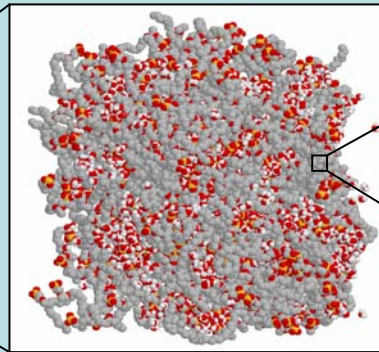
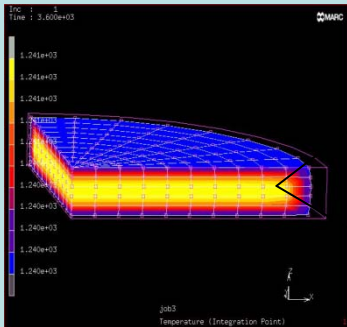


# “SiO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Deux verres peculiars?”

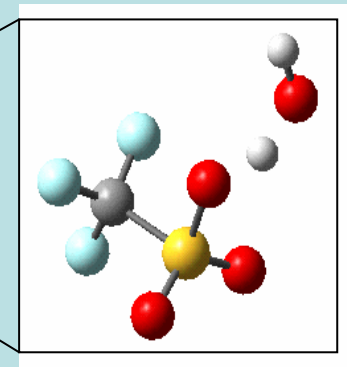
5 Nov, 2009  
Verre\_2009

Akira Takada  
Asahi Glass Co., Ltd.  
& University College London  
& The University of Tokyo

*‘Computer simulation’ ouvre un nouveau monde!*  
**Macro-simulation**                      **Nano-simulation**



**Micro-simulation**



**AGC**



# Contenu

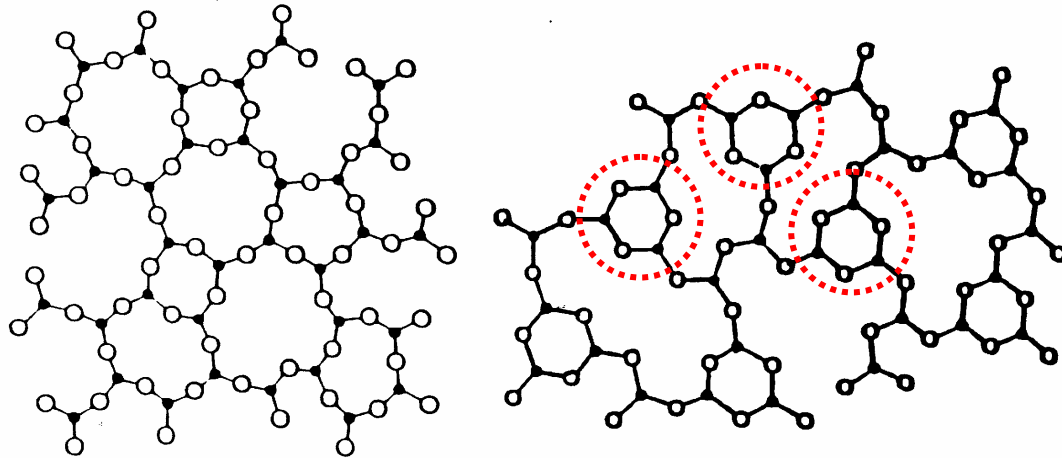
## *“Mystère en Structure de Verre”*

1. Mystère en Verre de  $B_2O_3$
2. Mystère en Verre de  $SiO_2$
3. Direction future

# 1. *Mystère de Verre de $B_2O_3$*

Il y a encore beaucoup de discussions...

Laquelle est la unite dominante en structure,  
**unite de  $BO_3$  independent** ou **boroxol rings ( $B_3O_6$ )** ?



Une majorite des experimentations soutiens que  
une fraction de B atomes present  
en boroxol rings est environ **75%**.

# Pionniers de recherche sur 'boroxol-ring'

F valeur = fraction de  
B atomes en boroxol rings

## Pionnier

## méthode

## f valeur

### Experimentation

Mozzi & Warren (1970) Xray diffraction

Jellison et al (1977) NMR

**~82%**

Bril & Konijnedijk (1975) Raman scattering

Johnson et al (1982) Neutron scattering

**~60%**

Hannon et al (1994) Inelastic neutron scattering

**~80%**

---

### Simulation

Takada et al (1994) 3-body + bond-order pot.

**27%** (const V)

**40-53%** (const P)

Maranas (2000) polalizable model

**33%**

Kashcieva(2005) 3-body+4-body

**10-33%**

# Méthodes nouvelles

Difficultés sur modèle structurel de  $B_2O_3$

1) La B-O union est complexe.

**Modèle sophistiqué** (bond-order type, polarizable model ou ab-initio MD)

2) La dynamique de retablisement de structure est lente.

**Accélération pour équilibration ou sampling efficiente est nécessaire !**

la première méthode pour résolution:

**'bond-order typ'** A. Takada et al, *Phys. Chem. Glasses*, 44, 147(2003)

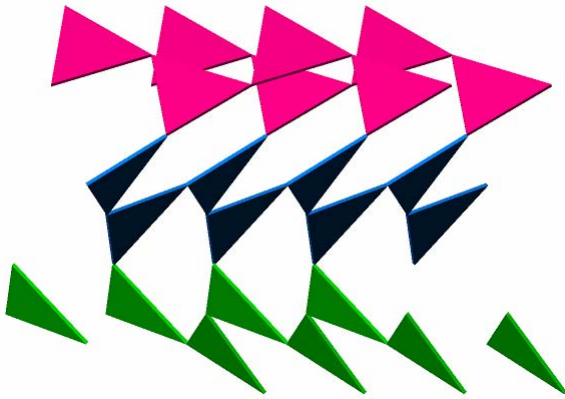
**'ab-initio MD'** G. Ferlat et al, *Phys. Rev. Lett.* 101. 065504 (2008)

la seconde méthode pour résolution:

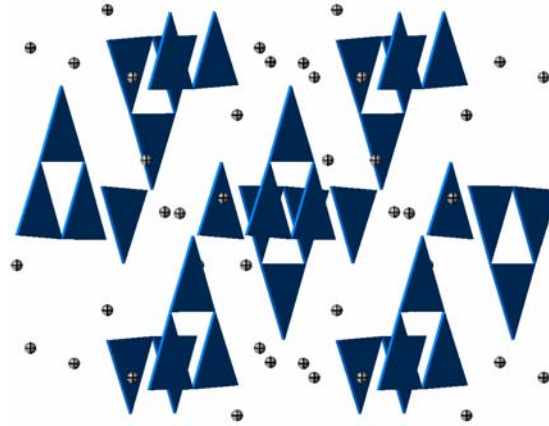
**MD/MC couplé** A. Takada, *Phys. Euro. J. Glass Sci. Technol. B*, 47, 493 (2006)

Triangle=BO

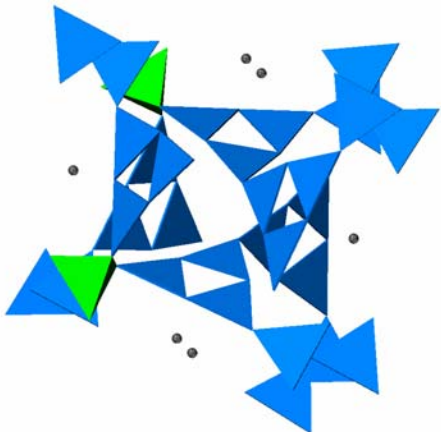
**B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristal (exp.)  
(1D chaine)**



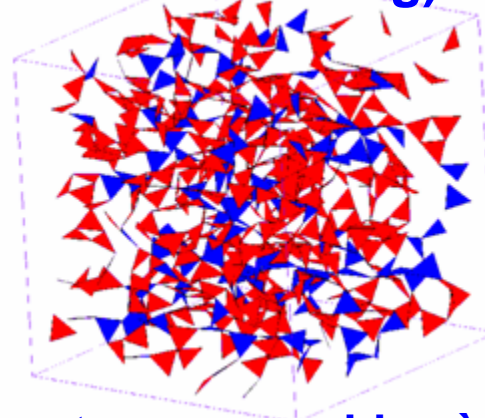
**HBO<sub>2</sub> cristal (exp.)  
(2D plan)**



**Cs<sub>2</sub>O-9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristal (exp)  
(3D interpenetrant)**

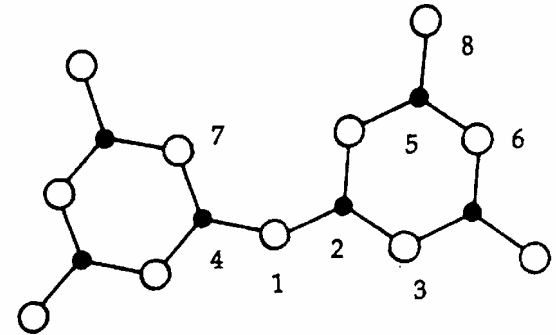
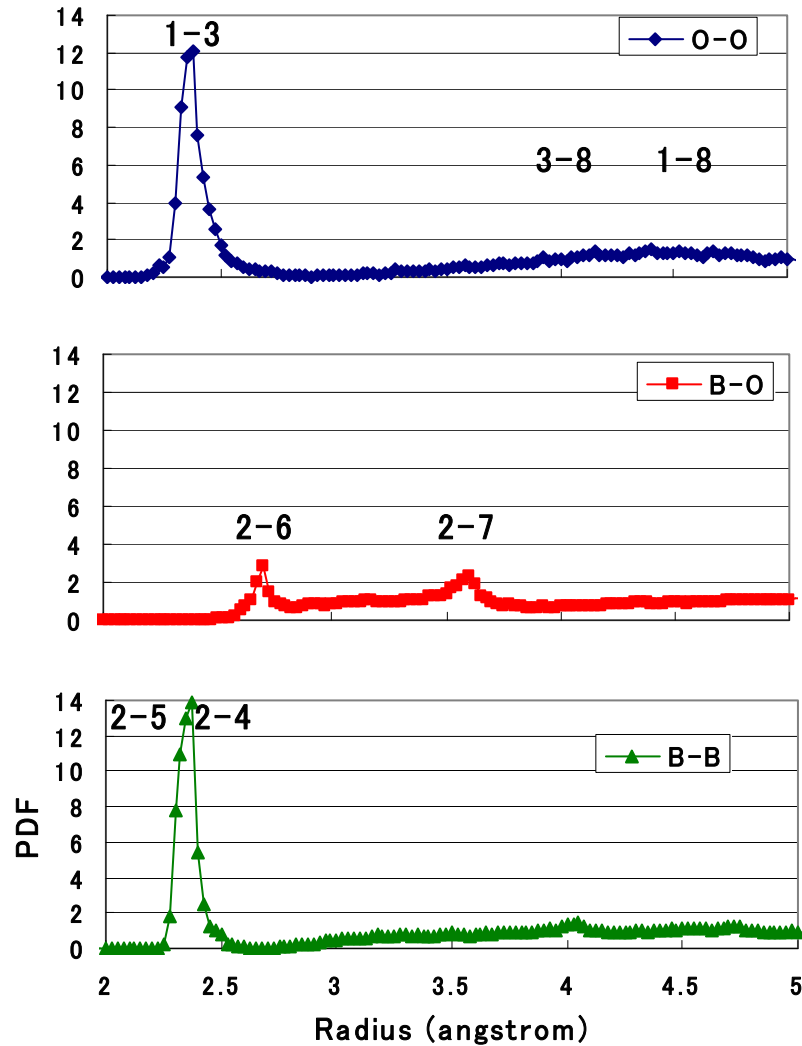


**Verre calculé par MD/MC couplé  
(75% boroxol ring)**



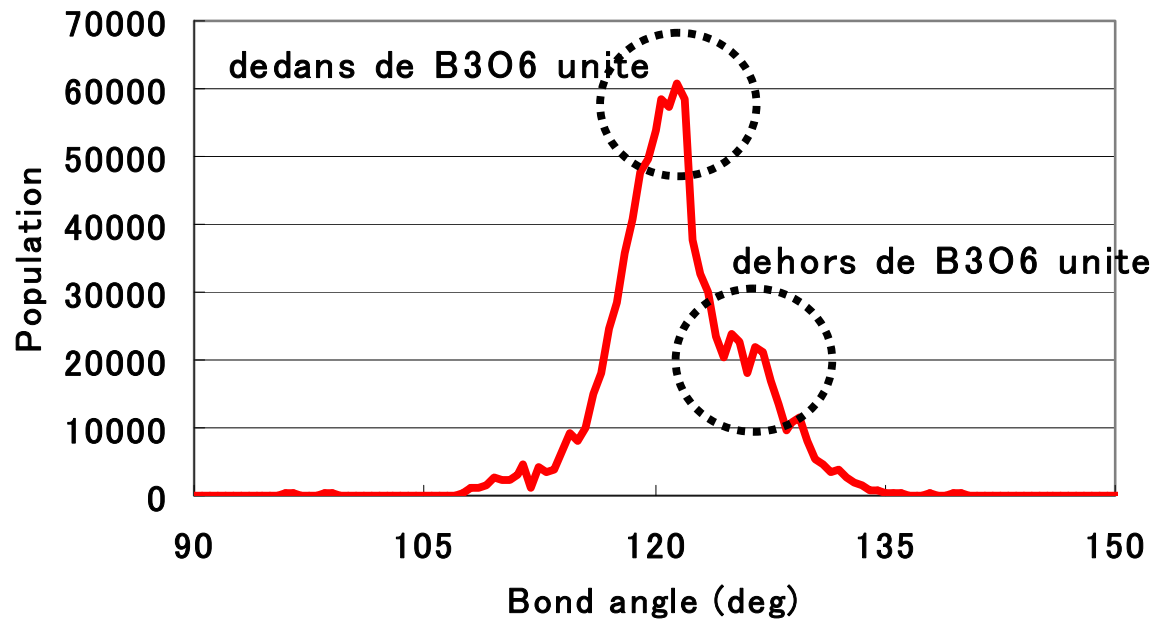
**Cette structure ressemble à Cs<sub>2</sub>O-9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

# Pair Distribution Function de Modèle Structurel



Les pics caractérisés de boroxol ring

## Bond Angle Distribution de Modèle Structurel





# Comparaison entre $B_2O_3$ et $SiO_2$ de ce point de chimie structurele

température basse

température haute

$SiO_2$  cristal

**Quartz**  
(6&8-membre ring)

**Cristobalite, tridymite**  
(6-membre)

$B_2O_3$  cristal

**$B_2O_3$ -I**  
(8&10-membre)

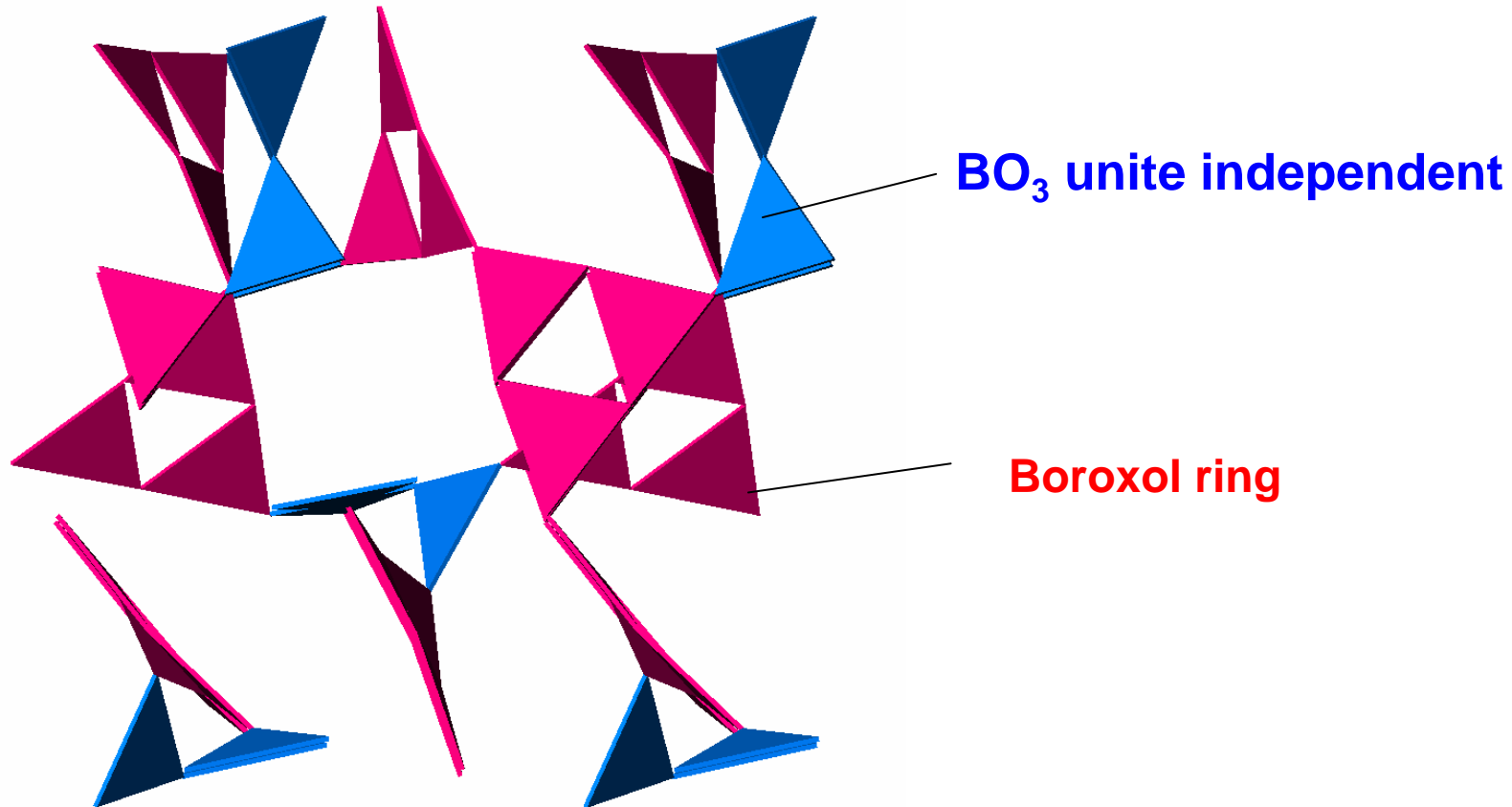
**“Boroxolite”** hypothétique  
(75% B atomes en boroxol rings)

structures semblables:

**$Cs_2O-9B_2O_3$**  (75% B)

**$B_2S_3$**  (75% B)

# crystal 'Boroxolite' hypothétique



La caractère de 'Boroxolite': structure interpenetrant (non-plan)

## 2. *Mystère en verre de SiO<sub>2</sub>*

### --- **Mystères sur conduite thermique en verre de SiO<sub>2</sub>** ---

- existence de densité maximum à environ 1820K
- augmentation de bulk modulus par monté de température

Qu'est-ce qu'il y a un modèle simple pour expliquer ces mystères?

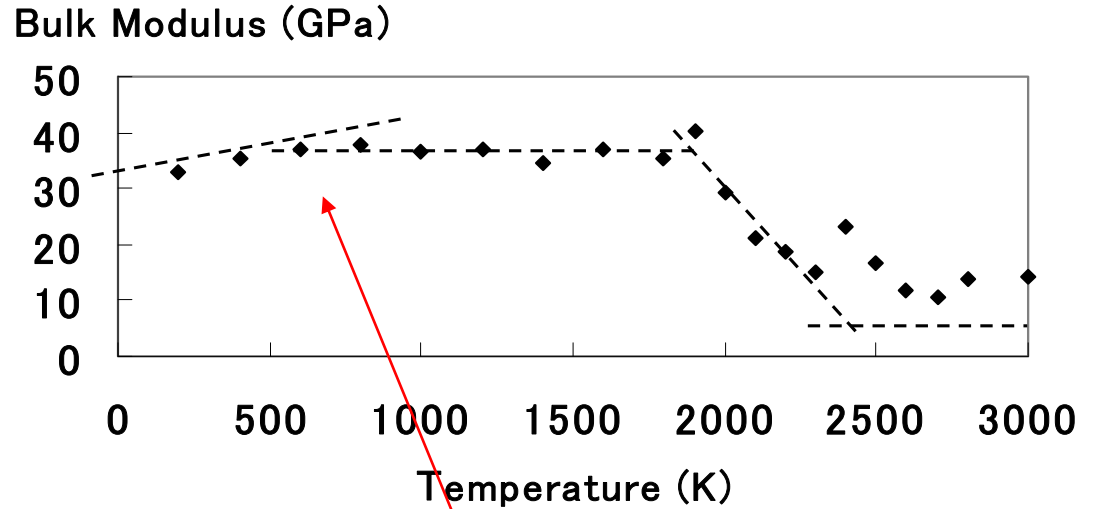
Deux facteurs importants doivent être pris en considération:

- 1)  $\alpha$ - $\beta$  type de phase transformation      Huang & Kieffer (2004)
- 2) Coupe et reunion de Si-O unions      Takada et al (2004)

# Le premier exemple de mystère

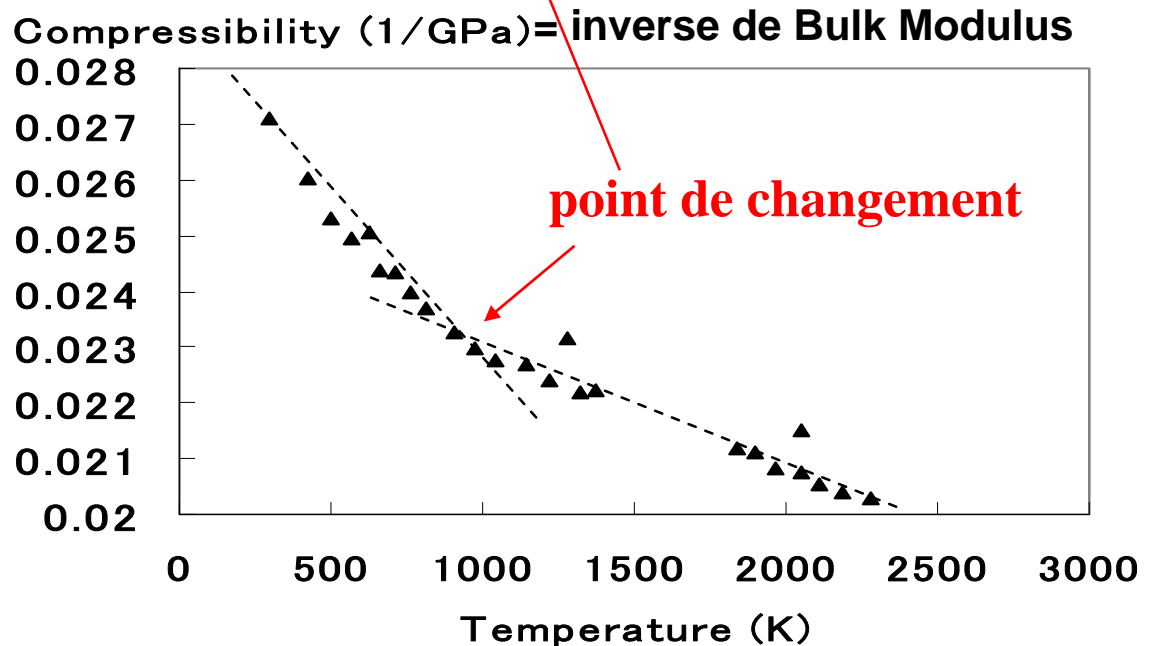
## Resultats par simulation

Bulk modulus est dependant de température complexement.



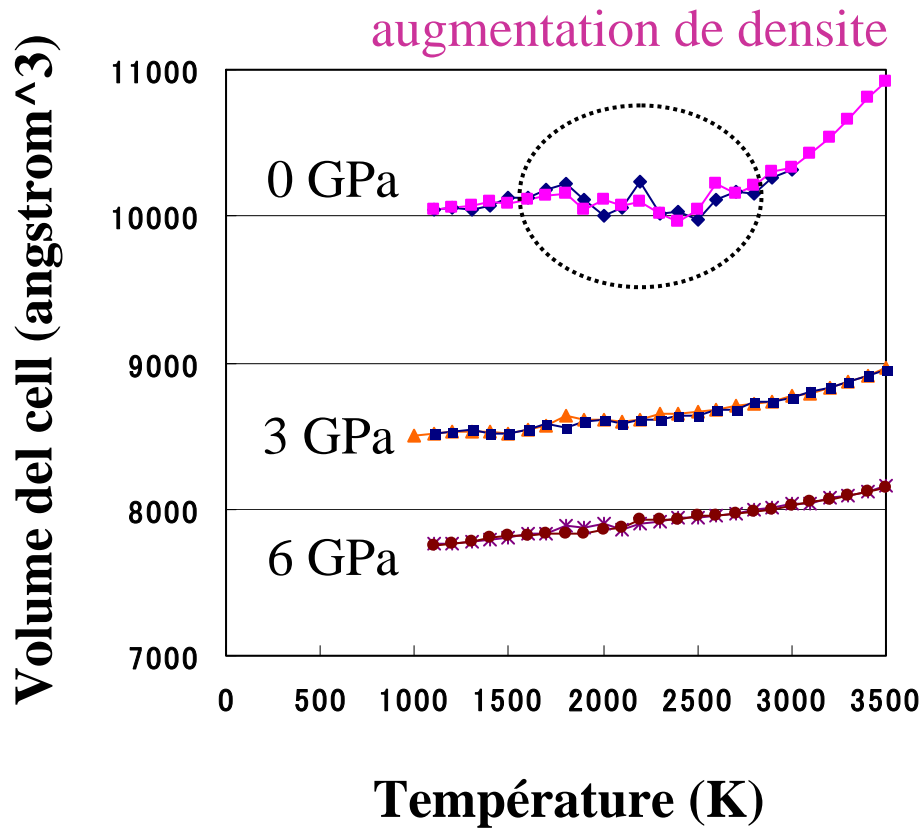
## Resultats experimentaux

(Brillouin scattering,  
Polian et al.,  
Europhys. Lett. 57 ,  
(2002))



# Le deuxième exemple de mystère

Changement de densité en verre de  $\text{SiO}_2$   
dependant de température et pression



Anormalité en densite:  
fort (P: basse)

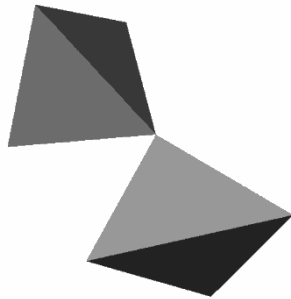
Faible (P: haute)

# La première méthode originale

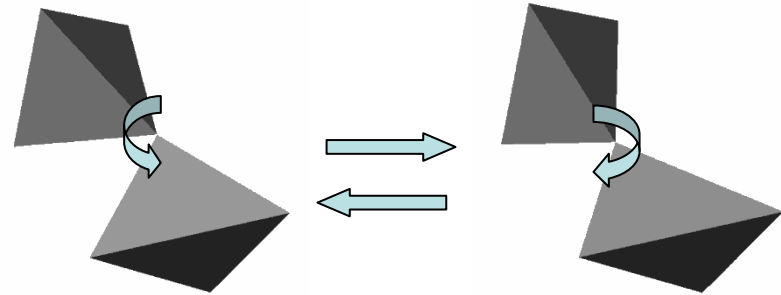
## Analyse par modèle de 'Structon'

Structures locales sont classifiés à quatre 'structons'.

Structon en solide: displacive  
alpha-structon

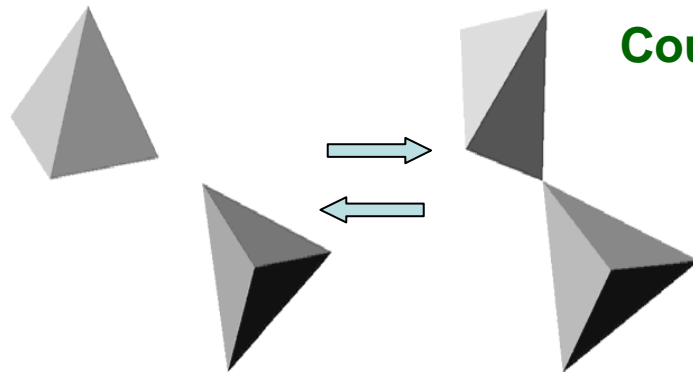


beta-structon



Semblable à  $\alpha-\beta$  phase transformation

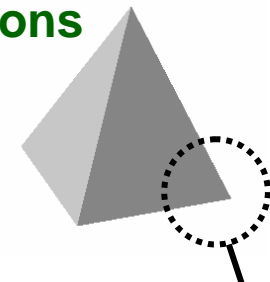
Structon en liquide: reconstructive  
gamma-structon



reconstructive

delta-structon

Coupe et reunion de Si-O unions



Non-bridging

Analyse par 'Structon' : A.Takada, P. Richet, C.R.A. Catlow, G.D. Price,  
*Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 48 (2007) 182.

# Verre de SiO<sub>2</sub>

**T1: saturation de beta-structon**

**point de changement en bulk modulus (900K)**

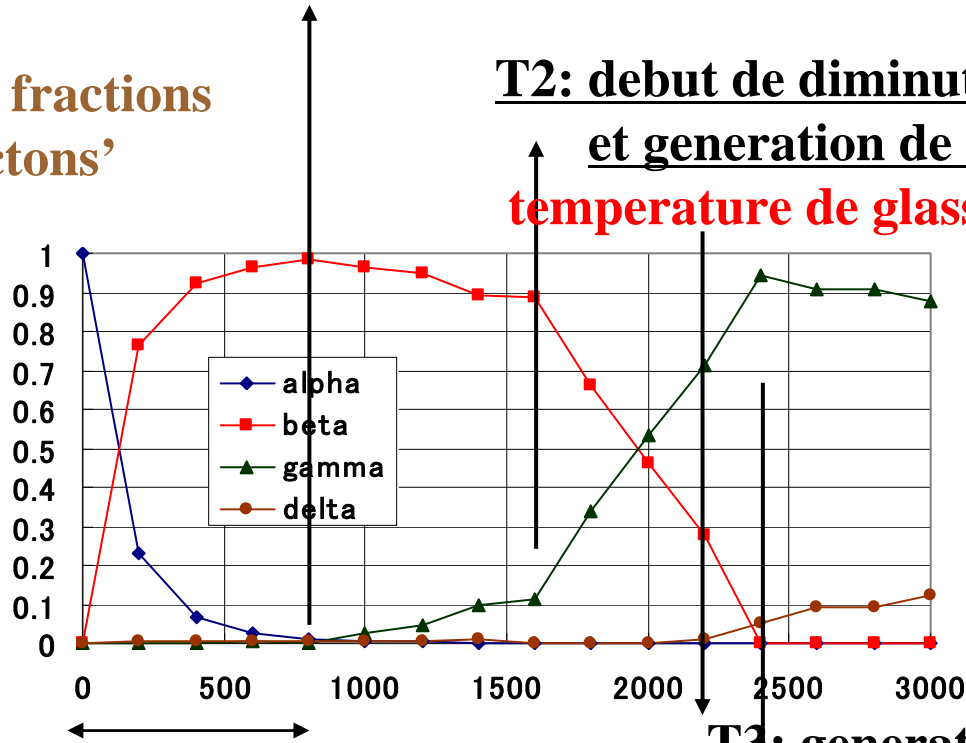
**T2: debut de diminution de beta-structon**

**et generation de gamma-structon**

**temperature de glass transition (1470K)**

Changement de fractions  
de quatre 'structons'

Fraction de  
structons



Température (K)

**T < T1: d'alpha- a beta-structon**

**augmentation de bulk modulus**

**T3: generation de delta-structon**

**maximum en densite(1820K)**

**T4: saturation de gamma-structon**

**changement de Rayleigh scattering  
(2000K ~ melting point)**

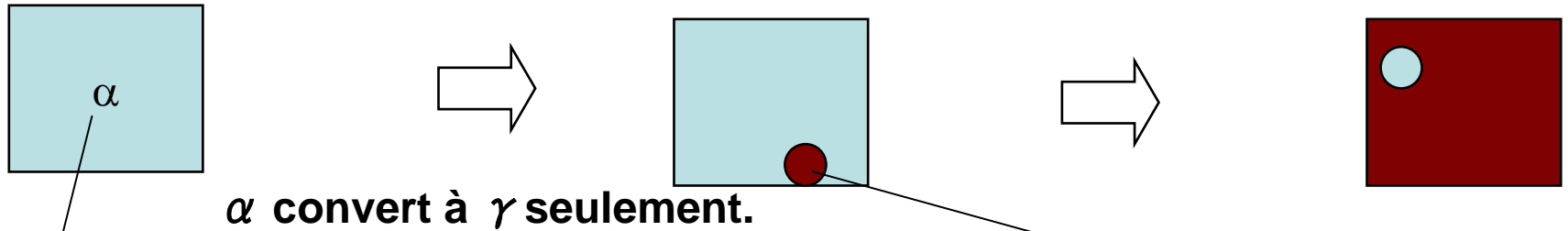
Chanegment de 'structon'



Changement de propriété

'Normal'-liquid

Seulement une parametre d'ordre



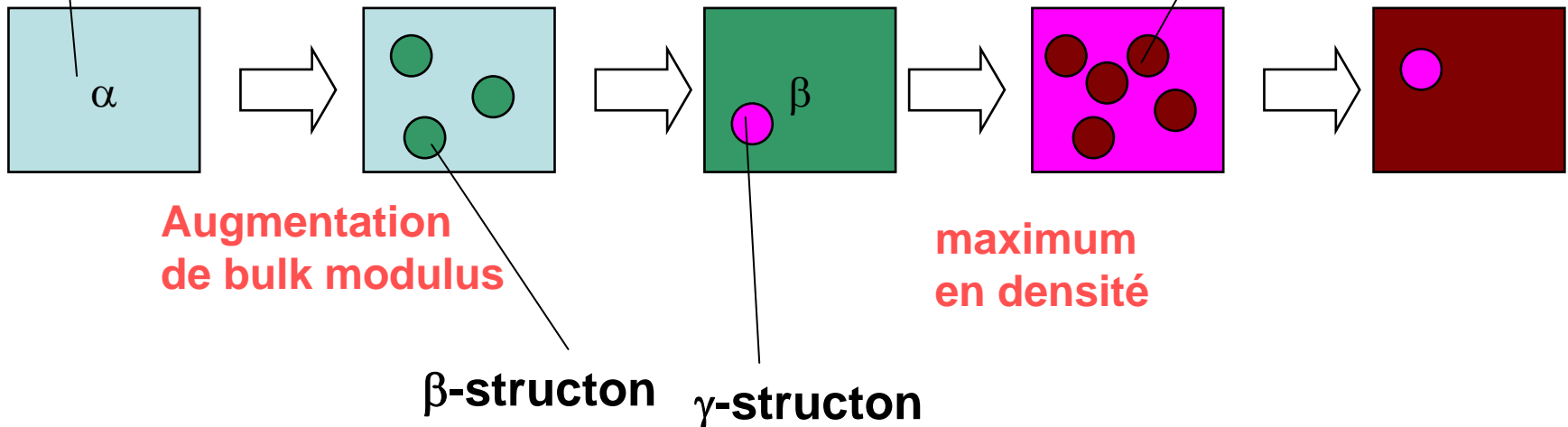
$\alpha$  convert à  $\gamma$  seulement.

'Anormal'-liquid

Deux ou plus parametres d'ordre

$\alpha$ -structon

$\delta$ -structon



Augmentation  
de bulk modulus

maximum  
en densité

$\beta$ -structon

$\gamma$ -structon

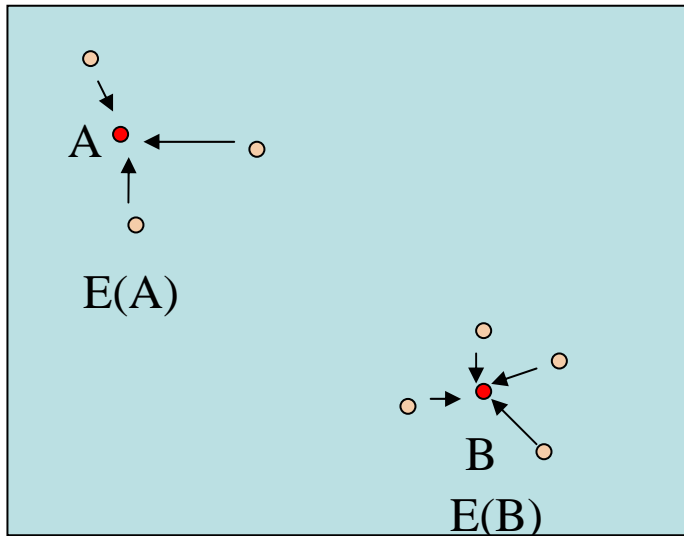


# La deuxième méthode originale!!!

## Nouvelle méthode en thermodynamique statistique

### Strategie:

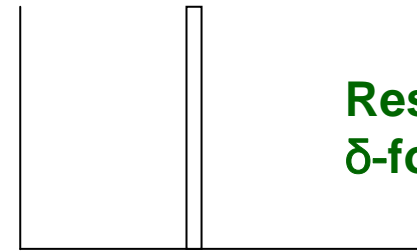
Chaque atome a son interaction-energie individuelle qui est dependante de son environnement.



distribution locale de energie

### Cristal:

Densite d'états

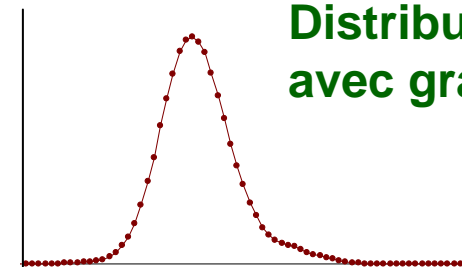


Ressemble à  $\delta$ -fonction

energie

### Verre ou liquide:

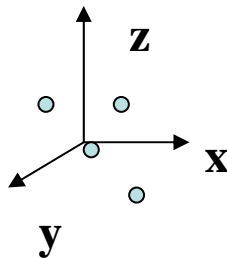
Densite d'états



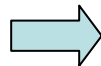
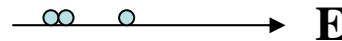
Distribution avec grande largeur

energie

Espace de coordonateur



Espace d'Energie



6-dimension (x,y,z,vx,vy,vz)

1-dimension (E)

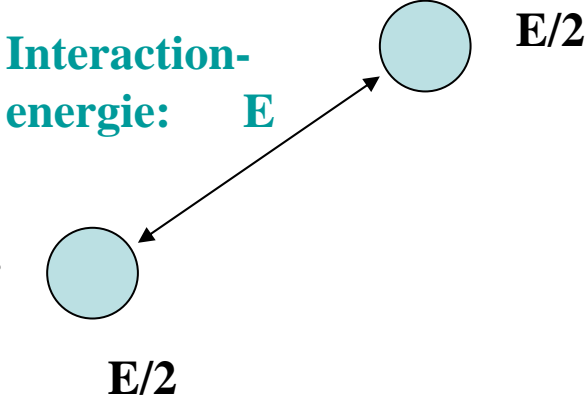
Comment pour exprimer chaque energie locale?

Seulement une approximation:

Tout les interactions (Coulombic & short-range) sont partagées egalemment et ses demies sont distribués à chaque atome.

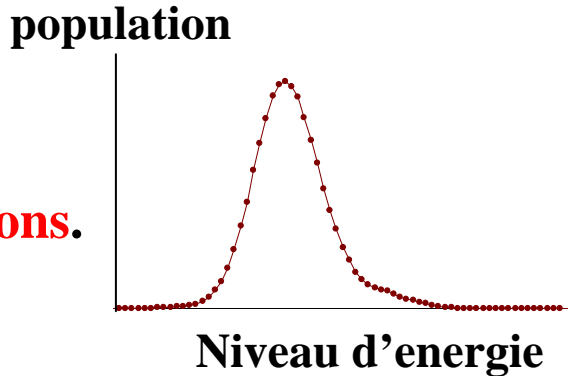
Les energies sont ajoutés en chaque atome.

Cet energie ajouté en atome est nommée 'atomistic energy.'



Il y a une correspondance entre Structure et 'atomistic energy' distribution functions.

atomistic energy distribution functions

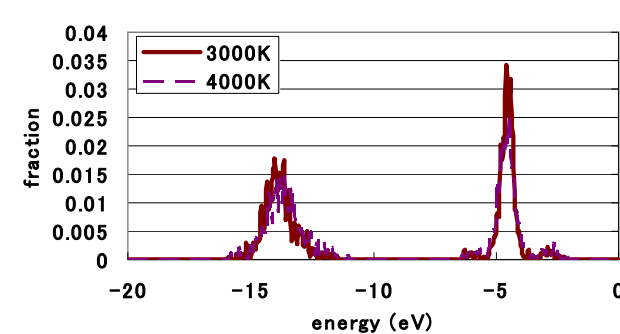
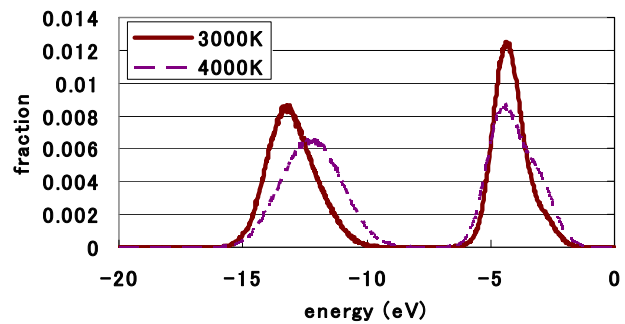
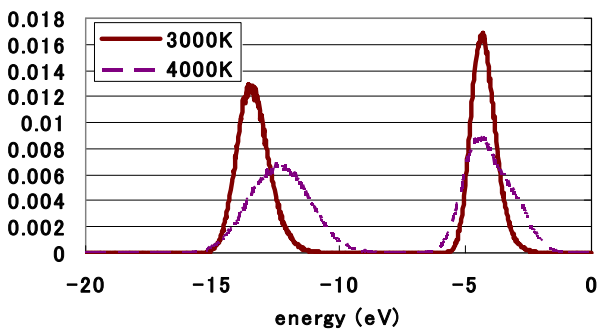
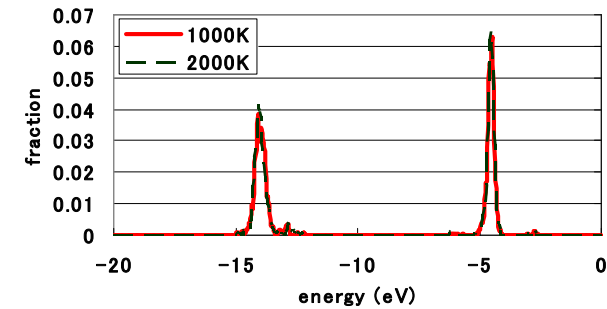
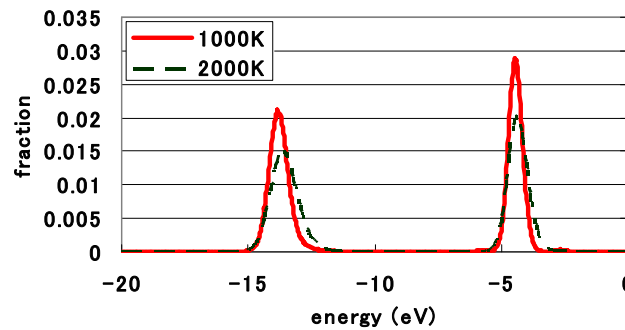
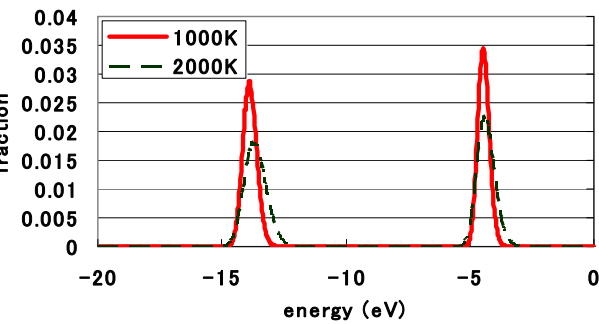
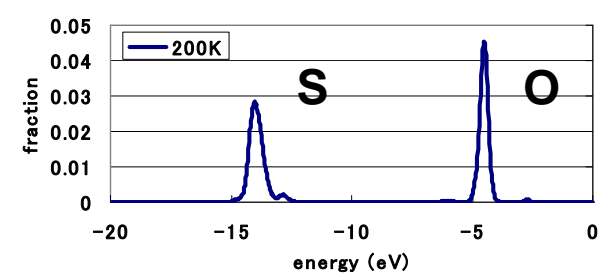
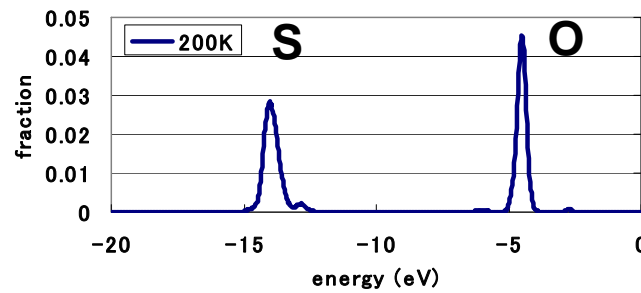
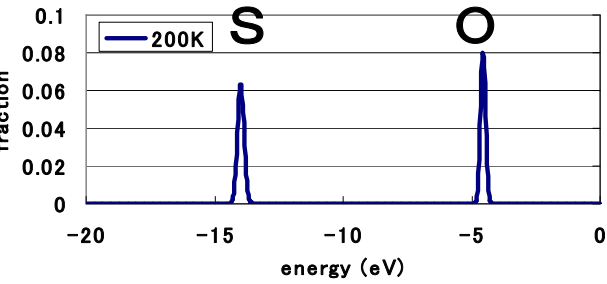


# 'atomistic energy distribution functions'

## crystalite

## verre rafraîchi lentement

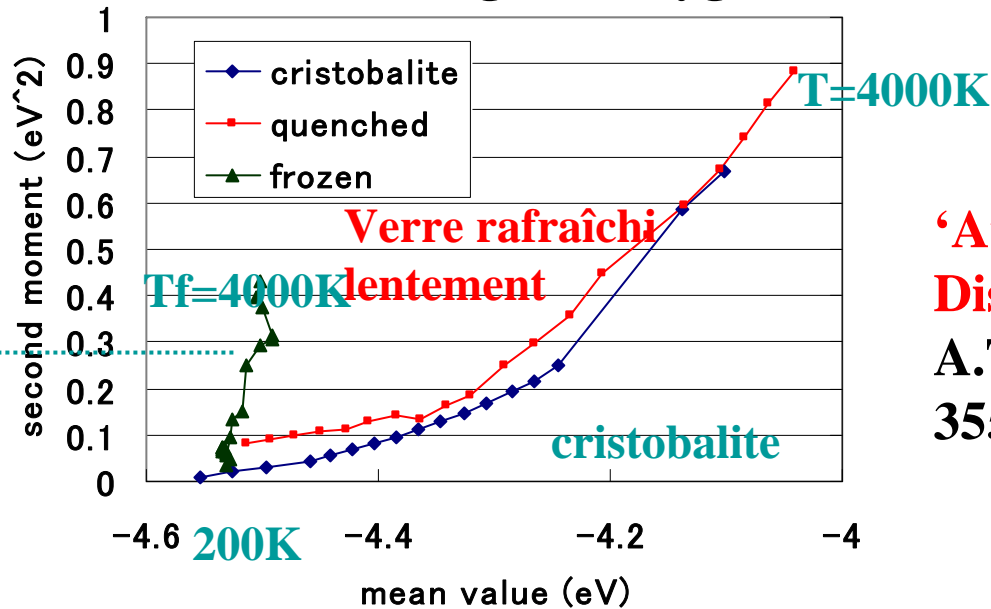
## verre cailé instantanément



Le premier moment (moyenne) et le second moment (variance) de atomistic energy distribution functions' sont comptés et figurés.

Changement de moments exercé par influence thermique  
(energie en oxygene)

le second moment



**'Atomistic energy Distribution analysis':**  
A.Takada et al, JNCS, 355 (2009) 694.

Verre caillé instantanément

le premier moment

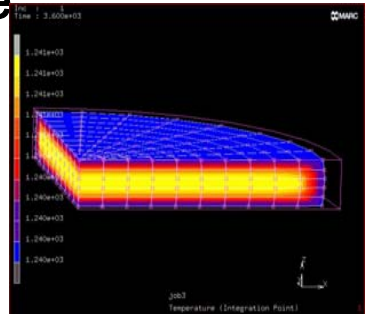
**En résumé:**

**On peut distinguer des verre avec antécédent thermal par cette méthode nouvel.**

# 3. Direction future

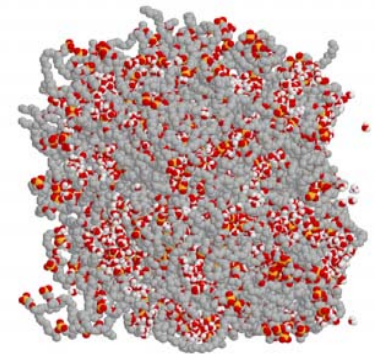
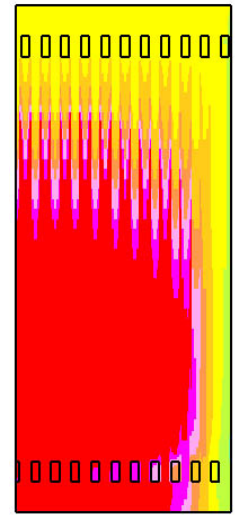
system size

(>mm)



**Macro-Scale**

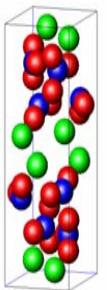
- visco-elastic phenomena
- visco-plastic phenomena
- flow, thermal stress, combustion
- continuum techniques
- device simulation



**Meso-Scale**

- crack propagation / branching
- non-linear rheology, homogeneity
- solid-phase, liquid-phase complex reaction
- phase change, proton transfer
- DPD, coarse graining, homogenization, mean field, phase field, RISM, lattice-Boltzmann

( nm )



**Micro-Scale**

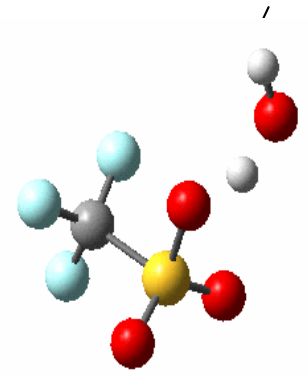
- electronic structure ↔ atomic
- structure (intermediate-order),
- Optical & electronic properties, Reactivity
- MO, DFT, MD, MC

( Å )

(ps)

time scale

(> ms)



# Remerciements pour les chefs qui partagent les cuisines

## *University College London*

**Prof. C.R.A. Catlow**

**Prof. G.D. Price**

**Prof. P.F. McMillan**

## *IPGP-Paris*

**Prof. P. Richet**

## *IMPMC-Paris*

**Dr. G. Ferlat**

## *Tokyo Institute of Tech.*

**Prof. T. Atake**