

La théorie de la rigidité : comprendre simplement les effets de compositions dans les verres

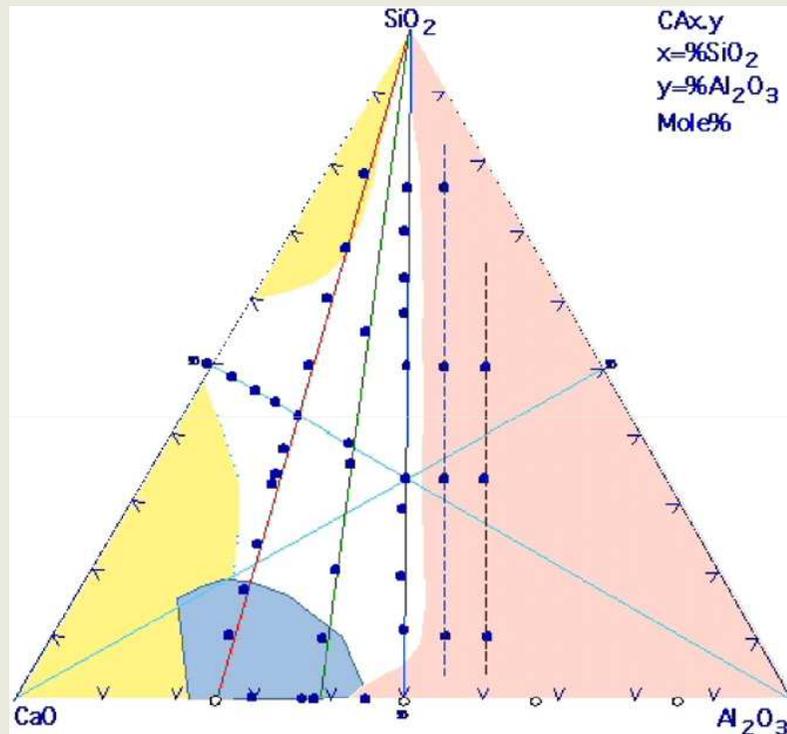


M. Micoulaut
LPTMC

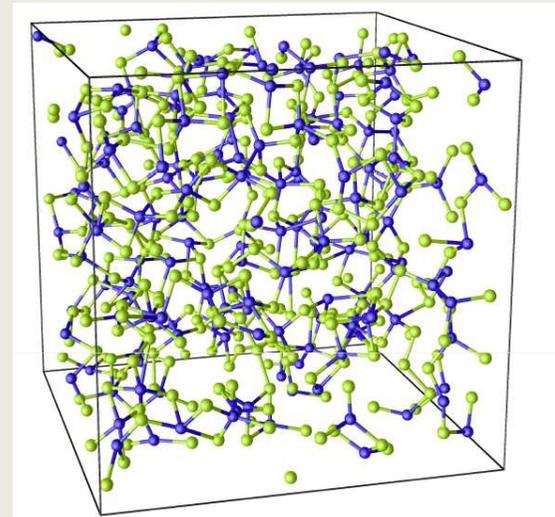
*Université Pierre et Marie
Curie, Paris*

Comprendre les effets de composition

- Les études exhaustives sont longues et fastidieuses



D.R. Neuville et al. , JNCS 353 (2007) 180



MD ab initio d'un chalcogénure

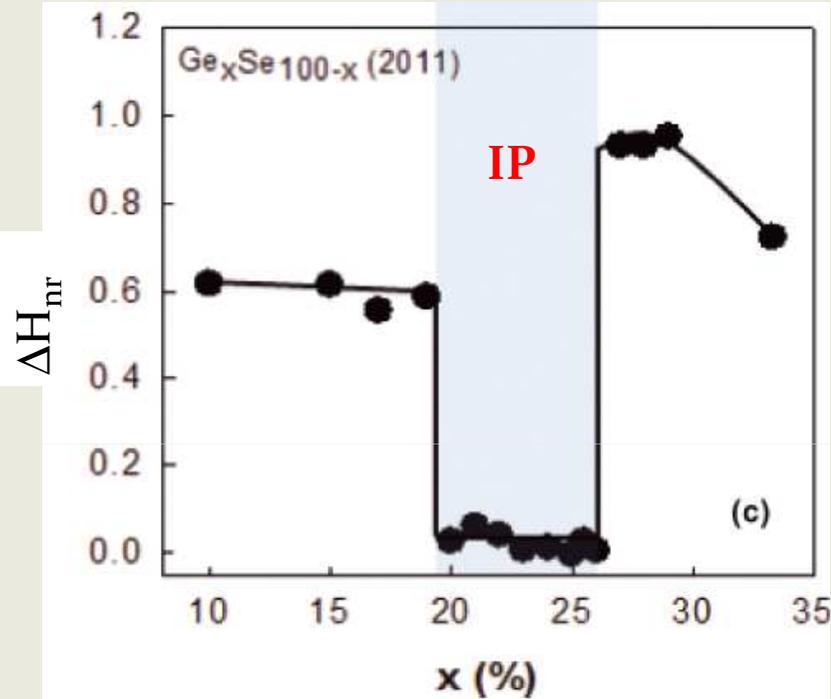
N~500 atomes, Ge-Se

$\Delta t = 0.12$ fs, 350 ps histoire thermique

56 années Monoprocasseur

10 compositions
560 années MPc

Comprendre les effets de composition

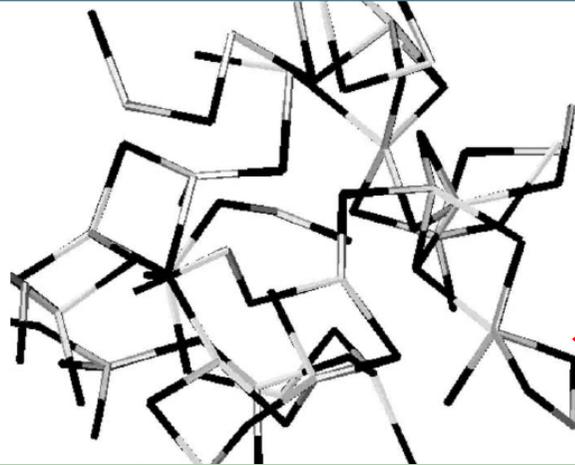


S. Boshle et al. SSC (2011)

- De faibles changements de compositions peuvent modifier de manière dramatique certaines propriétés
- Peu probable que cela puisse être étudié par Dynamique Moléculaire.
- Peut-on éliminer les détails superflus de la description ? Ceux qui ne changent rien au résultat final ?
- La composition change la structure du réseau vitreux.
Propriétés dépendent de la topologie et de la connectivité du réseau.

De tels outils (topologie, connectivité) peuvent être obtenus à partir de simulations moléculaires, et associés à la théorie de la rigidité.

Théorie de la rigidité : idée initiale



Réseau moléculaire

- Atomes
- Liaisons covalentes
- Etirement, bancement



Treillis mécanique

- Nœuds
- Barres
- Tension

Analyse de Maxwell-Lagrange

1. La tension est une contrainte mécanique
2. Per noeud: Bilan entre contraintes n_c et degrés de liberté (3 en 3D).
3. **Stabilité de Maxwell pour $n_c = 3$** . Surcontraint (stressed rigid) si $n_c > 3$ (i.e. ce que nous espérons pour les ouvrages de génie civil)

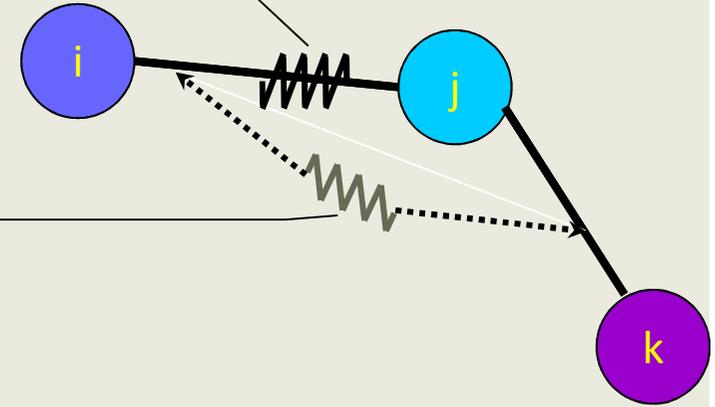
Théorie de la rigidité : l'énumération de Phillips-Thorpe

Contraintes d'étirement (BS)

$$r/2$$

Contraintes de balancement (BB)

$$2r-3$$



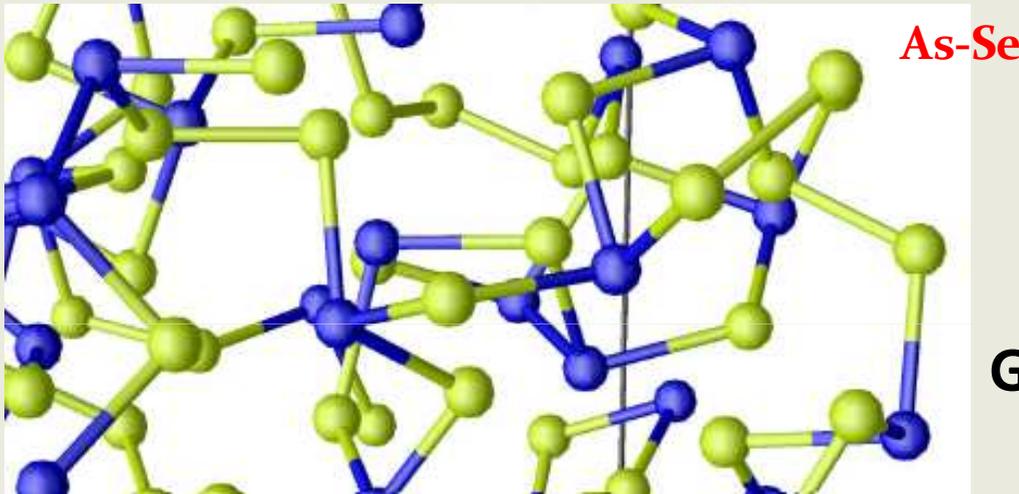
$$n_c = \frac{\sum_{r \geq 2} n_r [r/2 + (2r-3)]}{\sum_{r \geq 2} n_r} = \frac{\bar{r}}{2} + 2\bar{r} - 3$$

$$\bar{r} = 2.4$$

- Nb of modes basse fréquence (floppy) $f = 3 - n_c$ s'annule pour 2.4
- Percolation de la rigidité (**transition flexible-rigide**)
- Flexible $f > 0$ (ou $\bar{r} < 2.4$, modes de déformation locaux)
- Rigide surcontraint pour $\bar{r} > 2.4$

$\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$: $n_c = 7x + 2(1-x) = 2 + 5x$ et $n_c = 3$ pour GeSe_4 (20% Ge)

Théorie de la rigidité : vérification expérimentale (**chalcogénures**)



$$\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}: n_c = 7x + 2(1-x) = 2 + 5x$$

$$n_c = 3 \text{ pour } \text{GeSe}_4 \text{ (20\% Ge)}$$

Verres structuraux

$$r(\text{Se})=2, \quad r(\text{Ge})=4$$



Ge-Sb-Se, Ge-As-Se, etc...

Théorie de la rigidité : vérification expérimentale (chalcogénures)

Anomalies observées à $\langle r \rangle = 2.4$

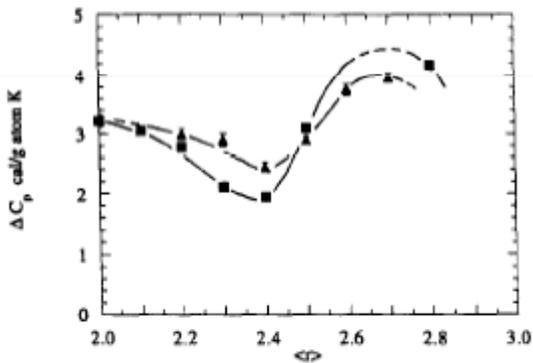


Fig. 10. ΔC_p versus $\langle r \rangle$ for binary Ge-Se and ternary Ge-Sb-Se systems. The ΔC_p values for the binary and the ternary are represented by \blacksquare and \blacktriangle , respectively. The curves are drawn as a guide to the eye. The maximum measured error is 1.8%.

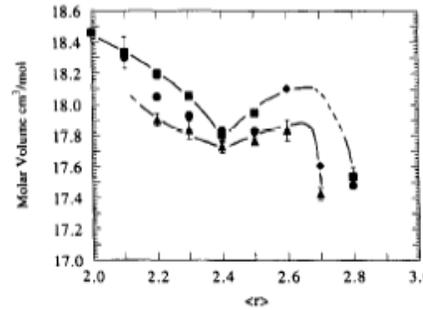


Fig. 6. Dependence of molar volume on $\langle r \rangle$ for binary Ge-Se and ternary Ge-Sb-Se systems. The molar volume at room temperature for the binary and ternary are represented by \blacksquare and \blacktriangle , respectively. The molar volume values for the binary glasses given by Ota et al. [11] are represented by \bullet and those for the ternary glasses given by Savage et al. [23] are represented by \blacklozenge . The curves are drawn as a guide to the eye. The maximum measured error is 0.5%.

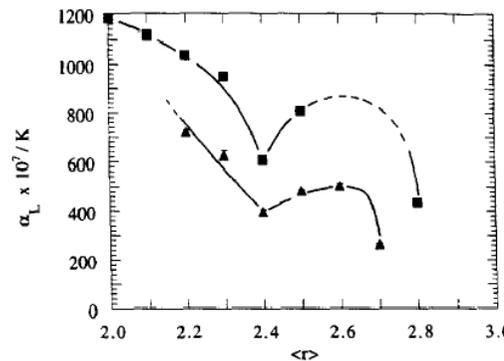
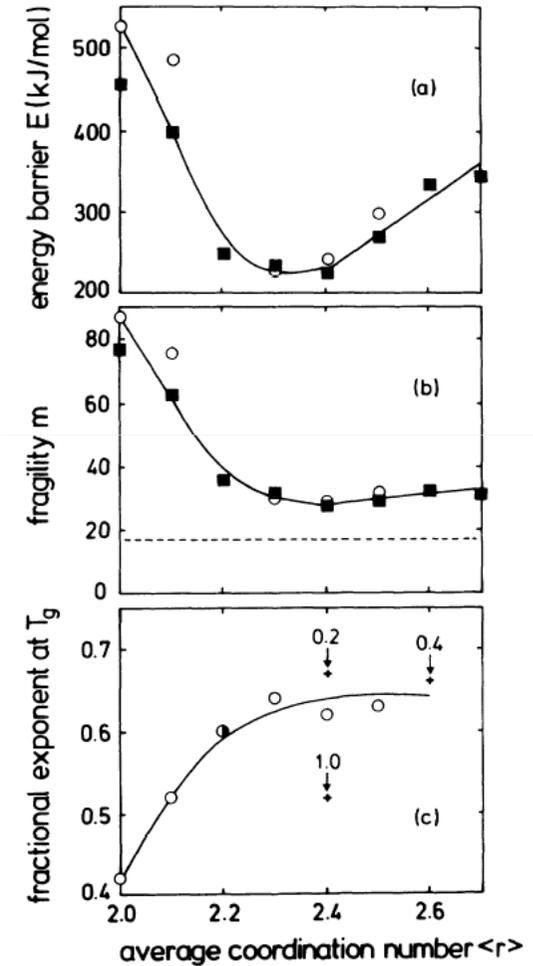


Fig. 4. Liquid state thermal expansion coefficient, α_L , versus $\langle r \rangle$ for the binary Ge-Se and ternary Ge-Sb-Se systems. The α_L values for the binary and the ternary are represented by \blacksquare and \blacktriangle , respectively. The curves are drawn as a guide to the eye. The maximum measured error is 3.5%.



Boehmer and Angell, 1994
Varshneya et al., 1991

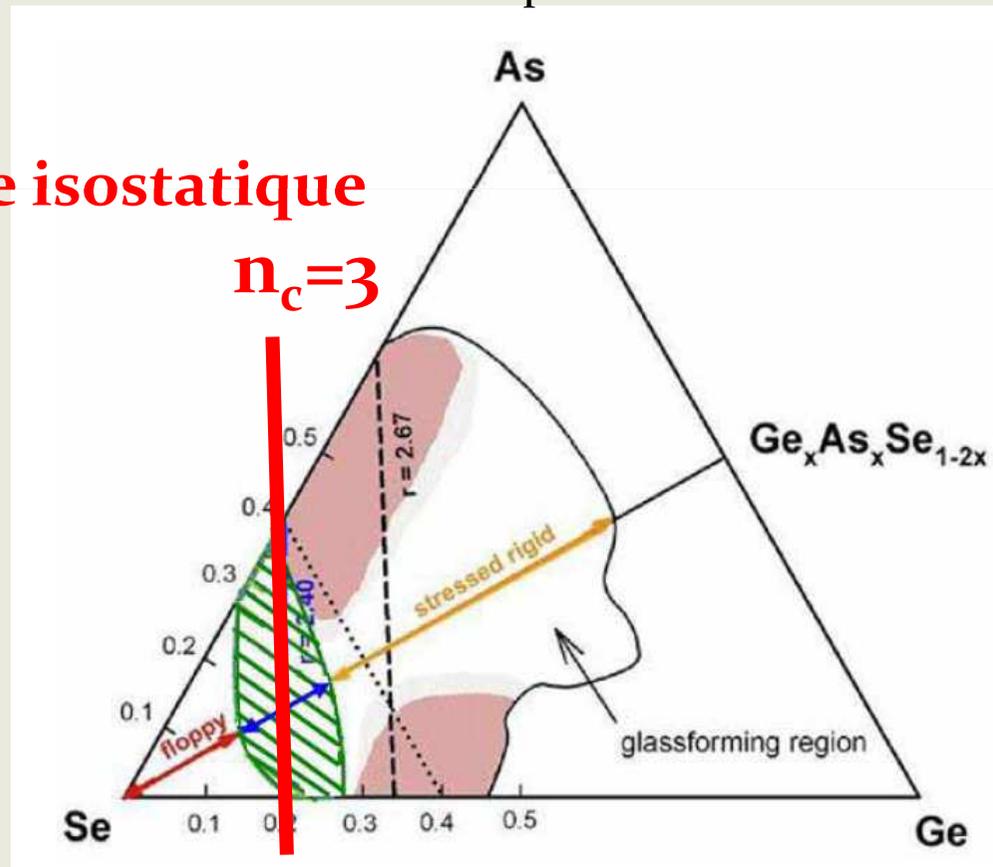
Théorie de la rigidité : vérification expérimentale (**chalcogénures**)

Extrêmement utile pour comprendre les effets de composition

- connaissance des coordinences (topologie)
- Stabilité de Maxwell (**verre isostatique, $n_c=3$**)

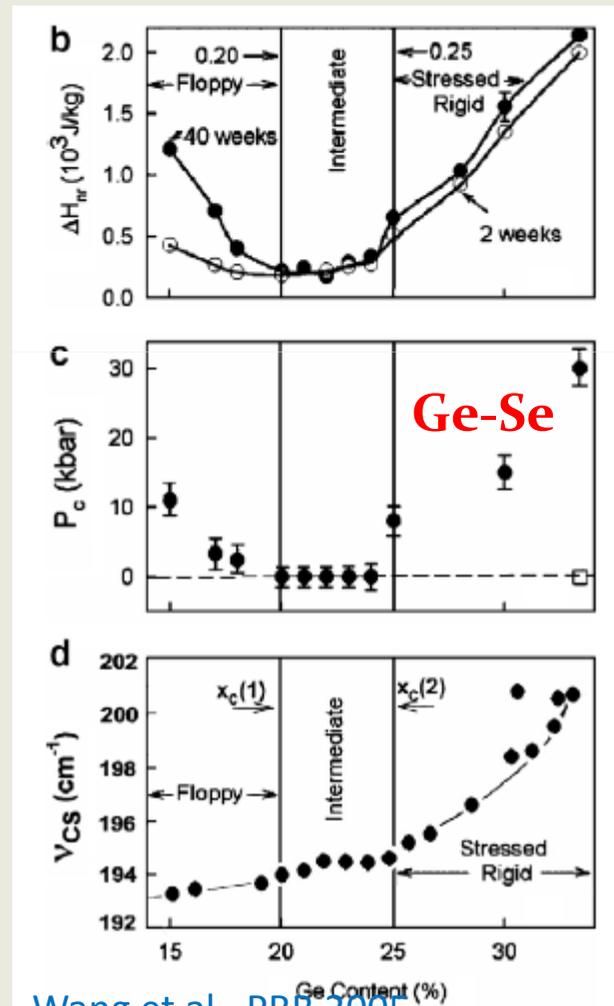
Bien vérifié expérimentalement

Ligne isostatique
 $n_c=3$



Théorie de la rigidité : Ruptures-1

Découverte d'une phase intermédiaire entre la phase flexible et la phase rigide



Wang et al., PRB 2005

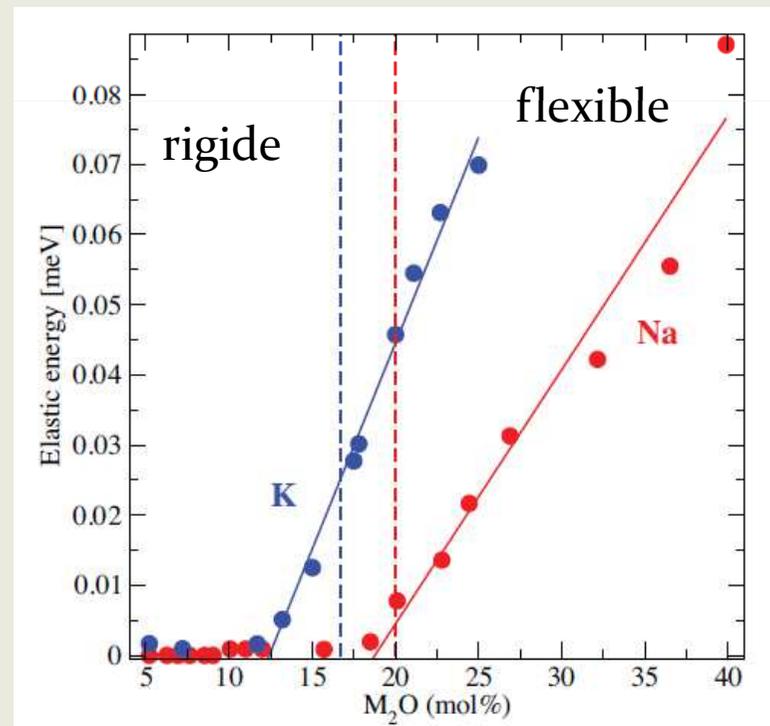
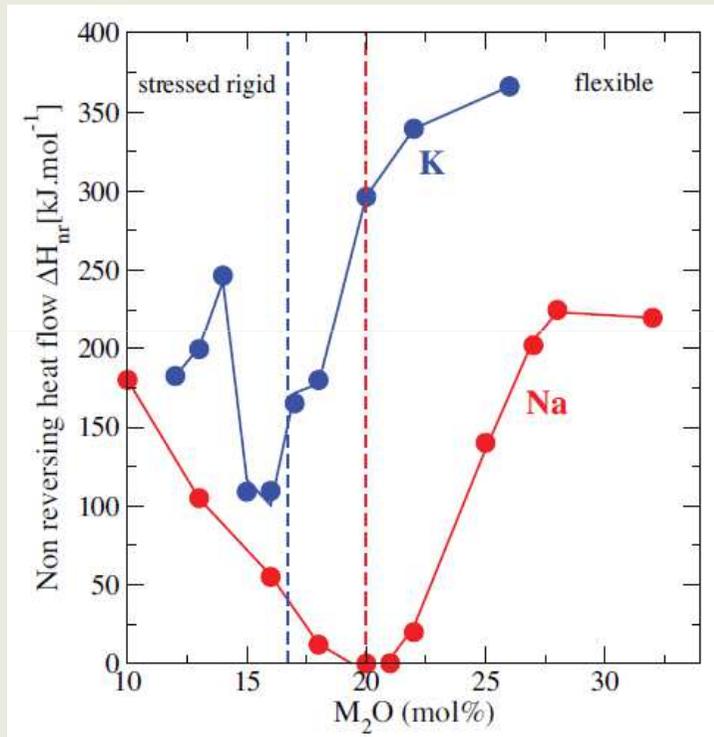
- ❑ Flux de chaleur non-réversible minimal (nul) à la T_g
- ❑ Absence de surcontrainte (Raman sous pression)
- ❑ Faible vieillissement du verre.
- ❑ Tendance à la compactification
- ❑ Seuils vibrationnels
- Generique (chalcogenures, oxydes)

Théorie de la rigidité : Ruptures-2

Généralisation : silicates



$$x_c(\text{Na})=0.20, x_c(\text{K})=0.14$$

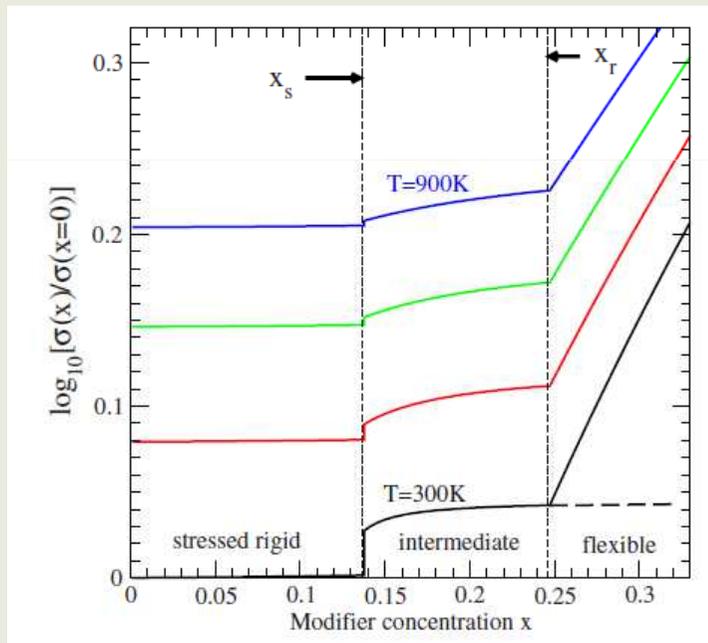


Energie élastique libérée sous recuit (Brillouin) =
mesure du nombre de modes flexibles f

Théorie de la rigidité : Ruptures-3

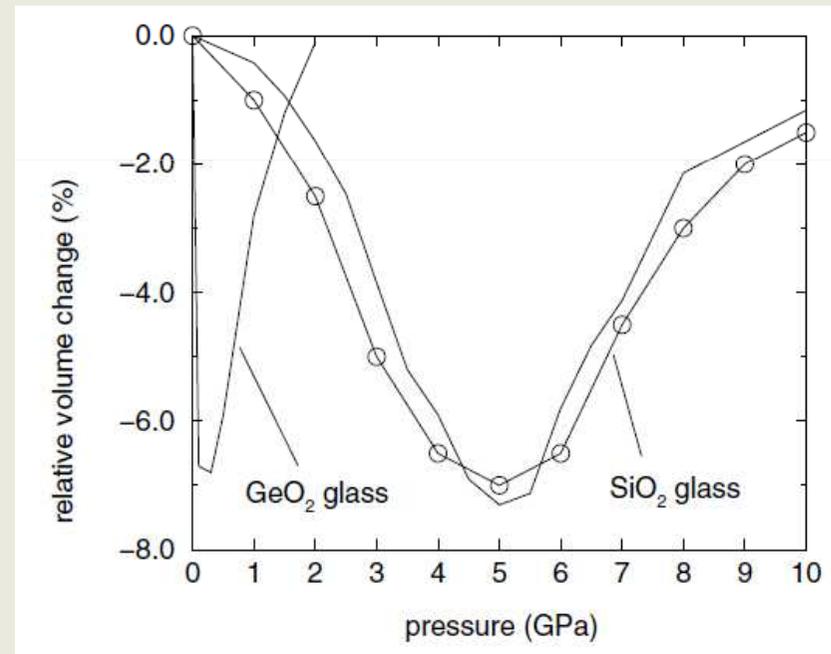
Se servir des notions de rigidité pour aborder de nouveaux matériaux vitreux (avec de nouvelles fonctionnalités ?)

Transport promu par la flexibilité



Micoulaut et al. PRB 2009

Rigidité sous pression



Trachenko et al. PRL 2004

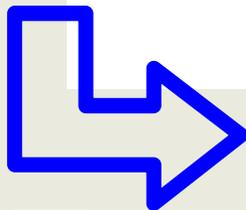
Lien avec les simulations moléculaires ?

$n_c(\mathbf{x}, T, P)$?

Théorie de la rigidité : Comptage initial

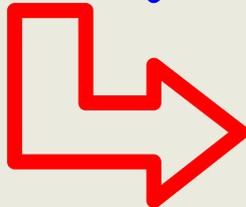
Nombre de contraintes par atome :

$$n_c = \frac{\sum_{r \geq 2} n_r [r/2 + (2r - 3)]}{\sum_{r \geq 2} n_r} = \frac{\bar{r}}{2} + 2\bar{r} - 3$$



Séparation de phase ?

→ Unités moléculaires isolées ?

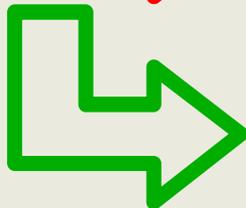


Nombre de coordination ?

→ Toujours selon la règle de l'octet ?

→ Ex : $r(\text{Na})=5$ dans les verres silicatés

$n_c(\mathbf{x}, T, P)$?



Faut-il compter toutes les contraintes ?

→ Certaines contraintes angulaires brisées dans les silicates

→ Valable à $T=0$. Contraintes activées thermiquement ?

Contraintes et MD

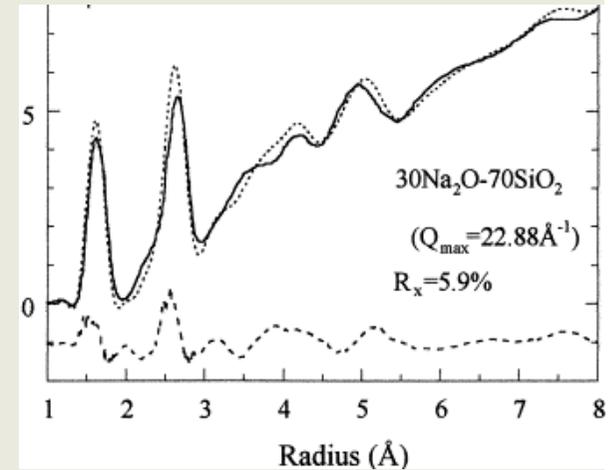
- Fabrication de trajectoires de Dynamique Moléculaire (MD) à (x,P,T)
 - $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$
 - GeTe_4 et SiTe_4
 - $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ (NS2) et NS2 sous pression
 - $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$
- Dénombrement de contraintes à partir de ces trajectoires
 - étirement (# nb de voisins)
 - balancement (angles)

Détails modèles – silicates densifiés

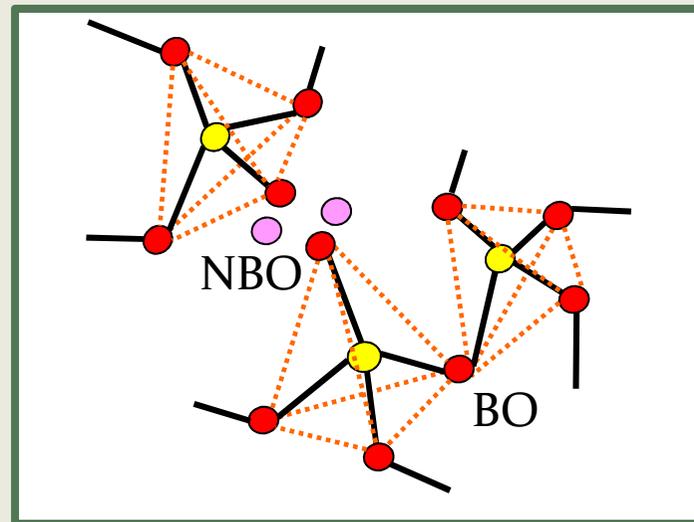
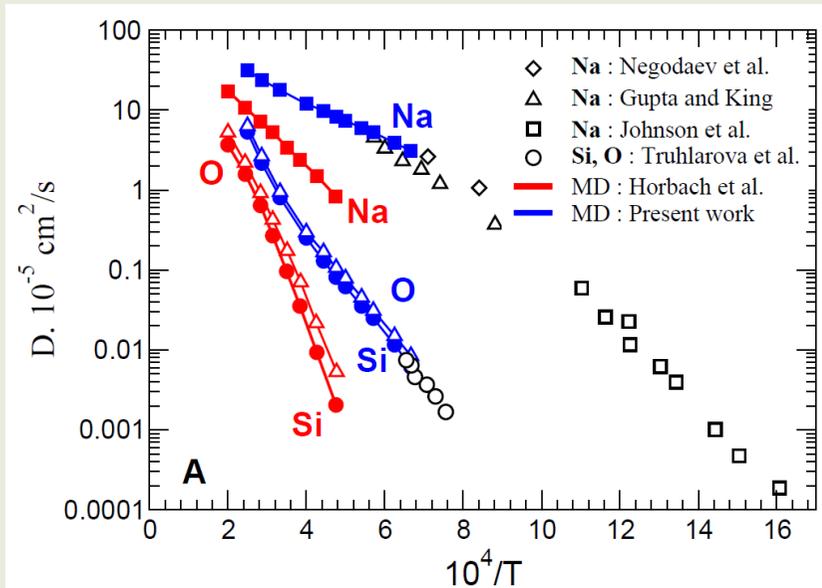
Potentiel de Teter (MD, Born-Mayer)
 NS2 ($\text{SiO}_2\text{-}2\text{Na}_2\text{O}$)
 3000 atomes en NVT-NVE, 2fs pas.
 Etude en pression.

Du, Cormack, JACS 88, 2532 (2005)

Yuan, Cormack, JNCS 283, 69 (2001)



Du, Cormack, JNCS 349, 66 (2004)



Bauchy, Micoulaut, PRB 83, 184118 (2011)

Bauchy et al. Chem. Geol. (2012)

Détails modèles - chalcogénures

Car-Parrinello MD

Obligation (défauts homopoloaires, transfert de charge)

SiTe₄ et GeTe₄

200 atomes, PBE+GGA XC functional, $R_c=40$ Ry
200 ps de 2000 K à 450 K, $\Delta t=0.12$ fs

Ge_xSe_{1-x}

- 120 atomes, $R_c=40$ Ry, $\Delta t=0.12$ fs
- BLYP+GGA XC functional. 200 ps de 2000 K à 450 K, $\Delta t=0.12$ fs

Micoulaut et al. PRB 79 (2009)

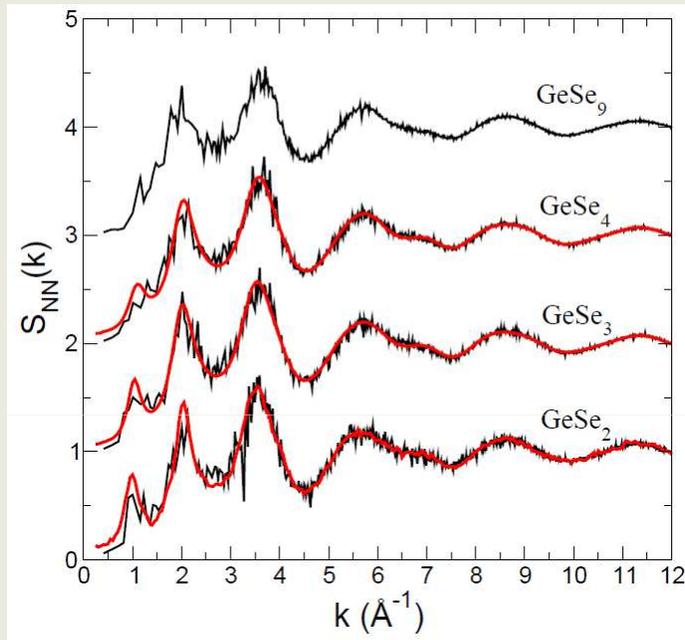
Massobrio et al. Solid St. Sci. 12 (2010)

As_xSe_{1-x}

200 atomes, BLYP+GGA XC functional, $R_c=40$ Ry
200 ps de 2000 K à 450 K, $\Delta t=0.12$ fs

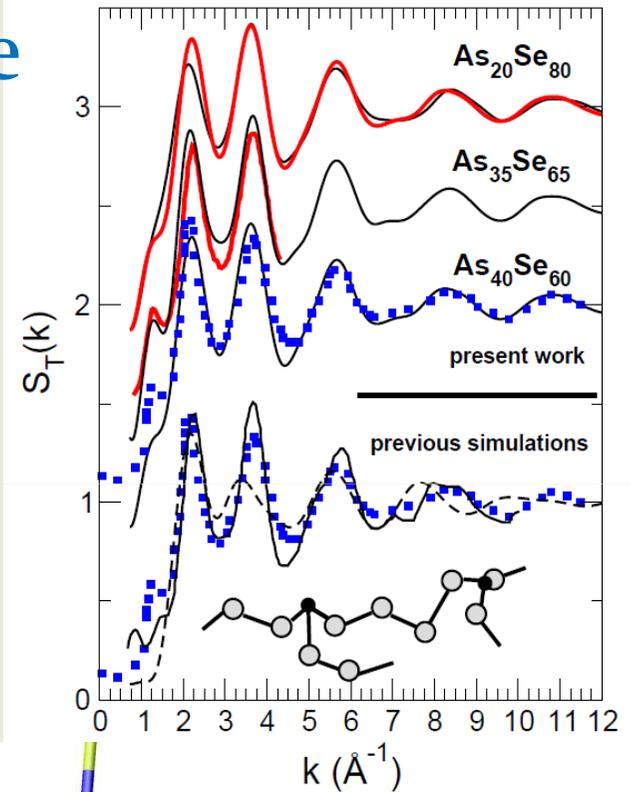
Qualité des modèles

Ge-Se

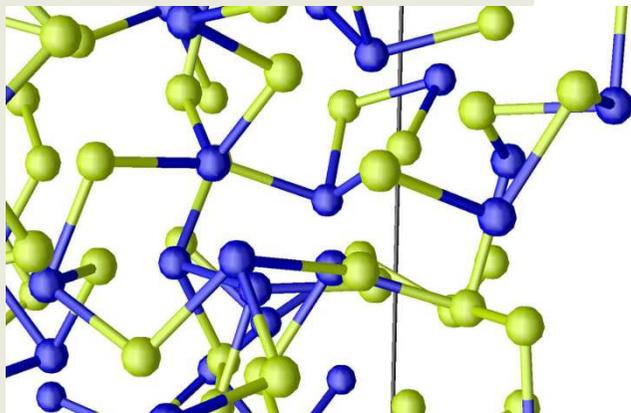


Données exp.
Salmon et al. 2004-2010

As-Se



Données exp.
Fabian, Bychkov,...

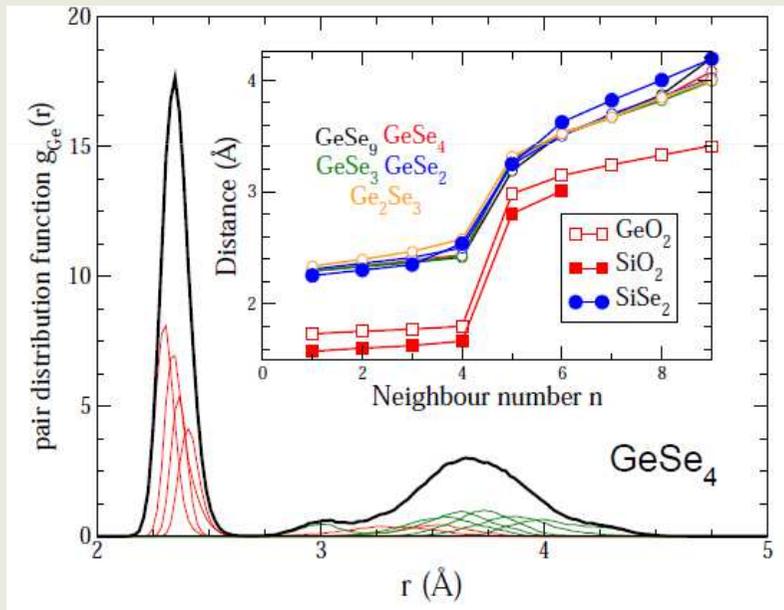


MD et théorie de la rigidité

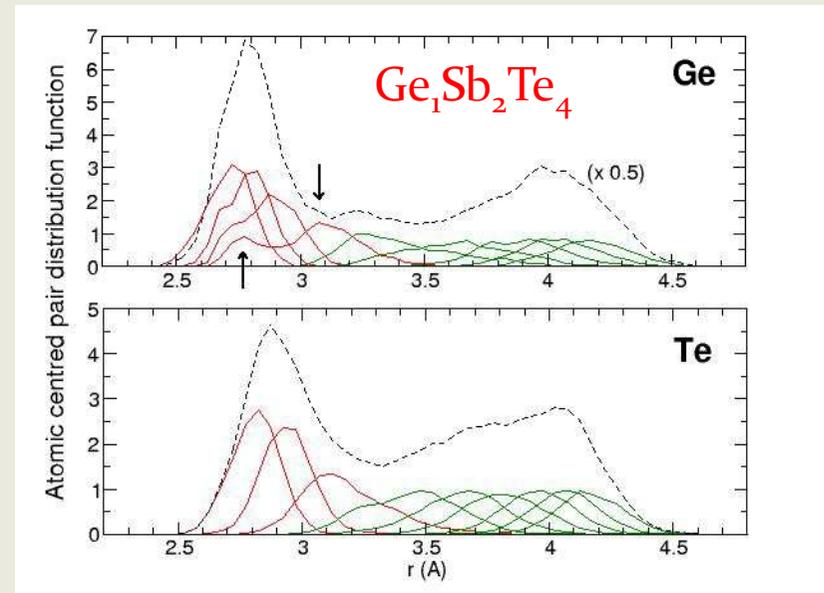
Comptage des contraintes (BS) d'étirement...

Déterminé à partir de la coordinnence $r \rightarrow r/2$ BS

- intégration de la fonction $g_{ij}(r)$
- distributions de voisins



Evident dans AX_2
4 voisins (Se,O) autour de Ge,Si

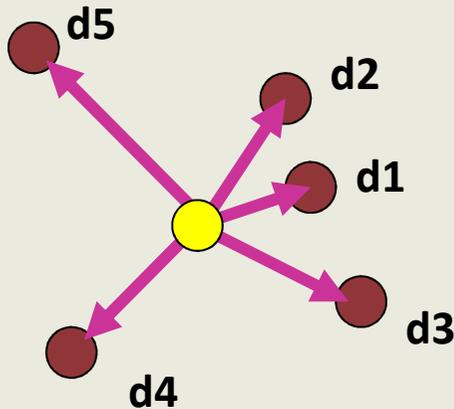


Environnement plus complexe dans les Te
- octahedral versus tetrahedral Ge
- $r_{Te} > 2$

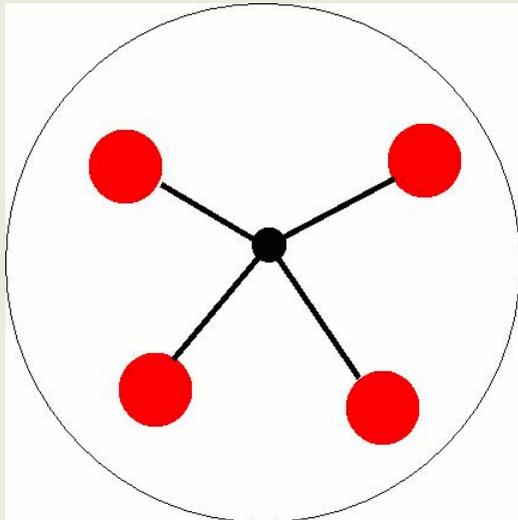
MD et théorie de la rigidité

Comptage des contraintes (BB) de balancement

N premiers voisins autour d'un atome central 0



- définissent $N(N-1)/2$ distributions angulaires partielles **PBAD** (102), (103) ... (304) ... (N-1 0 N)
- Ne sont pas tous indépendants !
- Dans ce qui suit, $N=6$ et 15 PBAD

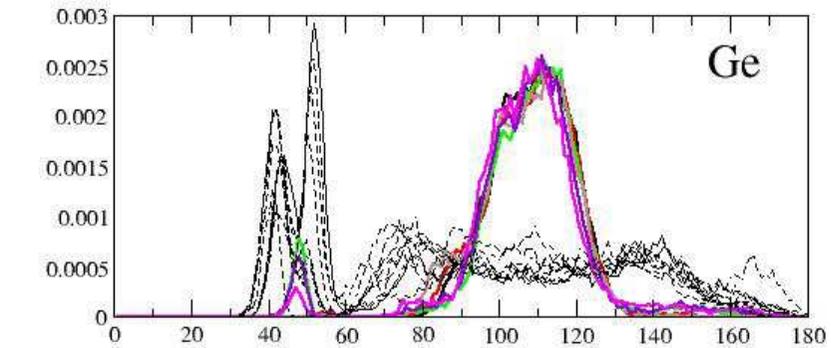
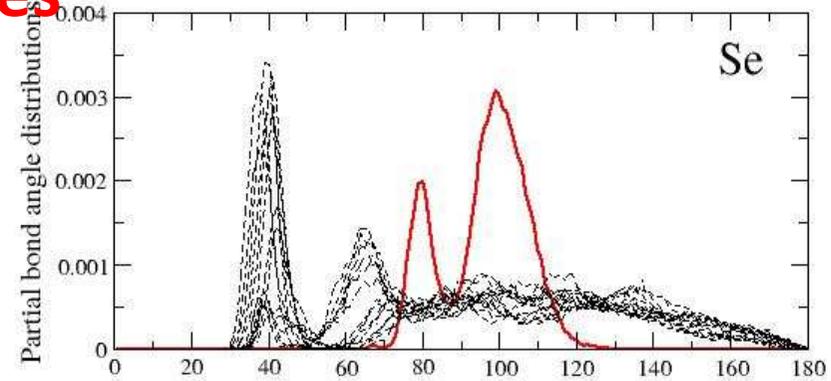
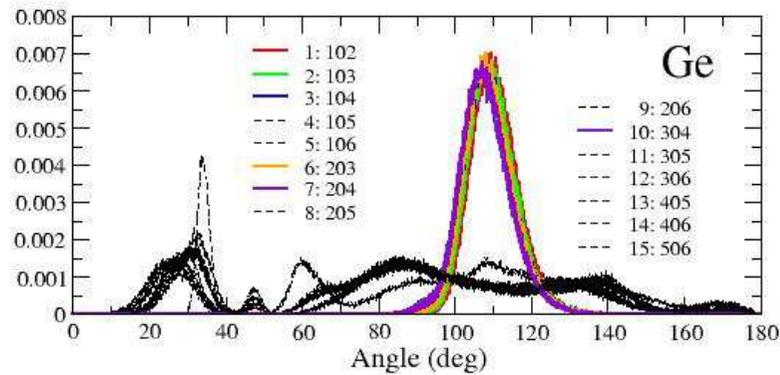
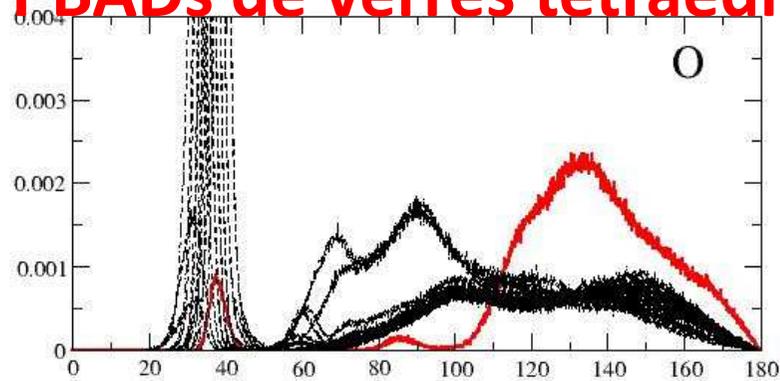


Estimation des BB à partir de ces partial bond angle distribution (PBAD)

- Détailler la BAD usuelle en contributions suivant le rang des voisins.
- Calculer le deuxième moment $\sigma_{\theta_{ij}}$ pour chaque PBAD.
- **Grand $\sigma_{\theta_{ij}}$: contrainte brisée ineffective. Faible force permettant de maintenir l'angle fixé.**

MD et théorie de la rigidité

PBADs de verres tétraédriques



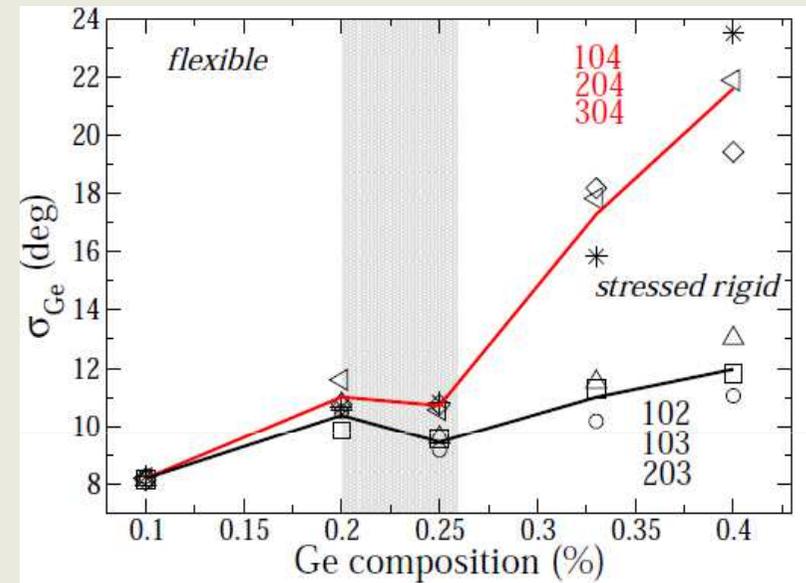
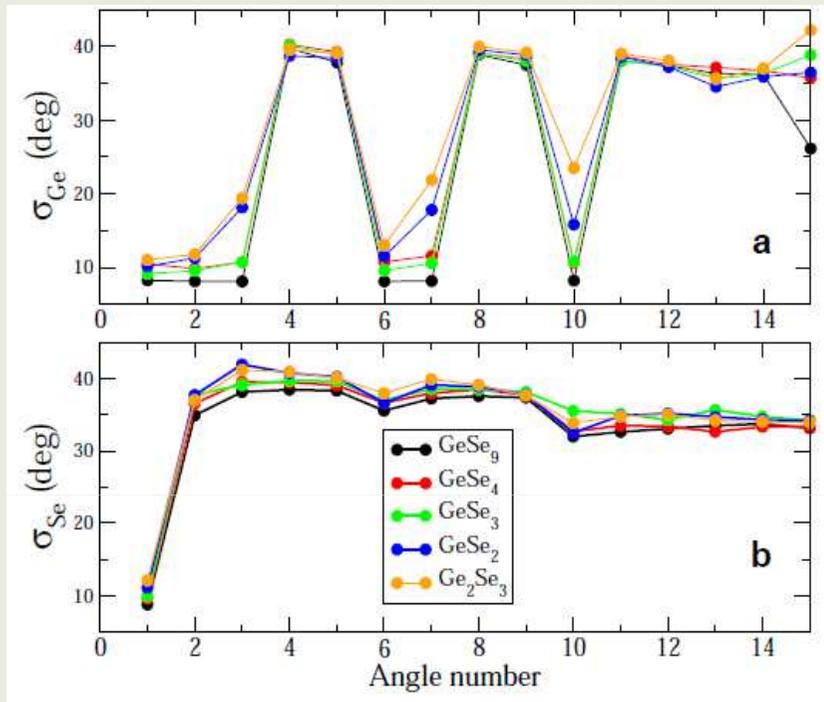
Large excursion angulaire autour du O-
L'angle intratetraédrique (109°) bien défini



Distributions bimodale (CS-ES) pour Se
L'angle intratetraédrique (109°) plus large

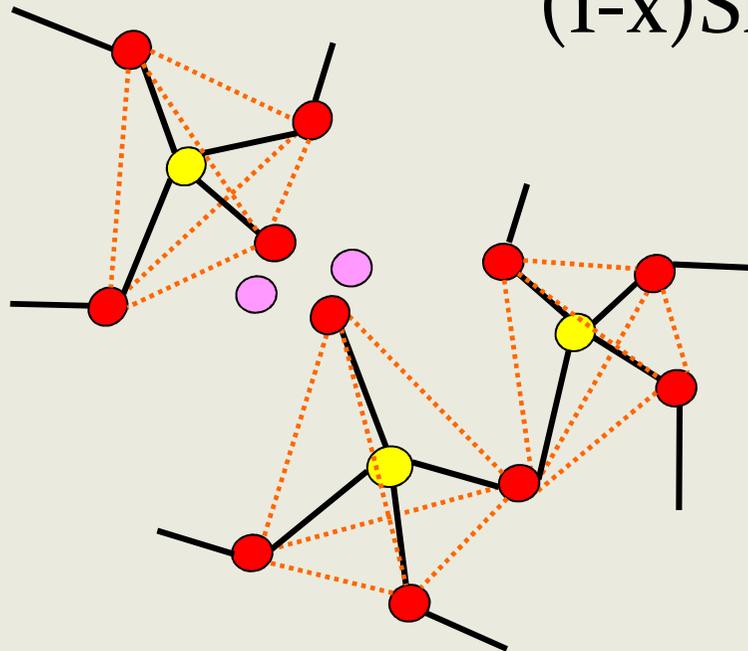
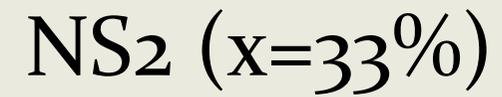
Deuxième moment (déviatoin standard) σ ?

MD et théorie de la rigidité : Ge-Se



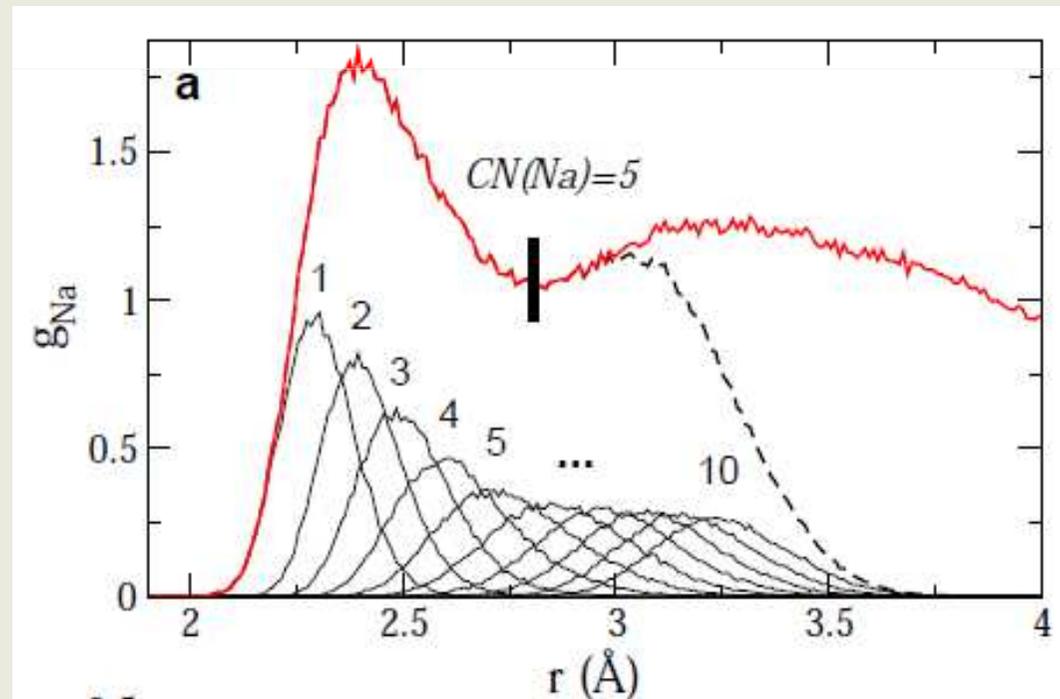
- Rigidité (augmentation du % de Ge) affecte principalement l'excursion angulaire du tétraèdre
- Peu de changements pour σ_{Se}
- $GeSe_9$ (flexible) et $GeSe_4$ et $GeSe_3$ (intermédiaire): similaire aux oxydes (tétraèdre rigide). Excursion angulaire semblable.

Silicates de sodium



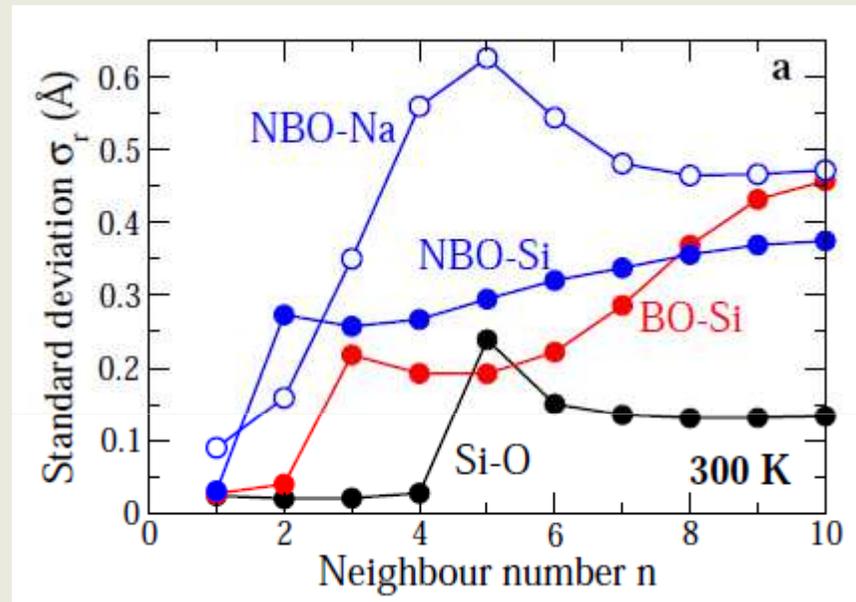
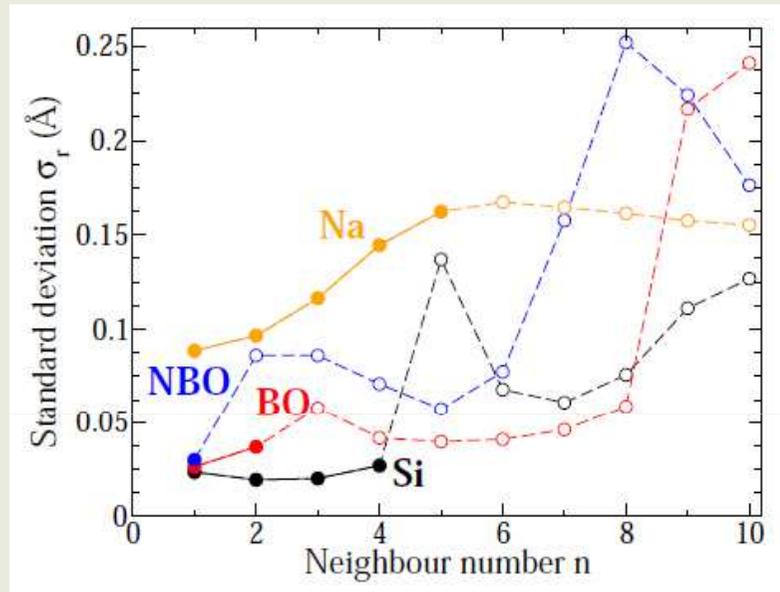
- Si
- O (BO et NBO)
- Na

Na a 5 voisins



Silicates de sodium

Comptage des contraintes (BS) d'étirement...

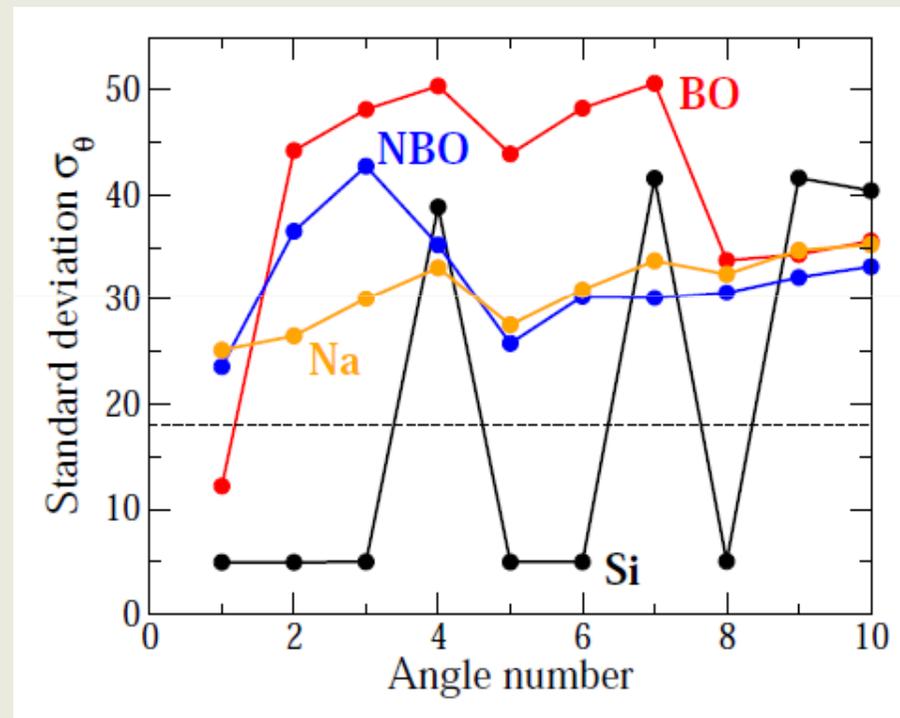
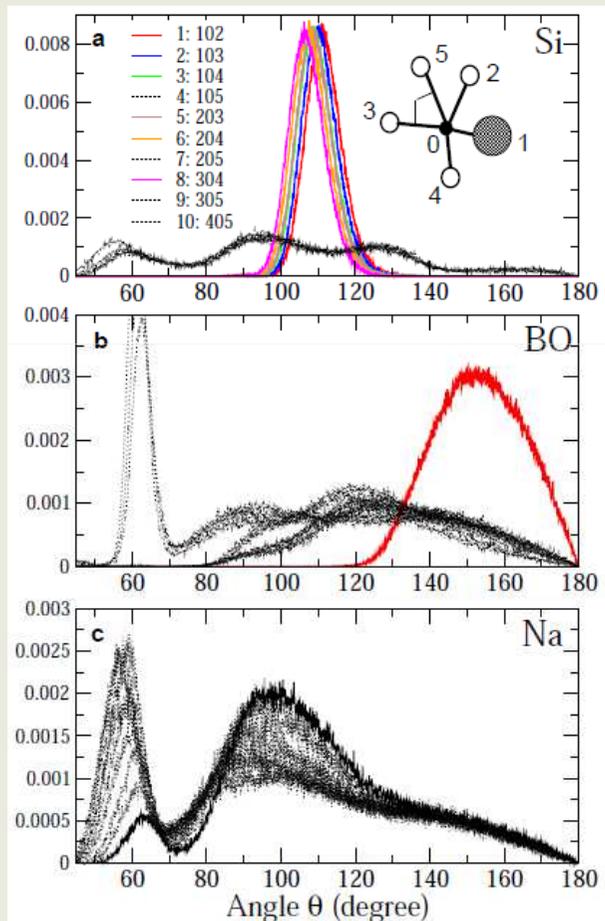


- Excursion radiale importante pour Na : contraintes brisées
- NBO: deux contraintes BS, dont une forte liée au Si.
- BO: une contrainte
- Si: deux contraintes

Bien que l'on ait $CN(\text{Na})=5$ (intégration de la f.paire), sa contribution aux contraintes n'est que de 1.

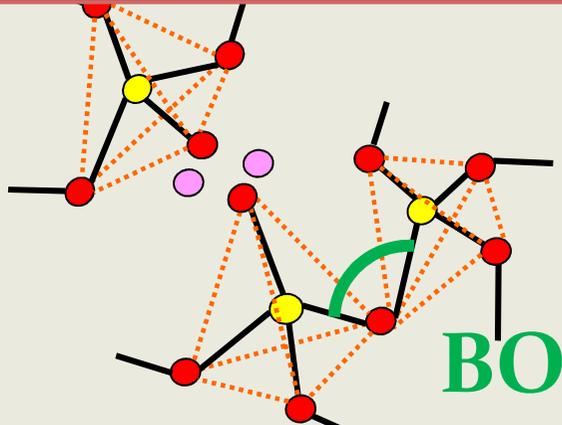
Silicates de sodium

Comptage des contraintes (BB) de balancement



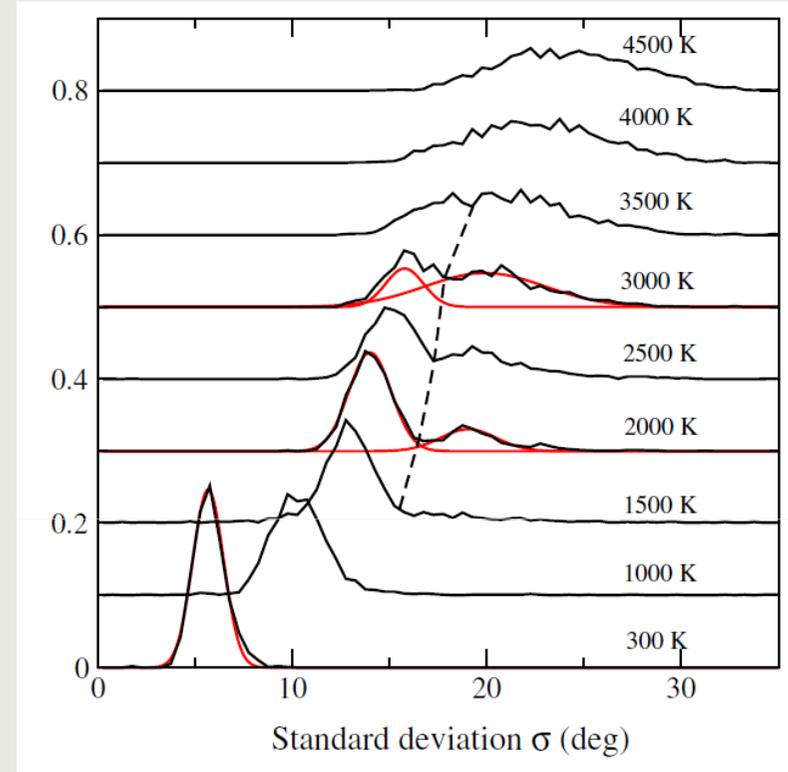
Contraintes angulaires intactes seult pour Si et BO

Silicates en phase liquide



Sigma individuels : durant la trajectoire ,
on suit un angle autour du BO.
Définit une distribution angulaire avec un σ

Pour le système entier - > distribution
de déviations standard $f(\sigma)$



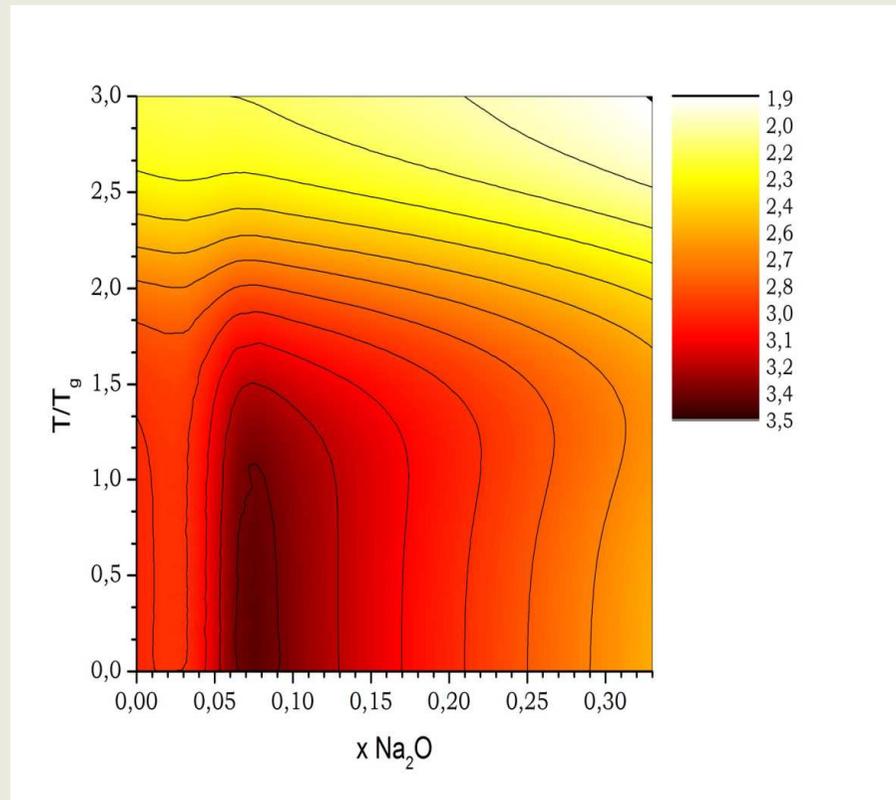
LT: distribution centrée à faible σ : contraintes intactes
HT: distribution centrée at σ élevé : contraintes brisées

Distribution bimodale aux températures intermédiaires.
Minimum : limite entre contrainte intact et brisé

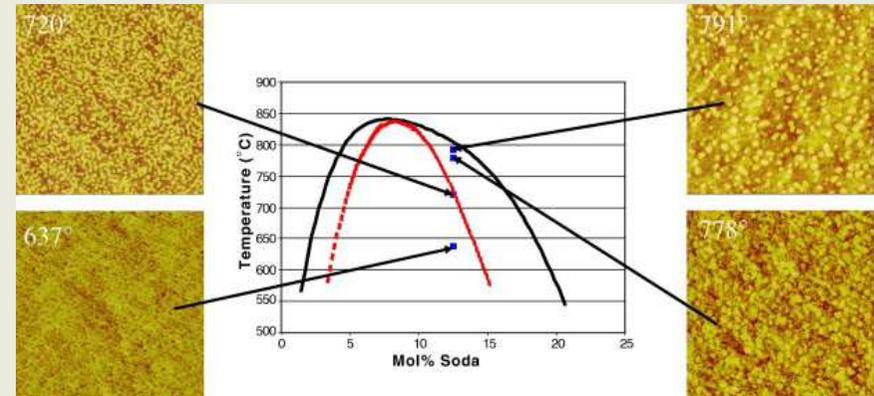
Population de contraintes intactes $q(T)$ $q(0)=1$ $q(HT)=0$

Silicates en phase liquide

Nombre de contraintes $n_c(x,T)$

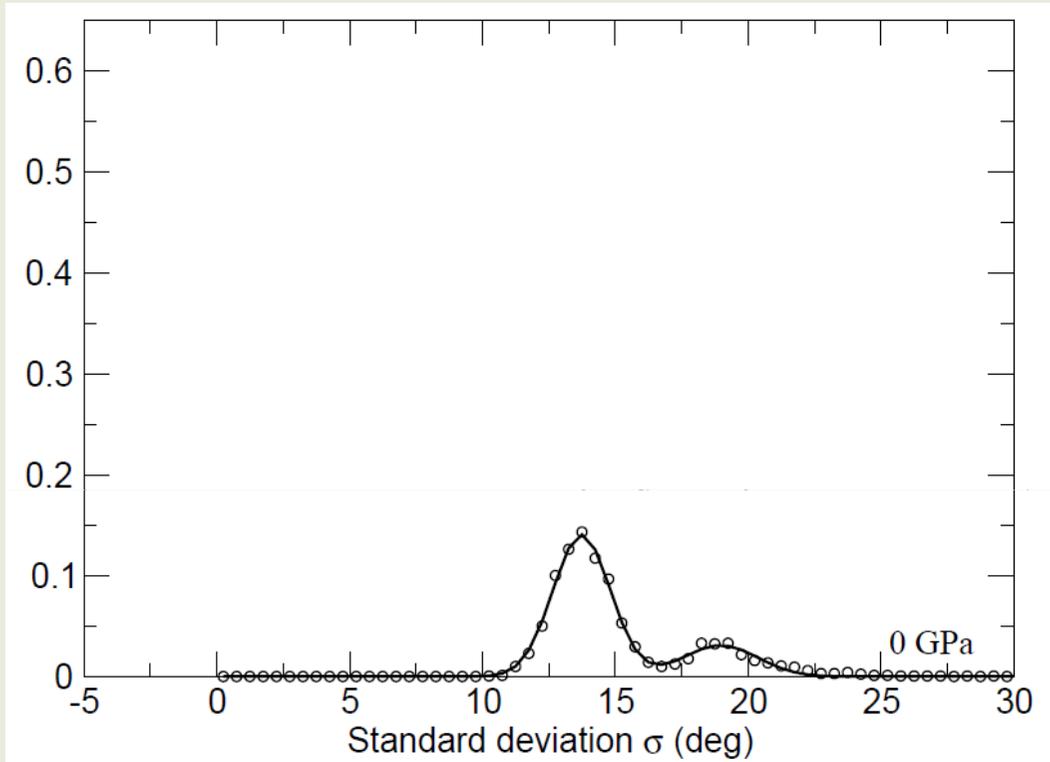


Lien avec séparation de phase dans les liquides NS



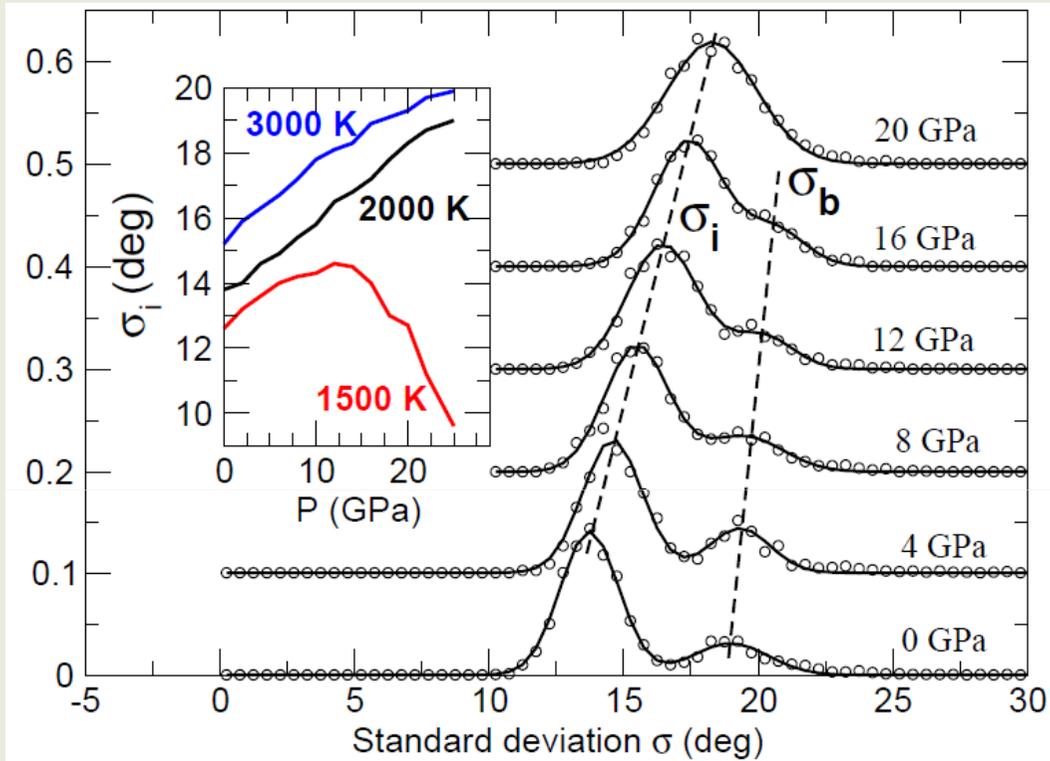
Wheaton, Clare, 2007

Silicates densifiés en phase liquide



Distributions of déviations standard des angles BO angles pour des pressions grandissantes

Silicates densifiés en phase liquide

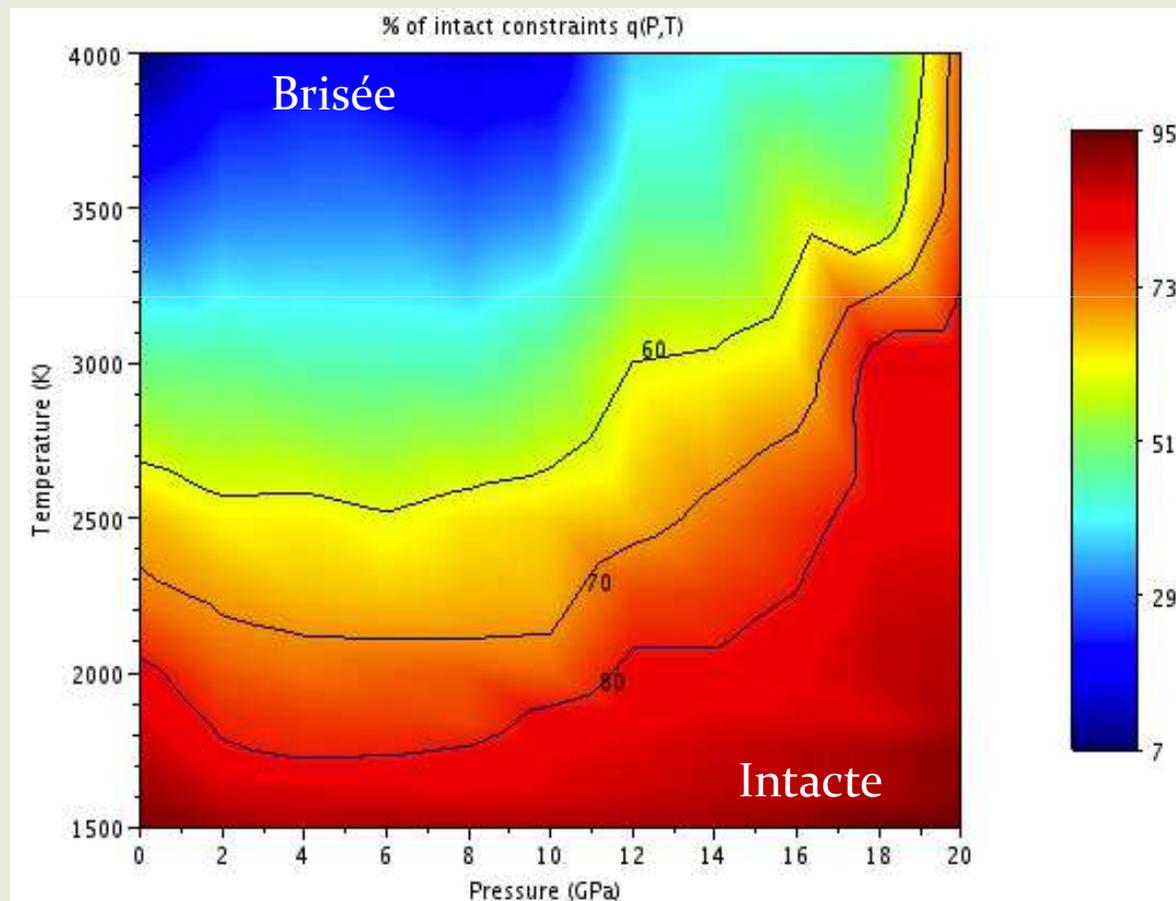


Distributions of déviations standard des angles BO angles pour des pressions grandissantes

- ❑ Collapse de la contribution de contraintes brisées à large σ .
- ❑ Drift de la contribution $\sigma_i = \sigma$ (intact) due à la surcontrainte.

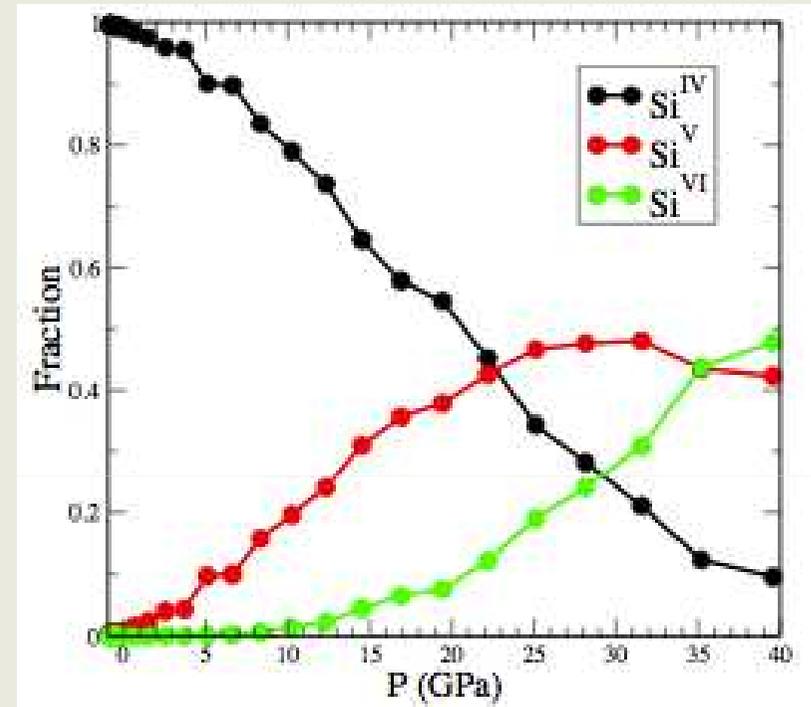
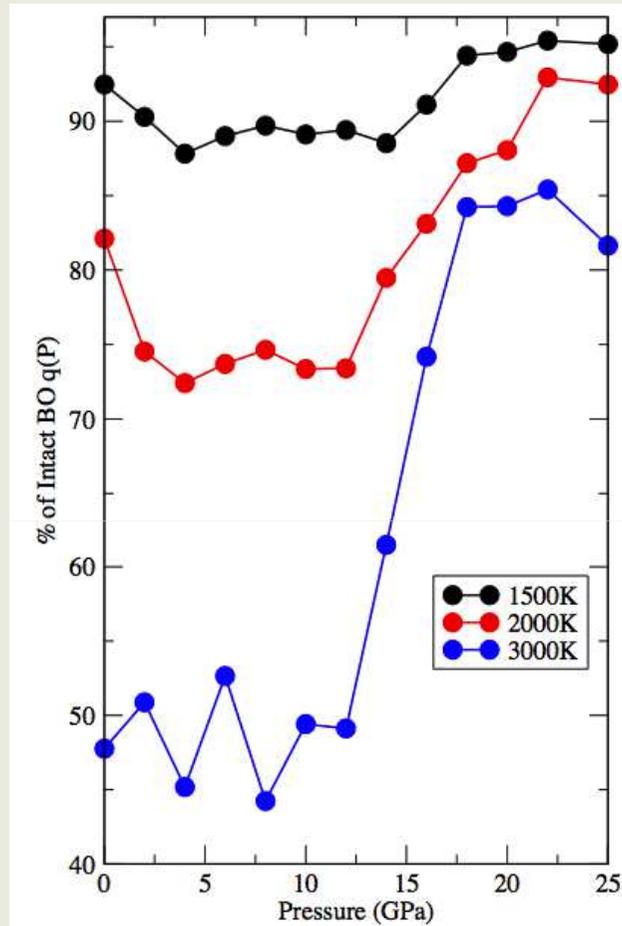
Silicates densifiés en phase liquide

- Carte de contraintes de balancement
- Population of constraints intactes $q(P,T)$:



- $q(P)$ présente un minimum à faible T dans une fenêtre de pression **$2 < P < 14$ Gpa approx**

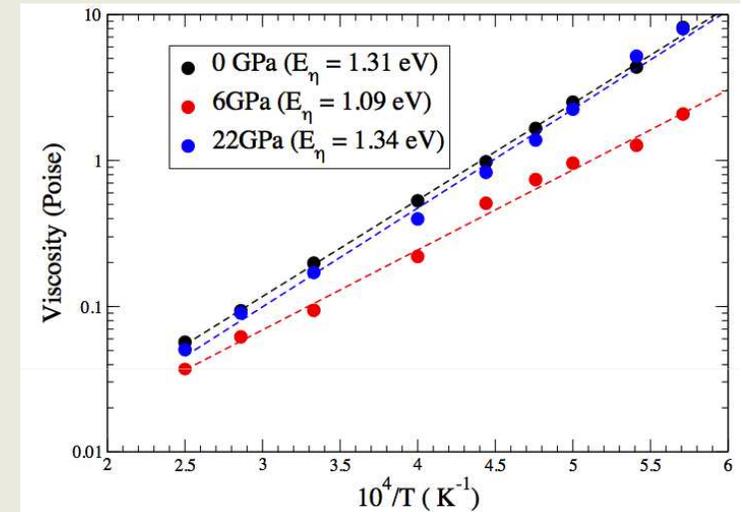
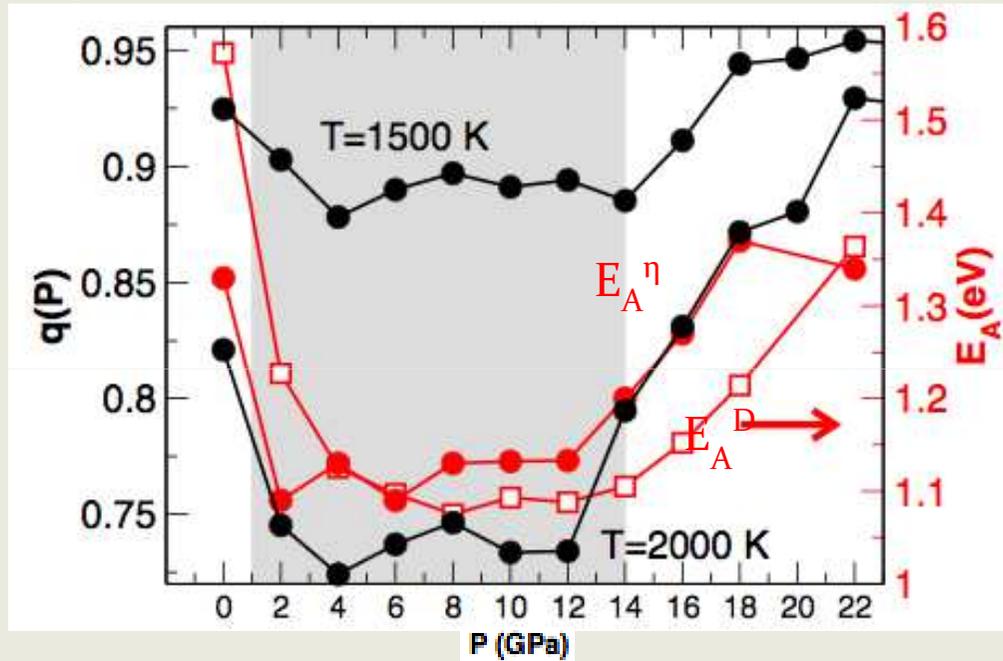
Silicates densifiés en phase liquide



- Assouplissement des contraintes angulaires permet d'éviter la surcontrainte due à l'augmentation de la connectivité (increase in Si connectivity $\text{Si}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Si}^{\text{V}} \rightarrow \text{Si}^{\text{VI}}$).
- Comportement adaptatif possible jusqu'à une certaine pression.

Silicates densifiés en phase liquide

- Lien avec des propriétés de transport : **diffusion** et **viscosité** (Green-Kubo, SAF)



$$D = D_0 \exp(-E_A^D / kT)$$

$$\eta = \eta_0 \exp(E_A^\eta / kT)$$

- Minimum des énergies d'activation $E_A(D, \eta)$ se retrouvent dans la même fenêtre de pression $2 < P < 14$ GPa
- Minimum de E_A obtenu dans les verres isostatiques ($n_c=3$).
Micoulaut, JPCM 2010

Silicates densifiés en phase liquide

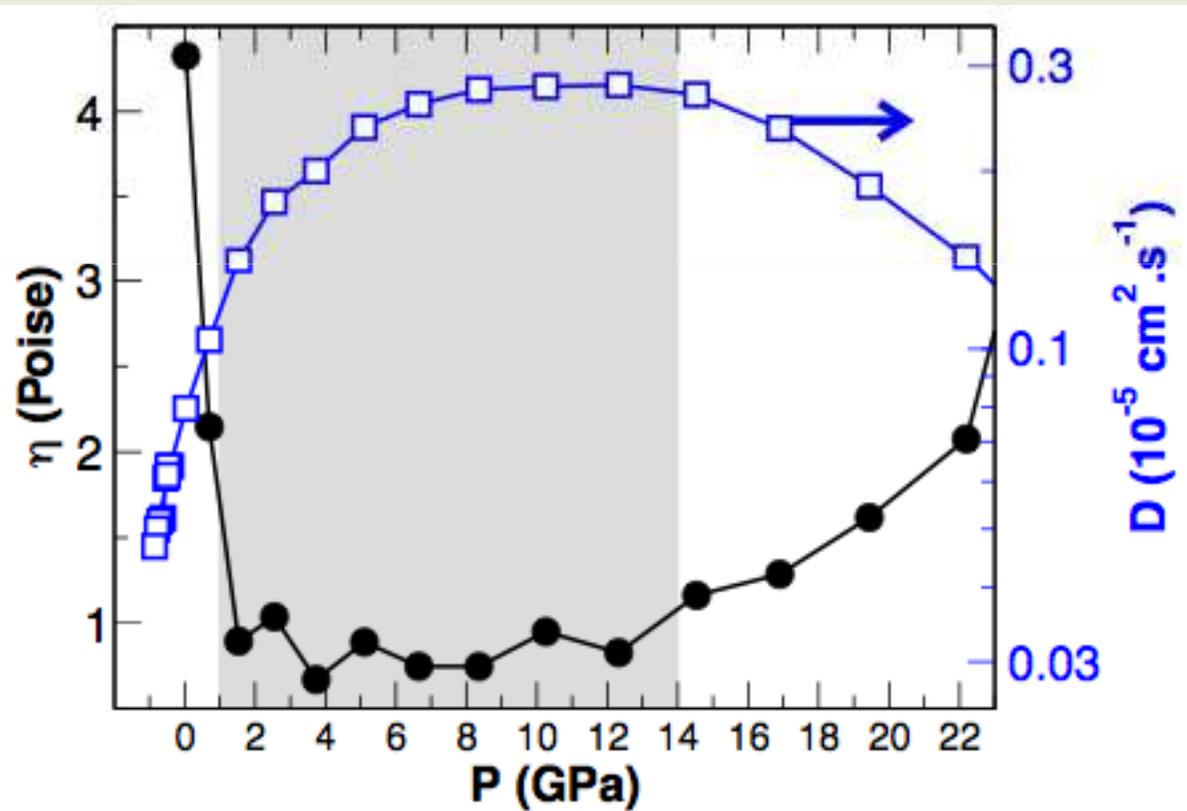
- Lien avec les propriétés de transport

Viscosité et diffusion des atomes O en fonction de P :

- Dans la fenêtre en pression
 - minimum de la viscosité
 - maximum de la diffusion

(comportement similaire à SiO_2 , H_2O , Debenedetti, 2000)

Correlation du minimum de $\eta(P)$ avec les anomalies de transport



NS₂ liquid, T=2000K

Conclusion

❑ La théorie de la rigidité est un cadre simple pour aborder les effets de composition. Le comptage par MD permet de l'étendre à des verres complexes à différentes conditions (x, T, P).

❑ Application à $P=0$ et basse température :

- Chalcogénures : on retrouve le comptage usuel mais des marqueurs de la rigidité apparaissent à l'échelle locale.
- Silicates : comptage numérique très utile.

Difference entre le nb de voisins (de la fdp) et le nb de voisins *effectif* contribuant à une contrainte.

❑ Difference claire entre contrainte intacte et contrainte brisée par activation thermique en phase liquide.

❑ Evidence de rigidité sous pression. Lien avec des anomalies de transport.

MERCI à

Rigidité et phase intermédiaire :

MM, J.C. Phillips, JNCS 353, 732 (2007)

MM, Am. Mineral. 93, 1732 (2008)

MD et rigidité :

MM, C. Otjacques, J.-Y. Raty, C. Bichara, PRB 81, 174206 (2010)

M. Bauchy, MM , JNCS 357, 2530 (2011)

M. Bauchy, MM, S. Le Roux, M. Boero, M. Celino, C. Massobrio, PRB 84, 054201 (2011)



Mathieu Bauchy (MIT)



Carlo Massobrio
(CNRS Strasbourg)



Sébastien Le Roux
(CNRS Strasbourg)



Punit Boolchand
(Univ. Cincinnati)



Christophe Bichara
(CNRS Marseille)