthode de Newton-Raphson, la méthode d'itération naturelle

et l'algorithme génétique pour effectuer l'analyse de la praticabilité et de la stabilité de ces techniques dans le cadre de la méthode de variation des clusters.

La courbe (figure IV.1) présente l'évolution du grand potentiel par rapport au nombre d'itérations dans le cas d'une expérience de simulation de l'algorithme génétique. Comme on peut le constater, la fonction de fitness exprimée par le grand potentiel tend à atteindre un comportement stable après trente itérations environ. Cependant, il convient de souligner que les valeurs Ω_{Best} de l'ensemble des expériences de simulation peuvent différer légèrement d'un cycle à l'autre en fonction des populations initiales générées.

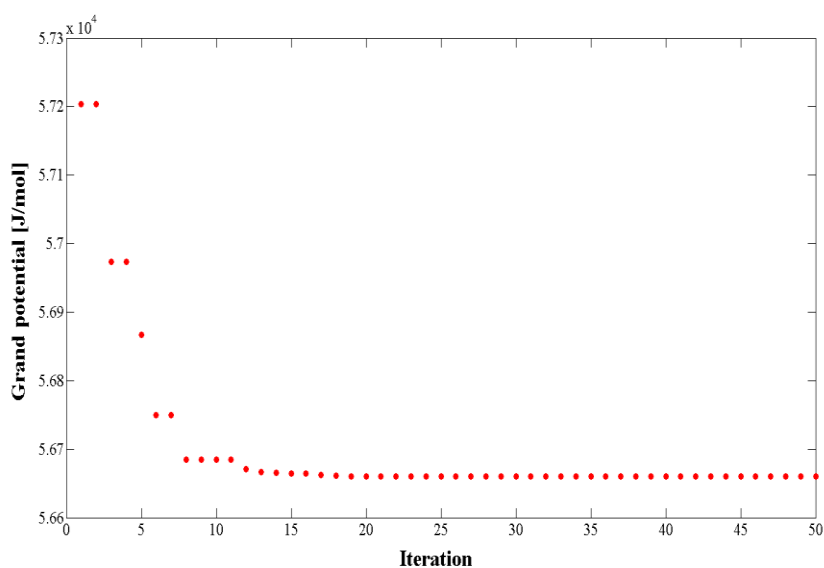


Figure IV.1: Évolution du grand potentiel en fonction du nombre d'itérations.

IV.3.2. Indicateurs de comparaison de performance

Afin d'évaluer la performance des trois approches considérées (méthode de Newton-Raphson, méthode d'itération naturelle et algorithme génétique) pour optimiser le grand potentiel dans le modèle de variation d'amas, nous nous concentrons sur les trois aspects suivants :

- **Qualité de la solution:** nous utilisons deux mesures pour comparer la qualité de la solution de l'une des trois méthodes, à savoir, les meilleures et les pires valeurs de la fonction objective sur 100 simulations aléatoires ;

• **Robustesse de la technique:** La robustesse ou la stabilité de la technique est assurée par le coefficient de variation défini comme le rapport de l'écart type et la moyenne des valeurs de la fonction objective. La technique est dite robuste avec des fluctuations insignifiantes si ce coefficient est inférieur à 2% ;

• **Efficacité du calcul:** Malgré le fait que dans de nombreuses études, l'efficacité de calcul s'exprime en utilisant le nombre d'itérations, il est fortement recommandé d'estimer l'efficacité de calcul également en termes de temps CPU consommé par la technique. Ainsi, nous considérons dans ce travail les deux indicateurs conjointement pour comparer l'efficacité de calcul des approches considérées.

Le coefficient de variation, noté CV, est utilisé pour mesurer la robustesse d'un algorithme incluant des paramètres initiaux aléatoires. Plus le coefficient de variation est petit, plus l'algorithme est robuste ou stable. Cette mesure est donnée par :

$$CV = \frac{\Omega_{Std}}{\Omega_{Mean}} \quad (IV.4)$$

Où Ω_{Mean} et Ω_{Std} sont les valeurs d'écart moyen et standard des grandes valeurs potentielles obtenues sur 100 simulations, respectivement. La valeur moyenne Ω_{Mean} et Ω_{Std} l'écart type sont exprimés comme suit:

$$\Omega_{Mean} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Omega_i \quad (IV.5)$$

$$\Omega_{Std} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\Omega_i - \Omega_{Mean})^2} \quad (IV.6)$$

Le calcul des critères de performance pour Newton-Raphson, la méthode d'itération naturelle et l'algorithme génétique pour minimiser le grand potentiel permet d'obtenir les résultats numériques reportés dans les tableaux (IV.3, IV.4 et IV.5).

Le tableau IV. 3 élucide la performance en termes d'indicateurs de qualité de la solution. Nous remarquons que la méthode d'itération naturelle présente de

meilleures performances où l'écart entre les meilleures et les pires solutions pour 100 courses est très faible.

L'écart généré par l'algorithme génétique est également très acceptable en termes d'écart, notamment lorsqu'il est fait référence à l'ordre de grandeur des valeurs de fonction de condition physique générées.

Tableau IV.3 : Performance des techniques considérées en termes d'indicateurs de qualité de la solution.

Paramètres	Notation	Technique	Value
Meilleure valeur	Ω_{Best}	GA	$5.665987051468456 \times 10^4$ J/mol
		NIM	$5.665987051468449 \times 10^4$ J/mol
		N-R	$5.669355871920048 \times 10^4$ J/mol
Pire valeur	Ω_{Worst}	GA	$5.665990536898514 \times 10^4$ J/mol
		NIM	$5.665987051468450 \times 10^4$ J/mol
		N-R	$6.874813273245422 \times 10^4$ J/mol
Écart	G	GA	0.034854300582083 J/mol
		NIM	$1.455191522836685 \times 10^{-11}$ J/mol
		N-R	$1.205457401325375 \times 10^4$ J/mol

Dans le tableau IV. 4, les performances en termes d'indicateurs de robustesse sont affichées.

La méthode d'itération naturelle et l'algorithme génétique ont tous deux des résultats très satisfaisants.

D'autre part, les performances de la méthode de Newton-Raphson sont relativement médiocres par rapport aux techniques mentionnées ci-dessus, en particulier l'écart-type des grandes valeurs de potentiel est significatif.

Ceci peut être justifié par la forte influence de la solution initiale sur la convergence de la méthode de Newton-Raphson vers des solutions éloignées de la solution optimale, alors que les deux autres techniques restantes sont moins sensibles à une telle initialisation confirmée par les indicateurs de stabilité obtenus.

Tableau IV.4 : Performance des techniques considérées en termes d'indicateurs de robustesse.

Paramètres	Notation	Technique	Valeur
Moyenne	Ω_{Mean}	GA	$5.665987103650898 \times 10^4$ J/mol
		NIM	$5.665987051468442 \times 10^4$ J/mol
		N-R	$5.864801025837127 \times 10^4$ J/mol
Déviation standard	Ω_{Std}	GA	0.003575126961033 J/mol
		NIM	$7.148803440930095 \times 10^{-11}$ J/mol
		N-R	$3.268392838742589 \times 10^3$ J/mol
Coefficient de variation	CV	GA	$6.309804268225752 \times 10^{-8}$
		NIM	$1.261704867305928 \times 10^{-15}$
		N-R	0.055728963767804

De nombreux articles dans la littérature ont adopté le nombre d'itérations comme mesure de performance principalement pour évaluer les techniques itératives [8-11], le temps CPU constitue également une métrique importante car elle reflète quelle implémentation est la plus rapide sur une machine définie.

La comparaison basée sur le nombre d'itérations est indépendante de la configuration de la machine mais peut être déroutante si le concept d'itération a des propriétés différentes par rapport à chaque technique évaluée. Par exemple, ceci peut être rencontré dans le cas d'une technique ayant des itérations moins nombreuses mais plus coûteuses.

Par conséquent, les deux métriques (nombre d'itérations et temps CPU en secondes) sont considérées afin d'obtenir une vue globale sur l'efficacité de calcul des approches étudiées. La prise en compte conjointe de ces critères de performance est une pratique habituelle dans la littérature de benchmarking [12].

Le troisième aspect à examiner est relatif à l'efficacité de calcul telle que décrite dans le tableau (IV.5). La méthode de Newton-Raphson montre le plus petit nombre moyen d'itérations en comparaison avec l'algorithme génétique et la méthode d'itération naturelle. Cependant, ce nombre moyen d'itérations correspond au temps moyen le plus long (45,77 s) et ceci est dû au nombre élevé d'essais pour obtenir des solutions initiales réalisables (plus de 11 200 essais d'échec). Un phénomène similaire a été enregistré en termes d'optima local pour la méthode d'itération naturelle pour laquelle l'erreur de tolérance est fixée à 14×10^{-18} .

Si la méthode atteint cette valeur, l'heure et le nombre d'itérations sont enregistrés. Sinon, nous attribuons 0,03 s, ce qui équivaut à dix fois la durée moyenne de la méthode dans des conditions normales (atteignant l'erreur de tolérance) et considérons ici que la méthode d'itération naturelle est affectée par des effets parasites locaux optimaux ou d'oscillation.

En évaluant le nombre d'itérations conduisant à ces effets, nous avons trouvé un ratio de 50% d'itérations qui représente une part significative. Cependant, même avec l'élimination de ces périodes utilisées pour caractériser les anomalies de convergence, le nombre moyen d'itérations dépasse 56.

Les deux contraintes concernant la faisabilité des solutions initiales et les anomalies de convergence ne sont pas imposées à l'algorithme génétique qui Le nombre moyen d'itérations et le temps moyen écoulé depuis les individus irréalisables ou optimaux locaux sont corrigés avec l'évolution de la population grâce à divers opérateurs génétiques (sélection, croisement et mutation)

Tableau IV.5 : Performance des techniques considérées en termes d'indicateurs d'efficacité de calcul.

Paramètres	Notation	Technique	Valeur
Temps de course moyen	T_{Mean}	GA	7.026429711038697 s
		NIM	0.016541261529049 s
		N-R	45.772341322710020 s
Nombre moyen d'itérations	J_{Mean}	GA	50
		NIM	295
		N-R	34

A partir de la comparaison de performance réalisée entre les techniques proposées, les remarques suivantes peuvent être observées :

- La méthode d'itération naturelle montre les meilleurs résultats en termes de mesures de performance, mais elle montre une forte probabilité d'être piégée dans des optimums locaux ou des situations oscillantes, ce qui peut conduire à une augmentation du nombre moyen d'itérations;

- L'algorithme génétique a des réponses de performances très satisfaisantes et offre un compromis entre le nombre moyen d'itérations et le temps moyen de fonctionnement. De plus, il réussit à éviter d'être piégé dans des optima locaux ou des situations oscillantes du fait de sa nature sans gradient et des opérateurs adoptés;

- La méthode de Newton-Raphson est la dernière où les résultats de simulation générés sont relativement médiocres et un temps excessif est consommé lors de la recherche de solutions initiales réalisables. Par conséquent, l'obtention d'une solution de n'importe quelle qualité peut être très lourde du point de vue du calcul.

Dans le tableau IV.6, nous présentons les valeurs obtenues des fonctions de corrélation déduites des résultats de l'algorithme génétique et de la méthode de Newton-Raphson. Dans le tableau IV.7, nous récapitulons les concentrations de

constituants dans la phase désordonnée A1 obtenues par Newton-Raphson, l'itération naturelle et les approches génétiques lors du processus de minimisation du grand potentiel.

Comme on peut le constater, les résultats fournis par ces deux dernières approches sont très proches les uns des autres, ce qui n'est pas le cas de la méthode de Newton-Raphson qui présente une divergence en termes de concentration supérieure à 4,5%.

Tableau IV.6 : Valeurs des fonctions de corrélation obtenues par l'algorithme génétique et la méthode de Newton-Raphson.

	Technique de résolution	
	Méthode de Newton-Raphson	Algorithme génétique
Fonctions de corrélation		
ζ_1	0.013622243702487	-0.033139261594843
ζ_2	-0.188521125095805	-0.195354403314478
ζ_3	-0.010087192725552	0.027371083662439
ζ_4	0.245111227219920	0.245865695301058

Tableau IV.7 : Récapitulations des concentrations obtenues par Newton -Raphson, itérations naturelles et approches génétiques.

	Technique de résolution		
	Méthode de Newton-Raphson	Méthode d'itération naturelle	Algorithme génétique
Concentrations			
$x_{A,A1}$	0.506811121851244	0.483430347973075	0.483430369202578
$x_{B,A1}$	0.493188878148756	0.516569652026925	0.516569630797422

IV.4. Résultats des méthodes ACO et PSO

IV.4.1. Techniques évolutionnaires proposées

Dans ce qui suit, nous mettons en évidence de manière succincte les principales composantes des techniques évolutives utilisées pour résoudre le problème d'optimisation qui est équivalent à un problème mathématique.

Les métaheuristiques sélectionnées sont l'optimisation par l'essaim de particules et l'optimisation continue par la colonie de fourmis. Les deux techniques sont basées sur la population, ce qui permet de couvrir une large région de l'espace de solution associé au problème.

IV.4.2. Optimisation par l'essaim de particules (PSO)

L'optimisation des essaims de particules (PSO) est une technique basée sur la population stochastique due à Kennedy et Eberhart en 1995. Cette méthode a été établie sur la base du paradigme Swarm Intelligence (SI), qui inclut un large éventail d'approches d'optimisation dédiées. L'idée derrière ce formalisme est inspirée du comportement coopératif reliant les individus appartenant au même groupe, tel le cas des troupeaux d'oiseaux ou de poissons [13].

Dans ce contexte, une solution est représentée par un individu ou plus précisément une particule, où ses attributs sont mis à jour dynamiquement. Ainsi, les particules cherchent en parallèle l'optimum dans un espace multidimensionnel en exploitant deux paramètres principaux à savoir la position et la vitesse. En fait, au cours de la procédure de recherche, les paramètres susmentionnés sont affectés par leur interaction mutuelle en plus de la meilleure performance précédente et actuelle d'un voisin de particule spécifique [14].

L'exécution standard d'une approche basée sur PSO est la suivante : les particules initiales sont générées aléatoirement ou selon une heuristique bien définie. Pour chaque itération, les particules de l'essaim sont soumises à l'ajustement de leurs configurations en utilisant deux types de «meilleures» valeurs: la meilleure valeur d'aptitude (pbest) enregistrée jusqu'ici pour une particule fixe et la meilleure valeur

d'aptitude (g_{best}) obtenue jusqu'à présent pour l'essaim entier. Après avoir calculé ces deux meilleures valeurs, la position et la vitesse sont mises à jour pour chaque particule en suivant les règles de récurrence indiquées ci-après [15] :

$$\begin{cases} v_i(k+1) = \omega v_i(k) + c_1 \times rand_1 (p_{best} - x_i(k)) + c_2 \times rand_2 \times (g_{best} - x_i(k)) \\ x_i(k+1) = x_i(k) + v_i(k+1) \end{cases} \quad (IV.7)$$

IV.4.3. Optimisation continue par les colonies de fourmis

L'optimisation des colonies de fourmis (ACO) a été proposée par Dorigo au début des années 1990 comme un outil d'optimisation efficace pour résoudre des problèmes d'optimisation combinatoire intraitables comme le problème des vendeurs itinérants. Le paradigme ACO a été établi en imitant le comportement réel de la colonie de fourmis pendant la recherche de nourriture. Au stade initial, les fourmis sont dispersées au hasard pour chercher des ressources alimentaires et une fois qu'elles transportent les aliments dans leur nid, elles déposent une substance chimique appelée phéromone pour former des sentiers en chemin. Par conséquent, la grandeur de la phéromone déposée est proportionnelle à la quantité d'aliments transportés dans le temps. Ces traînées de phéromones servent d'indicateurs pour d'autres fourmis pour assister les ressources alimentaires [15,16]. Pour traiter les domaines continus, l'adaptation de l'ACO aux problèmes continus est une exigence obligatoire. L'ajustement est principalement axé sur la procédure de construction de la solution dans laquelle les fourmis appliquent une fonction de densité de probabilité au lieu d'une distribution de probabilité discrète. Puisque la fonction de densité de probabilité du noyau gaussien est largement utilisée, il est nécessaire de déterminer les valeurs de trois vecteurs (μ , σ , et ω), représentant respectivement les poids, les moyennes et les écarts-types. Les composants des solutions mémorisées sont utilisés dans le but de générer dynamiquement des fonctions de densité de probabilité du noyau gaussien pour contrôler la direction des fourmis lors de la recherche de solutions optimales [17]. Il convient de mentionner que de nombreuses applications de l'ACO pour les variables de conception continue sont disponibles dans la littérature [17 -19].

Dans cette section, nous clarifions les principaux résultats obtenus, où nous donnons quelques brèves explications. Les valeurs attachées aux paramètres de

configuration pour l'optimisation de la colonie de fourmis et l'optimisation de l'essaim de particules sont présentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs des paramètres de configuration pour les deux métaheuristiques adoptées

Parameter	Notation	ACO	PSO
Nombre maximum d'itérations	I_{\max}	100	100
Taille de la population	Pop	10	10
Localité du processus de recherche	q	0.5	/
Vitesse de convergence	ζ	1	/
Poids d'inertie	ω	/	1
Coefficient cognitif	c_1	/	1.5
Coefficient social	c_2	/	2

Dans la figure (IV.2), nous représentons l'évolution du grand potentiel moyen, obtenu pour trente exécutions des métaheuristiques considérées, en fonction du nombre d'itérations. Une caractéristique intéressante du comportement des fonctions objectives moyennes réside dans les performances plus élevées d'ACO par rapport à PSO sur une large gamme d'itérations.

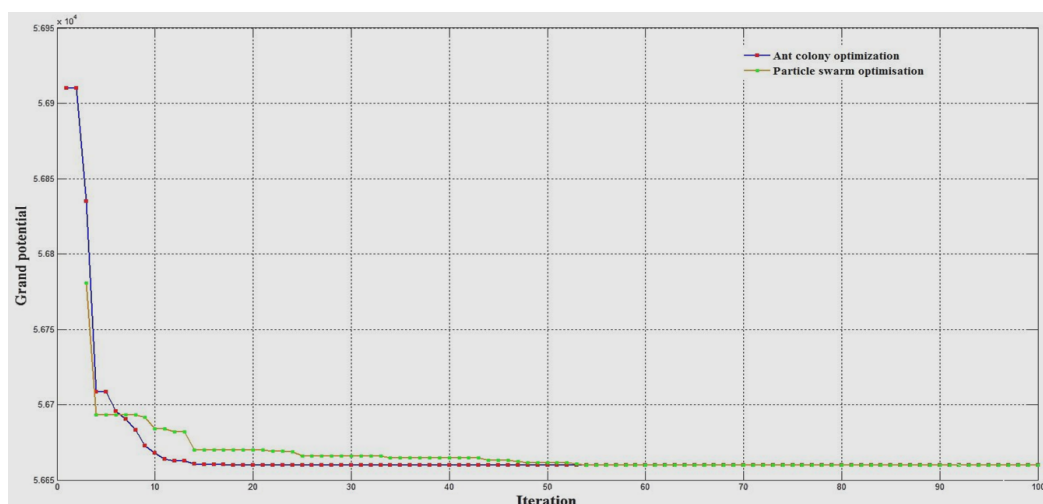


Figure IV.2: Valeurs moyennes des fonctions objectives par rapport au nombre d'itérations pour les deux adoptées.

Malgré le fait que la méthode ACO commence avec une valeur plus élevée de la fonction objectif, elle obtient des valeurs de fonction objective moyennes plus petites à partir de la septième itération et atteint une valeur saturée à partir de la vingtième itération. Alors que pour l'approche PSO, il consomme plus de temps pour assister à son régime de saturation (la quinzième itération).

Les fractions molaires des éléments A et B dans le cas d'un système binaire A-B peuvent être déduites sur la base du paramètre de corrélation ζ_1^* indiqué dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Concentrations à l'équilibre des éléments A et B obtenus à l'aide des techniques ACO et PSO

Méthode	ACO	PSO
Nombre de itérations	14	54
$x_{a,A1}$	0.5166	0.5166
$x_{b,A1}$	0.4834	0.4834

Ainsi, on peut affirmer que la technique ACO est plus efficace pour optimiser le grand potentiel car elle n'a besoin que de quelques itérations pour accéder à la meilleure solution de qualité. De plus, une telle métaheuristique a moins de probabilité d'être piégée dans des optima locaux par rapport aux méthodes itératives largement utilisées.

IV.5. Résultats du recuit simulé (SA)

Le recuit simulé est une méthode empirique (métaheuristique) inspirée d'un processus utilisé en métallurgie. On alterne dans ce processus des cycles de refroidissement lent et de réchauffage (recuit) qui ont pour effet de minimiser l'énergie du matériau. Cette méthode est transposée en optimisation pour trouver les

extrema d'une fonction. Comme pour toute métaheuristique, la méthode trouve son application dans de nombreux domaines dans lesquels on a à résoudre des problèmes d'optimisation difficile.

Cette méthode utilise, un processus métallurgique (le recuit) pour trouver un minimum. En effet, pour qu'un métal retrouve une structure proche du cristal parfait (l'état cristallin correspond au minimum d'énergie de la structure atomique du métal), on porte celui-ci à une température élevée, puis on le laisse refroidir lentement de manière à ce que les atomes aient le temps de s'ordonner régulièrement [20].

Ce processus métallurgique a été transposé à l'optimisation et a donné une méthode simple et efficace. Le pseudo code du recuit simulé est représenté dans l'algorithme 1.

Le fonctionnement de cet algorithme est le suivant :

On commence par choisir un point de départ au hasard:

On calcule un voisin de ce point ($\delta = \text{Voisin}(x)$).

On évalue ce point voisin et on calcule l'écart par rapport au point d'origine)) ($\Delta C = C(\delta) - C(x)$)).

Si cet écart est négatif, on prend le point γ comme nouveau point de départ, s'il est positif on peut quand même accepter le point γ comme nouveau point de départ, mais avec une probabilité (qui varie en sens inverse de la température T).

Au fur et à mesure du déroulement de l'algorithme, on diminue la température, souvent par paliers. On répète toutes ces étapes tant que le système n'est figé (par exemple, tant que la température n'a pas atteint un seuil minimal).

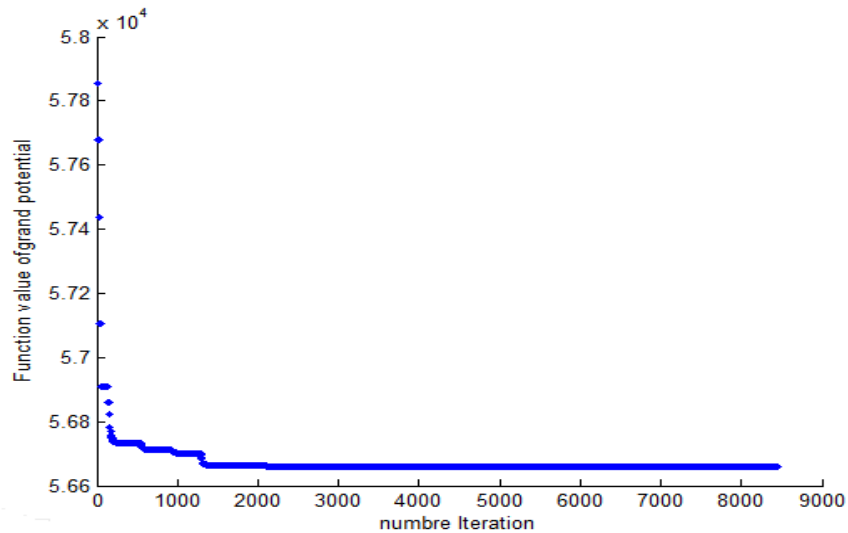


Figure IV.3: La meilleure forme de la fonction non linéaire donnée

La solution optimale des fonctions de corrélation par la méthode S.A.

Tableau IV.10 : Résultats des fonctions de corrélation obtenues par la méthode SA

fonction de Correlation	Value
ζ_1	-0.033282721640352585
ζ_2	-0.19547038265394318
ζ_3	0.027508503740221565
ζ_4	0.2465462304634285

Les conclusions suivantes peuvent être déduites :

a. La méthode SA est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas beaucoup d'efforts pour programmer l'algorithme. SA a moins de paramètres à ajuster que GA. Cependant, SA nécessite une estimation initiale qui est obligatoire. Ce problème a été résolu en générant une estimation aléatoire dans les limites des contraintes.

b. Un grand nombre de passages SA ont été effectués avec différents paramètres. Initialement, la SA ne produisait pas de bons résultats mais avec un ajustement de la température initiale et du calendrier de température, les résultats se sont améliorés de manière significative. Les résultats ci-dessus ont été obtenus sans aucune violation des contraintes. Pendant les séances d'entraînement, la valeur la plus élevée pour la fonction de remise en forme atteinte par SA était très proche de la valeur de la fonction de conditionnement physique la plus élevée.

c. La convergence de SA est lente vers les optima globaux en raison de la dépendance à l'estimation initiale. Cependant, SA a évité d'être piégé dans les optima locaux dans la plupart des courses.

Tableau IV.11 : Résultat la méthode SA

METHODE	SA
Nombre d'itérations	2200
$\Omega \{\zeta\}$	56753.39917588216
$x_{a,A1}$	0.516641360820176
$x_{b,A1}$	0.483358639179824

IV.6. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons montré les différents aspects des méthodes riches et puissantes qui sont GA et SA. Nous avons appliqué de nouvelles méthodes pour minimiser le grand potentiel au lieu d'appliquer la méthode (NIM), tandis que (NIM) donne des résultats précis, mais elle est lente. De l'autre côté (N-R) est plus rapide, mais pour son efficacité que les conditions initiales doivent être choisies et bien pensées. Le GA a été jugé difficile à formuler en raison des réglages d'un grand nombre de paramètres de contrôle, mais il a fourni une valeur maximale de la valeur de la fonction objective. Le recuit simulé (SA) est un algorithme heuristique généralisé qui peut manipuler la grande classe de problèmes indépendamment de la nature de la fonction objective comme dans le cas des techniques classiques. La SA

est très simple à implémenter et n'implique pas beaucoup de codage mais il a fallu une estimation initiale et beaucoup de temps pour obtenir les meilleurs résultats. Il a la capacité d'émigrer par un ordre extrema local à la recherche d'une solution globale et d'identifier quand l'extremum global a été atteint. En raison de sa capacité à gérer des problèmes complexes, la convergence de SA est lente vers les optimums globaux en raison de la dépendance à la conjecture initiale. Cependant, SA a évité d'être pris au piège dans les optimums locaux dans la plupart des courses. Les résultats des expériences ont montré que GA et SA ont bien fonctionné avec la convergence rapide, la valeur de la fonction de conditionnement la plus élevée par GA et la performance stable pour la mise en œuvre par SA. Sur la base de ces résultats, le SA peut être appliquée à un problème CVM donné pour une mise en œuvre pratique. Le SA domine le GA en termes de performances en donnant une meilleure valeur de la fonction de remise en forme et un petit écart-type. Nous pouvons considérer le recuit simulé comme une bonne alternative de l'algorithme génétique pour la mise en œuvre pratique du problème CVM.

Références bibliographiques

- [1] Goldberg DE, Deb K. A Comparative Analysis of Selection Schemes Used in Genetic algorithms [M]. In: Foundations of Genetic Algorithms. San Mateo, CA: Morgan Kaufmann, 1991, 69–93, (1991).
- [2] J. He and L. Kang, On the convergence rates of genetic algorithms, Theoretical Computer Science, Vol. 229, No. 1–2, pp. 23–39, (1999).
- [3] W. Paszkowicz, Genetic algorithms, a nature-inspired tool: Survey of applications in materials science and related fields, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 24, No. 02, pp. 174–197, (2009).
- [4] W. Paszkowicz , Genetic algorithms, a nature-inspired tool: A survey of applications in materials science and related fields: Part II, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 28, No. 07, pp. 708–725, (2013).
- [5] F.B. Hildebrand, Introduction to Numerical Analysis, Dover publication, USA, (1987).
- [6] J. Stoer and R. Bulirsch, Introduction to Numerical Analysis, Springer, USA, (1993).
- [7] M. Anoune and Z. Aouachria, Development on the natural iteration method in the cluster variation method: Application in the first-order transition, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 32, No. 01, pp. 17–23, (2011).
- [8] J.A. Parejo, A. Ruiz-Cortés, S. Lozano and P. Fernandez, Metaheuristic optimization frameworks: a survey and benchmarking, Soft Computing, Vol. 16, No. 3, pp 527–561, (2012).
- [9] D. Greenhalgh and S. Marshall, Convergence criteria for genetic algorithms, SIAM Journal on Computing, Vol. 30, No. 1, pp. 269–282,(2000).
- [10] Y. Rabinovich and A. Wigderson, Techniques for Bounding the Convergence Rate of Genetic Algorithms, Random Structures & Algorithms, Vol. 14, No. 2, 1999, pp. 111–138, 1(999).

- [11] J. He and L. Kang, On the convergence rates of genetic algorithms, *Theoretical Computer Science*, Vol. 229, No. 1–2, 1999, pp. 23–39, (1999).
- [12] K. Bamdad, M.E. Cholette, L. Guan and J. Bell, Ant colony algorithm for building energy optimisation problems and comparison with benchmark algorithms, *Energy and Buildings*, Volume 154, , Pages 404-414, 1 November (2017).
- [13] J. Kennedy and R. Eberhart, Particle Swarm Optimization. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, 4, 1942-1948, (1995).
- [14] S. Rana, S. Jasola and R. Kumar, A review on particle swarm optimization algorithms and their applications to data clustering, *Artificial Intelligence Review*, Volume 35, Issue 3, pp 211–222, March (2011).
- [15] N. K. Kulkarni, S. Patekar, T. Bhoskar, O. Kulkarni, G. M. Kakandikar, V. M. Nandedkar, Particle Swarm Optimization Applications to Mechanical Engineering- A Review, *Materials Today: Proceedings 2* ,2631 – 2639, (2015).
- [16] J.A. Parejo, A. Ruiz-Cortés, S. Lozano and P. Fernandez, Metaheuristic optimization frameworks: a survey and benchmarking, *Soft Computing*, Vol. 16, No. 03, pp 527–561, (2012).
- [17] M. Dorigo and C. Blum, Ant colony optimization theory: A survey, *Theoretical Computer Science*, 344 243 – 278, (2005).
- [18] K. Socha and M. Dorigo, Ant colony optimization for continuous domains, *European Journal of Operational Research* 185 1155–1173, (2008).
- [19] S.U. Seckiner, Y. Eroğlu, M. Emrullah, T. Dereli, Ant colony optimization for continuous functions by using novel pheromone updating, *Applied Mathematics and Computation* 219 ,4163–4175, (2013).
- [20] E. Bonomi et J.-L. Lutton ; le recuit simule pour la science ; numero 129, pages 68-77 ; Juillet (1988).

Conclusion générale et perspectives

Conclusions générale

Dans cette thèse, on a exploré et testé l'optimisation du grand potentiel par les méthodes métaheuristiques à savoir: essaim de particules, algorithme colonie de fourmis, et algorithmes génétiques ainsi qu'un ensemble de méthodes classiques. L'efficacité de la méthodes d'itération naturelle (NIM) et la méthode de Newton Raphson (N-R) se sont avérées très compétitives dans le cas de la transition de premier ordre pour les clusters de base avec un nombre relativement faible de sites à des températures modérées ou élevées. Ainsi, il serait très difficile de détecter si une autre technique présente mieux que la méthode d'itération naturelle dans ces conditions.

Pour cette raison, il est fortement recommandé d'effectuer une comparaison plus précise en se concentrant sur certains sites spéciaux proches de la transition de phase du second ordre ou des points tri critiques à basses températures pour lesquels la méthode d'itération naturelle converge très lentement ou souffre de problèmes de convergence.

Nous tenons à souligner que notre objectif principal dans ce travail c'était d'aborder la validité du calcul génétique dans le traitement de l'optimisation du grand potentiel.

Par conséquent, nous pensons que cette thèse peut être considérée comme un premier pas vers une étude plus approfondie des métaheuristiques dans le cadre de la méthode variationnelle des amas.

A travers ce travail, nous avons mené une analyse comparative consolidée avec des simulations numériques intensives des techniques métaheuristiques à savoir l'algorithme génétique, la méthode d'itération naturelle et la méthode de Newton-Raphson pour le problème de minimisation du grand potentiel. Un tel problème a une importance majeure dans une large gamme d'applications de matériaux, en particulier pour la détermination du diagramme de phase des alliages nouvellement établis. Dans le contexte d'une méthode variationnelle des amas (CVM), nous avons adopté la structure cubique à faces centrées comme une étude de cas pour évaluer le comportement de performance des approches de résolution proposées.

Conclusions générale

L'algorithme NI converge très lentement vers l'une des solutions (il y a, en général, beaucoup de minima locaux à des valeurs données des variables d'état). La méthode NI converge toujours vers une solution, indépendante de la condition initiale choisie et de la dimensionnalité du système. Dans de très rares cas, les problèmes de convergence ont été observés si les valeurs de départ étaient trop éloignées du résultat attendu, probablement en raison de limitations physiques des calculs numériques utilisant les grands processeurs potentiels.

De plus, il a été trouvé que la méthode de Newton-Raphson (N-R) est très sensible à l'impact des conditions initiales, où un grand nombre d'essais est nécessaire pour obtenir une solution initiale réalisable.

L'algorithme N-R converge très rapidement vers une solution, à condition que les paramètres initiaux ne soient pas trop éloignés de la solution. Si ce n'est pas le cas, le système d'équations divergera généralement et peut provoquer une défaillance du programme en raison d'erreurs en virgule flottante provoquées par des opérations interdites (par exemple, des nombres négatifs apparaissant dans les expressions de log d'entropie). Le rayon de convergence autour de la solution diminue avec l'augmentation du nombre de spins.

Alors, les techniques métaheuristiques fournissent de bonnes performances de stabilité et permettent de préserver le compromis entre un nombre d'itérations acceptable et un temps d'exécution raisonnable. Un tel comportement peut être attribué à la nature sans gradient de l'algorithme en plus des opérateurs disponibles utilisés pour la création de nouvelles populations. Ainsi, il serait possible d'exploiter ces fonctionnalités dans le but de contourner les inconvénients de convergence liés aux approches itératives conventionnelles.

La méthode GA converge rapidement vers une solution, sans condition pour les paramètres initiaux car :

- a) Par plusieurs individus produisant des mutations initiales de la population.
- b) Défini pour les combinaisons de mutations entre individus.
- c) Génération de la mutation initiale de la population traversant la sélection probabiliste.

Conclusions générale

Pour cela, nous avons mené une analyse comparative consolidée avec des simulations numériques intensives des techniques à savoir l'algorithme génétique, la méthode d'itération naturelle et la méthode de Newton-Raphson pour le problème de minimisation du grand potentiel.

- ✓ Les résultats obtenus ont confirmé que la méthode d'itération naturelle souffre de certains inconvénients de convergence malgré des résultats supérieurs.
- ✓ La méthode de Newton-Raphson est très sensible à l'impact des conditions initiales, où un grand nombre d'essais est nécessaire pour obtenir une solution initiale réalisable.
- ✓ L'algorithme génétique fournit de bonnes performances de stabilité et permet de préserver le compromis entre un nombre d'itérations acceptable et un temps d'exécution moyen raisonnable.
- ✓ les algorithmes PSO, ACO et SA obtiennent une solution de bonne qualité.

Ce domaine d'étude est relativement nouveau, il est très important et très vaste. Le présent travail peut être complété par d'autres études en tenant compte, par exemple, des considérations suivantes :

- ✓ Il serait intéressant d'étudier, de manière plus approfondie, les capacités de la vaste classe des métaheuristiques dans le contexte de variétés des structures plus complexes.
- ✓ Étude de ces techniques pour d'autres structures pour tracer les diagrammes de phases binaires.
- ✓ L'extension de cette problématique à d'autres métaheuristiques est aussi à prendre en considération dans nos futurs travaux.
- ✓ Extension de ces techniques pour le cas des diagrammes ternaires.

ملخص

تستعمل الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM) بشكل واسع في حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار انطلاقا من حساب انتروبي التشكيلة، وهذا نظرا للنتائج الجيدة التي حققتها في هذا المجال. تعتمد هذه المنهجية أثناء الحسابات على الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) وطريقة نيوتن رافسون (N-R) لحل المعادلات التصغيرية للجهد الأكبر (Ω). في اطروحتنا هذه قمنا بتقييم خوارزميات مستوحاة من الطبيعة مثل خوارزمية مستعمرة النمل (ACO) والخوارزمية الوراثية (GA) و خوارزمية سرب الطيور (PSO) لتصغير الجهد الأكبر وبهذا الاقتراح و هذا التطوير نكون قد أدخلنا تحسينا كبيرا في حساب المعادلات التصغيرية للجهد الأكبر (Ω) من أجل حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال خوارزميات محاكاة الطبيعة.

الكلمات المفتاحية : الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM)، الجهد الأكبر (Ω)، الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) طريقة نيوتن رافسون (N-R)، خوارزمية مستعمرة النمل (ACO)، الخوارزمية الوراثية (GA)، خوارزمية سرب الطيور (PSO).

Résumé

La méthode variationnelle des amas (CVM) est largement utilisée dans le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases à partir du calcul de l'entropie, en raison des bons résultats obtenus dans ce domaine. Cette méthodologie est basée sur les calculs de la méthode d'itération naturelle itérative (NIM) et de la méthode de Newton-Raphson (N-R) pour résoudre le grand potentiel (Ω). Dans notre thèse, nous avons évalué des algorithmes inspirés de la nature comme l'algorithme de colonie de fourmis (ACO) et l'algorithme génétique (GA) et l'algorithme par essaim particulaire (PSO) pour minimiser le grand potentiel. Nous avons amélioré le calcul des diagrammes d'équilibre entre phases en utilisant des algorithmes de simulation naturels.

Mots clés: Méthode variationnelle des amas (CVM), Grand potentiel (Ω), Méthode d'itération naturelle (NIM), Méthode de Newton-Raphson (NR), algorithme de colonie de fourmis (ACO), Algorithme génétique (GA), Optimisation d'essaim particulaire (PSO).

Abstract

The cluster variation method (CVM) is widely used in the calculation of phase equilibrium diagrams from the computation of entropy, because of the good results obtained in this field. Such paradigm is based on calculations of the iterative Natural Iteration Method (NIM) and Newton-Raphson (N-R) method to solve grand potential (Ω). In our dissertation, we have evaluated some inspired nature algorithms such as the ant colony optimization (ACO), Genetic Algorithm (GA) and the particle swarm optimization (PSO) to minimize the grand potential. With this proposal and development; we have improved the computation of phase equilibrium cluster using natural simulation algorithms.

Keywords: Cluster variation method (CVM), Grand potential (Ω), Natural iteration method (NIM), Newton-Raphson method (N-R), Genetic algorithms (GA), Ant Colony Algorithm (ACO), Particle swarm optimization (PSO).