



Simulation atomistique

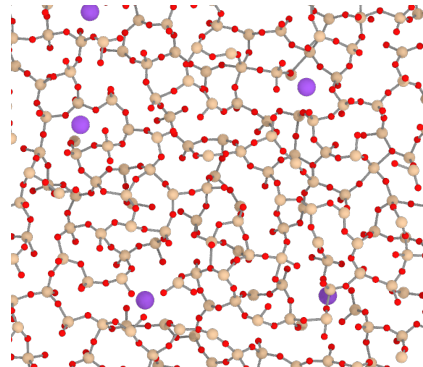
Des propriétés thermodynamiques

De verres d'oxydes

P. C. M. Fossati

Simulation atomistique

- Comportement individuel des atomes
- Description détaillée des modes de vibration
- Grande gamme de compositions



Propriétés thermodynamiques

- Entropie de vibration
- Capacité thermique
- Enthalpie
- Conductivité thermique
- etc

Propriétés mécaniques

- Modules élastiques
- Dureté
- Ténacité
- etc

Hamiltonien: description physique du système

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(|\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i|) + \dots$$

Cinétique

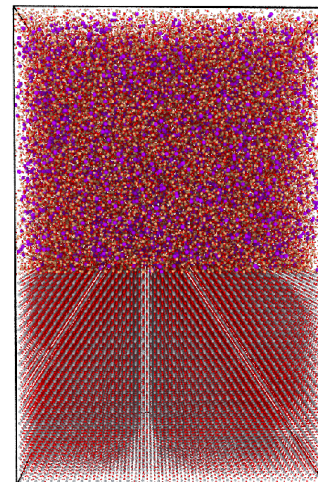
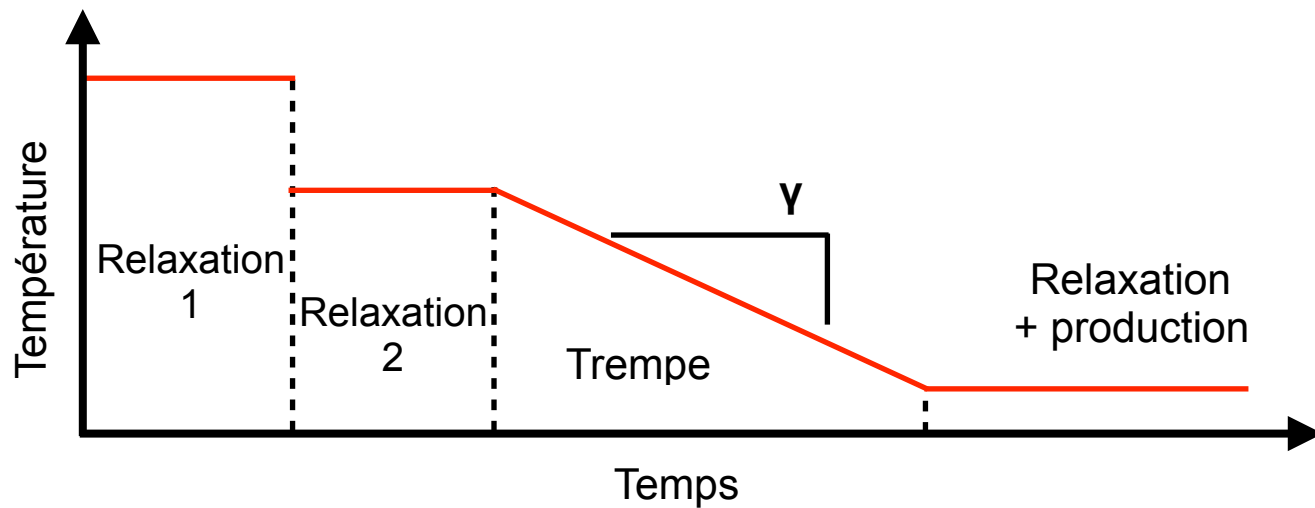
Interactions
de paires

Par ex. polarisation,
angles, EAM, etc

Équations du mouvement: résolution itérative

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \\ \frac{d\mathbf{q}}{dt} = + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \end{cases}$$

Trajectoires: propriétés et phénomènes



Paramètres du matériau

- Composition
- Vitesse de trempe γ
- Densité

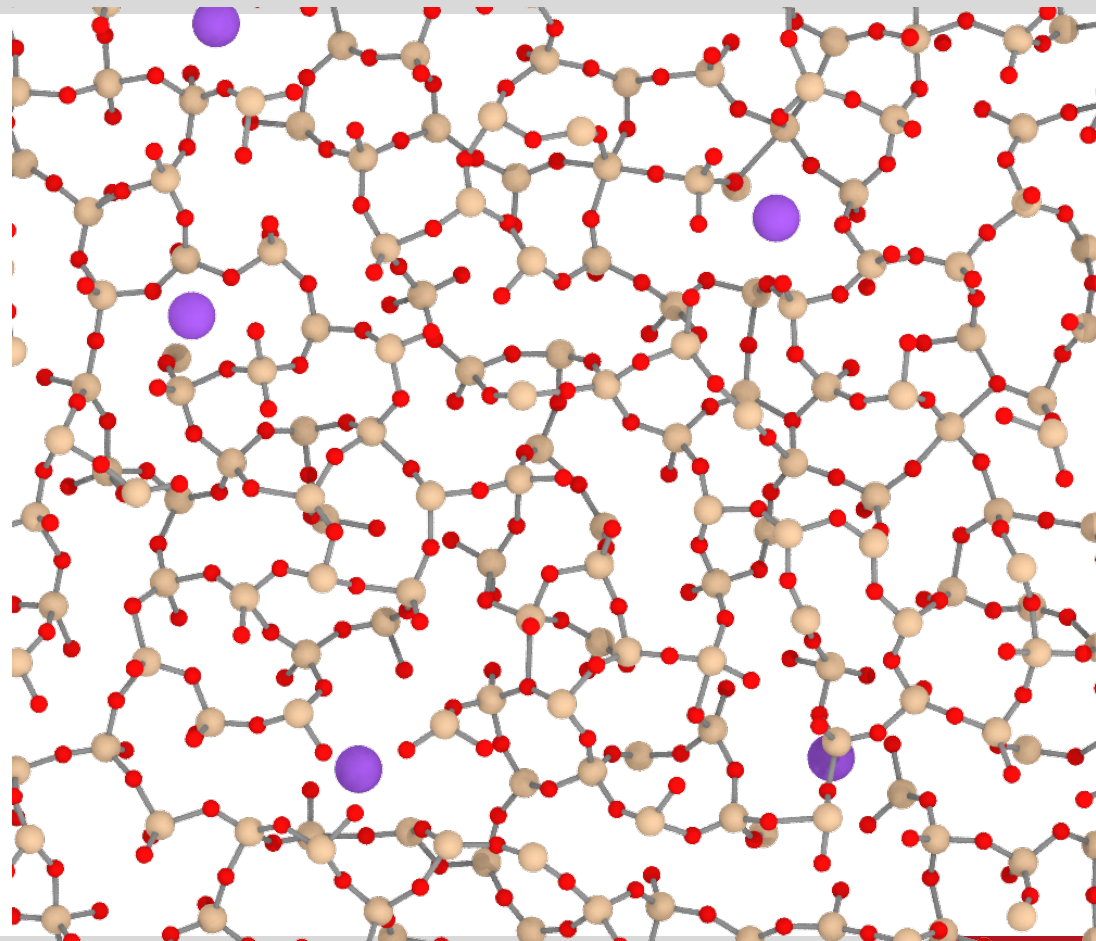
Long, coûteux et nécessaire

Modèle

- Ions rigides
- Interactions de paire
- Transférable
- Bonnes performances → 10^7 atomes (fracture, etc)

Ordres de grandeur

- 200 – 8000 atomes
- ~ $130 \times 130 \times 180$ Å
- Vitesse de trempe: ~1 K/ps



Potentiel:

Wang *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 2018

$$D^{\alpha\beta} \mathbf{e}^{i,\alpha} = (\omega^i)^2 \mathbf{e}^{i,\alpha}$$

Matrice dynamique
3N×3N

dérivées secondes de l'énergie

Fréquence du
mode propre

Vecteur propre (3N)

$$\text{Densité d'états: } g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_i \delta(\omega - \omega^i)$$

- Utilise une structure optimisée
- Problème connu: valeurs propres
- Complexe et coûteux en temps CPU!
- Description complète des modes de vibration (vecteurs propres)

$$g(\omega) = \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle |\mathbf{v}(0)|^2 \rangle} e^{-i\omega t} dt$$

Densité d'états

Vitesses atomiques

- Utilise des trajectoires
- Anharmonique (température implicite)
- Problème connu: transformation de Fourier
- Simple et parallélisable (grandes boîtes accessibles)
- Difficile en DFT
- Pas d'accès aux vecteurs propres

Densité d'états

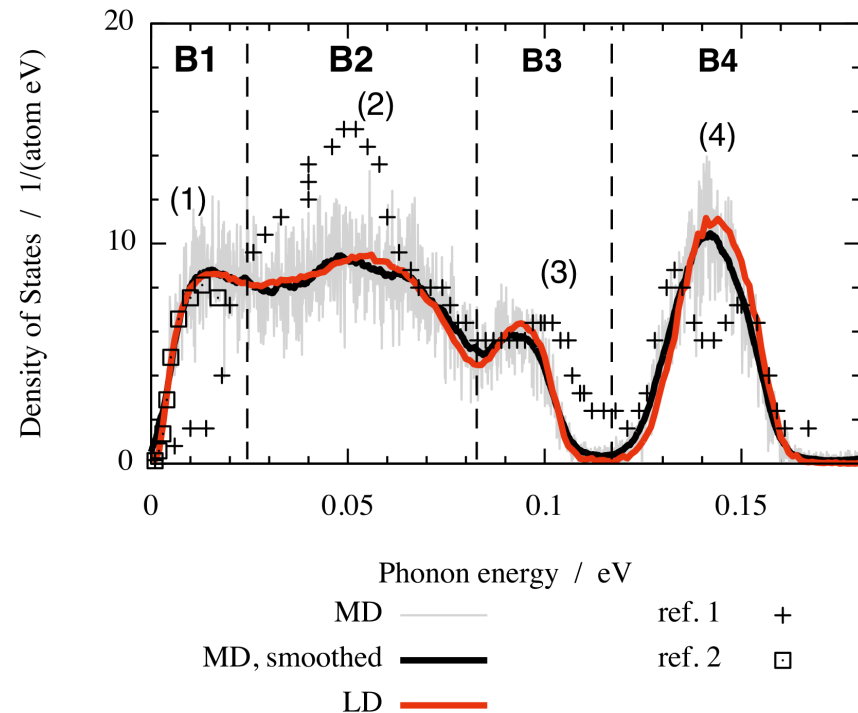
- Spectre DM très bruité
- Bon accord avec DR une fois lissé
- Assez bon accord avec expérience
- Pic à 0,05 eV sous-estimé
- Pas de doublet dans la bande B4

Potentiel: Wang *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 2018

Références:

Carpenter *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1985

Buchenau *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1986

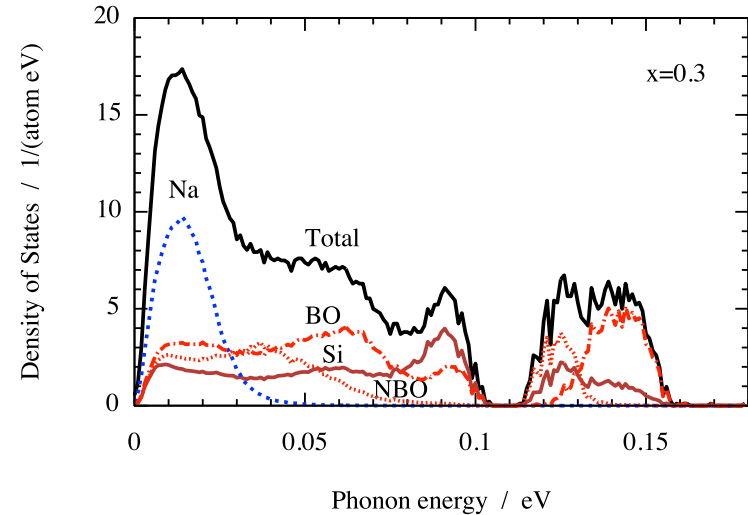
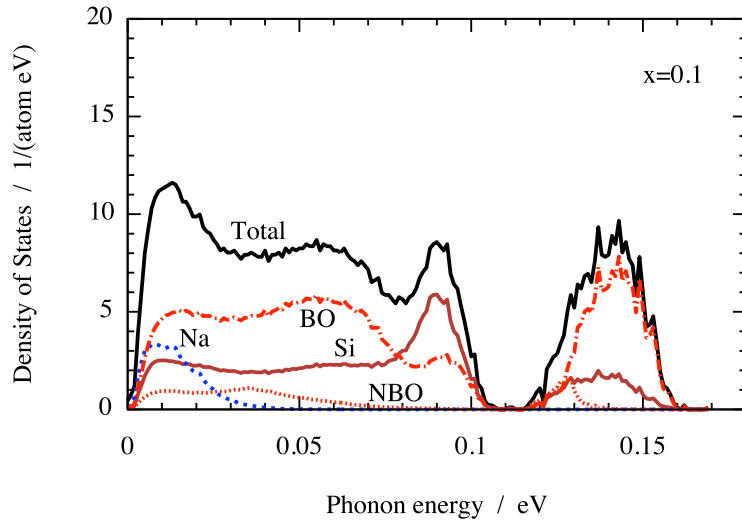


Fossati *et al.*, bientôt™

$$D^{\alpha\beta} \mathbf{e}^{i,\alpha} = (\omega^i)^2 \mathbf{e}^{i,\alpha}$$

$\mathbf{e}^{i,\alpha}$: déplacement des atomes dans le mode i

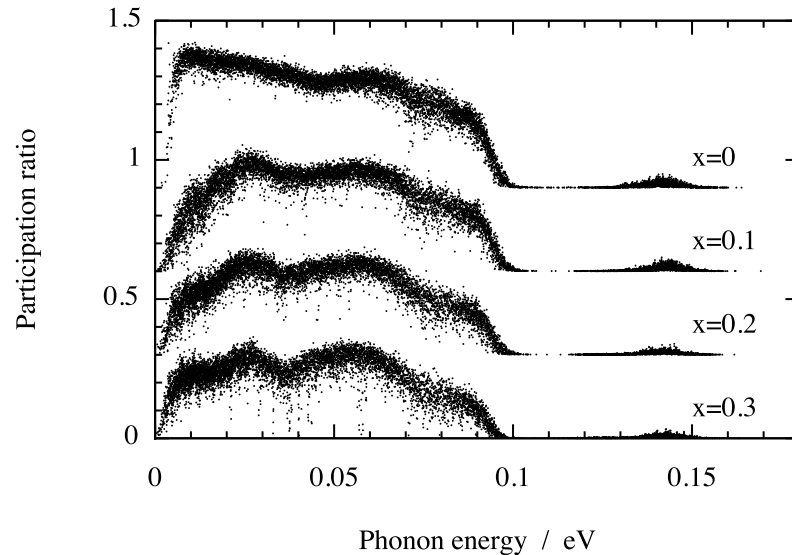
- Quantification du déplacement de chaque atome
- Comportements collectifs et individuels



En fonction de la composition

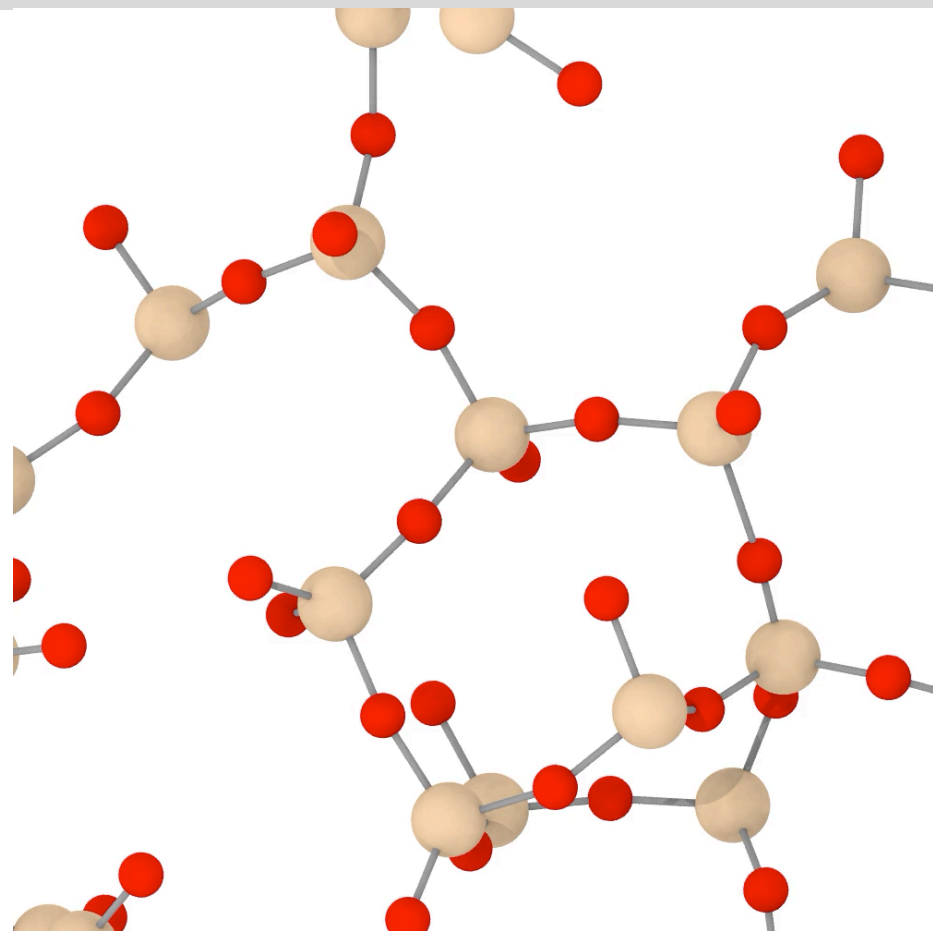
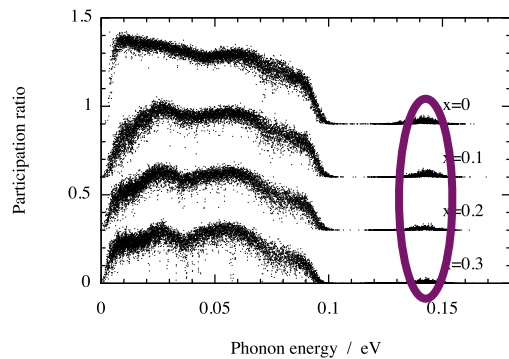
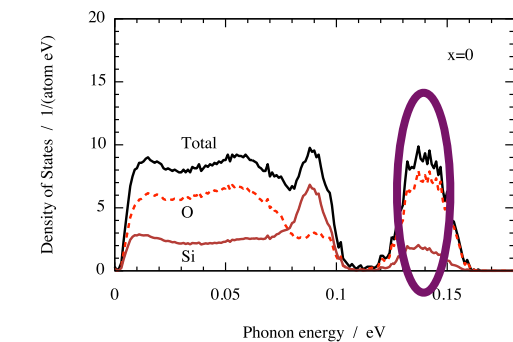
- Na renforce le pic à 0,015 eV
- Dédoublément du pic à 0,14 eV

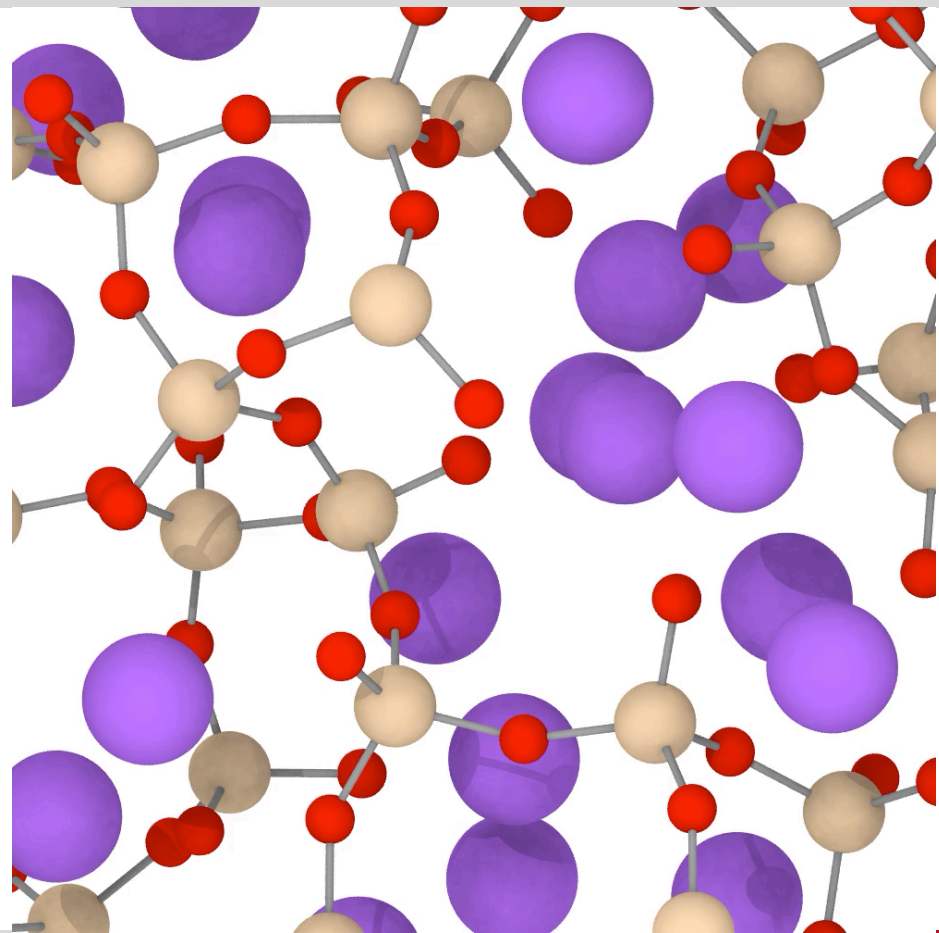
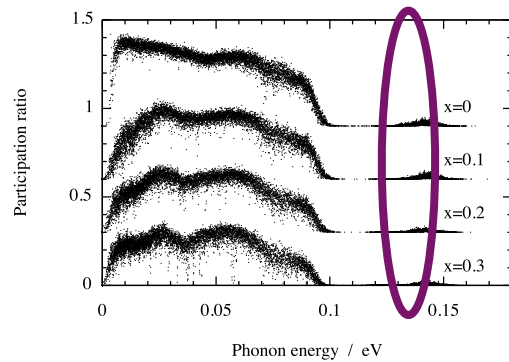
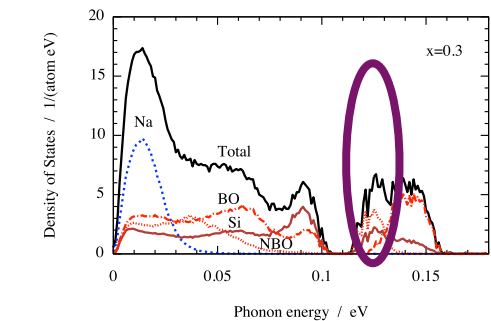
Nombre d'atomes
participant à chaque mode

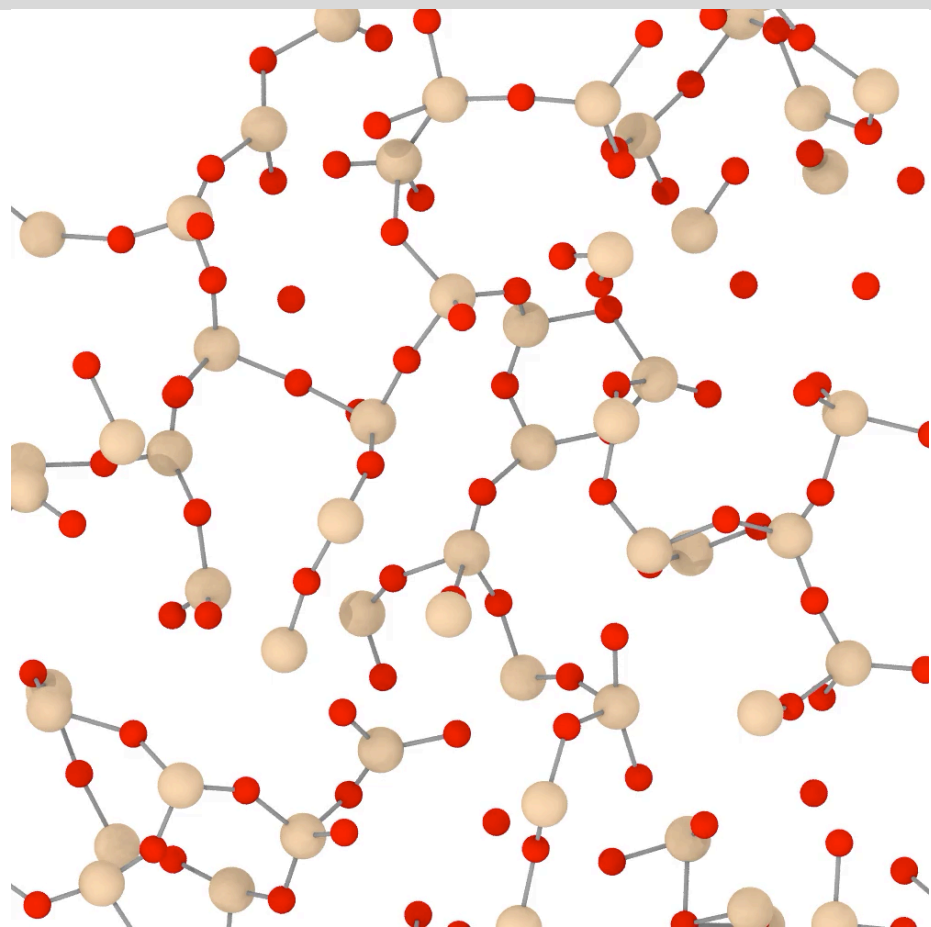
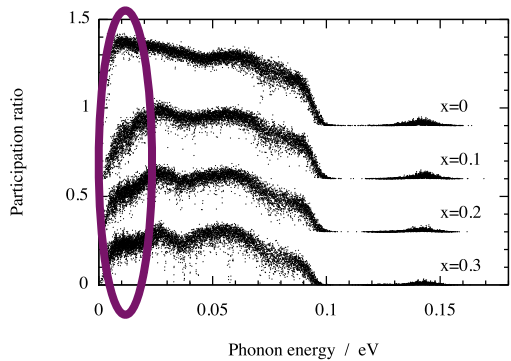
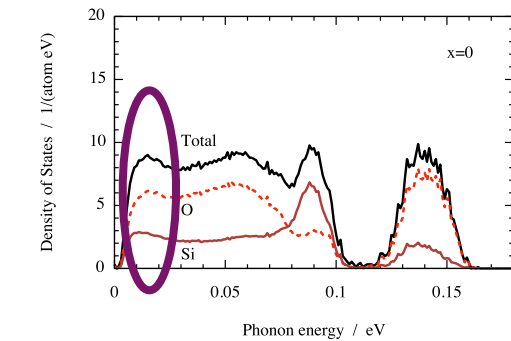


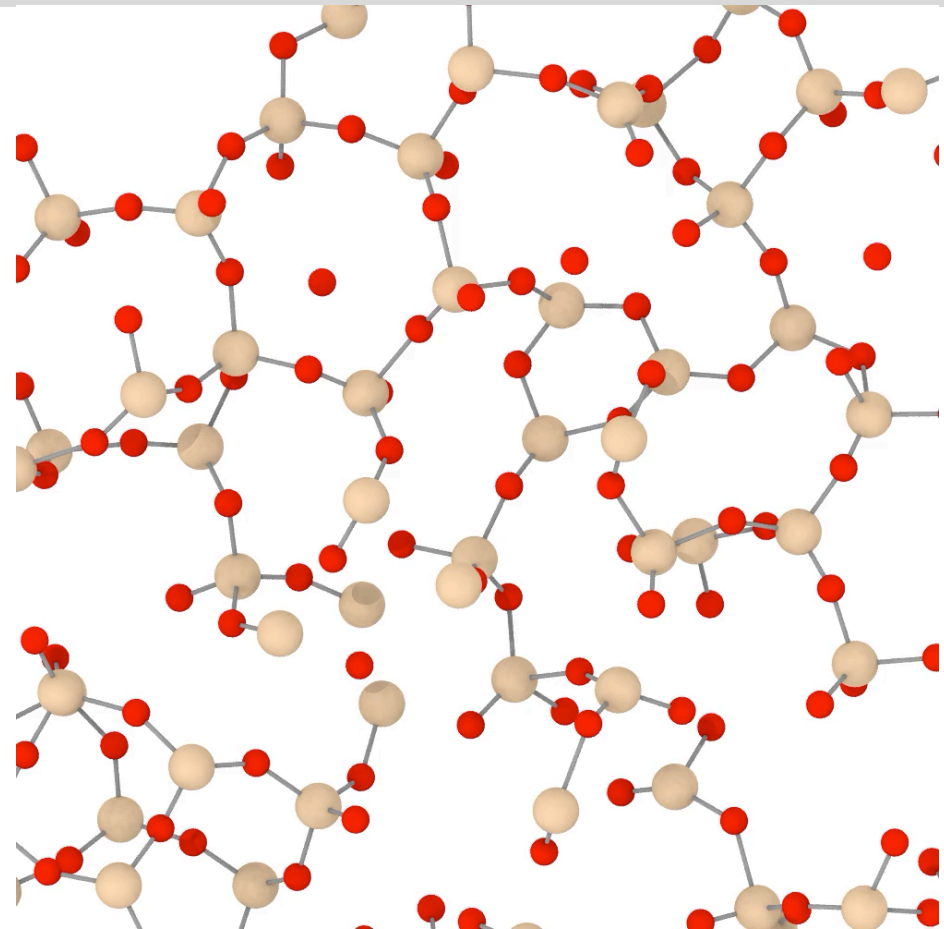
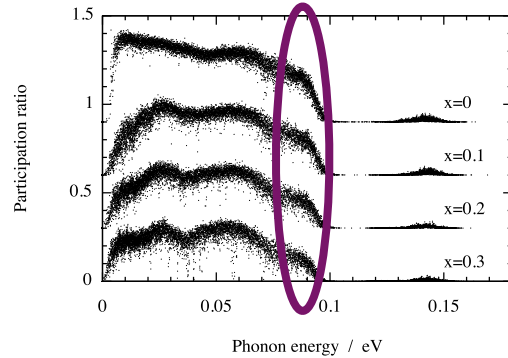
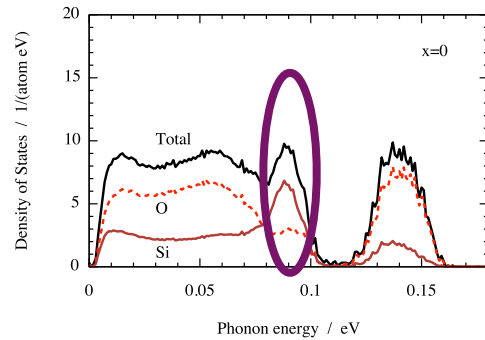
En fonction de x

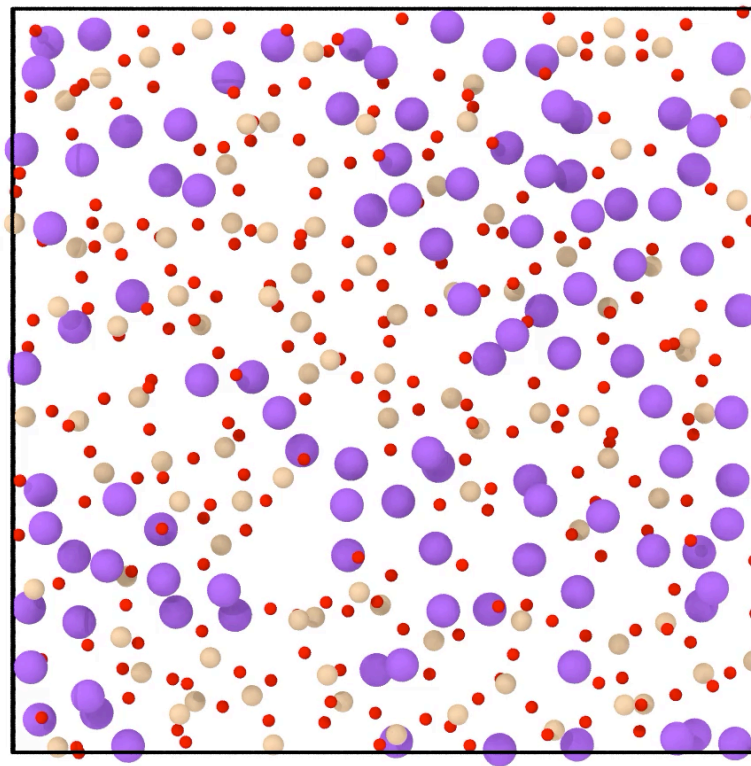
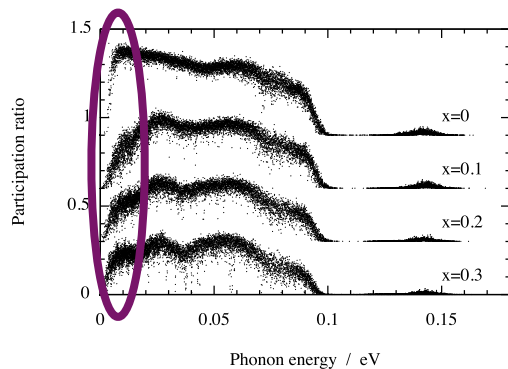
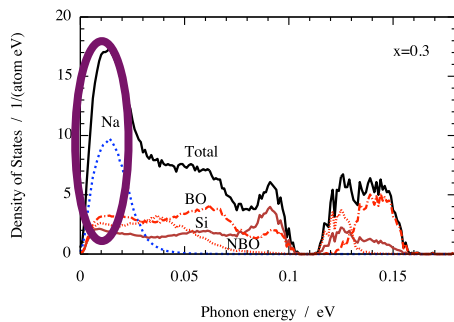
- Modes de basse énergie faiblement localisés pour $x=0$
- Na augmente leur localisation
- Peu d'effet sur le reste du spectre

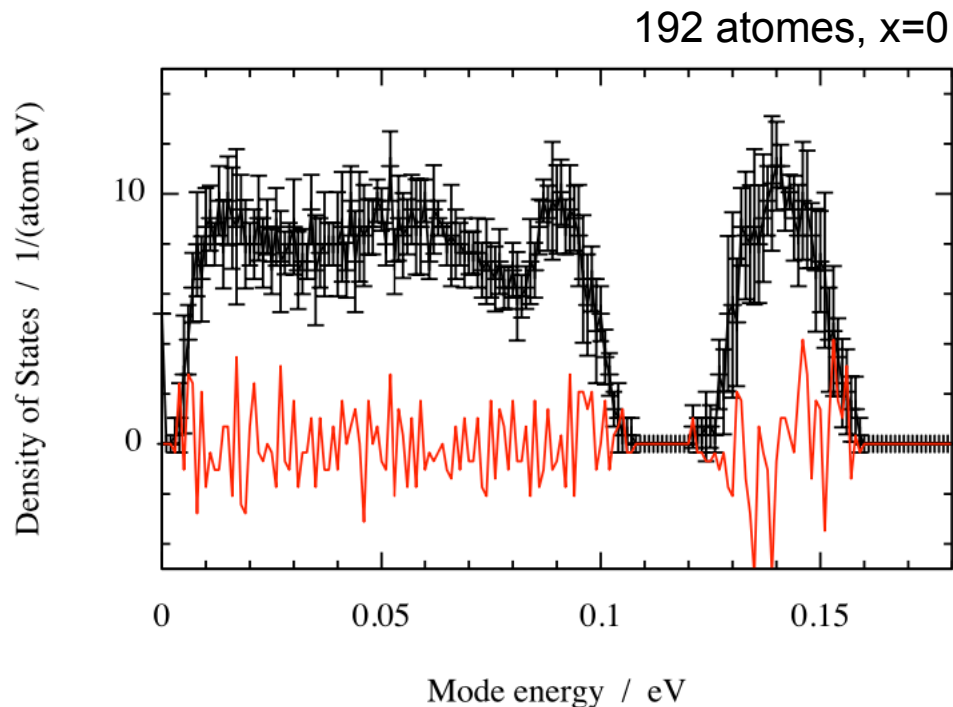






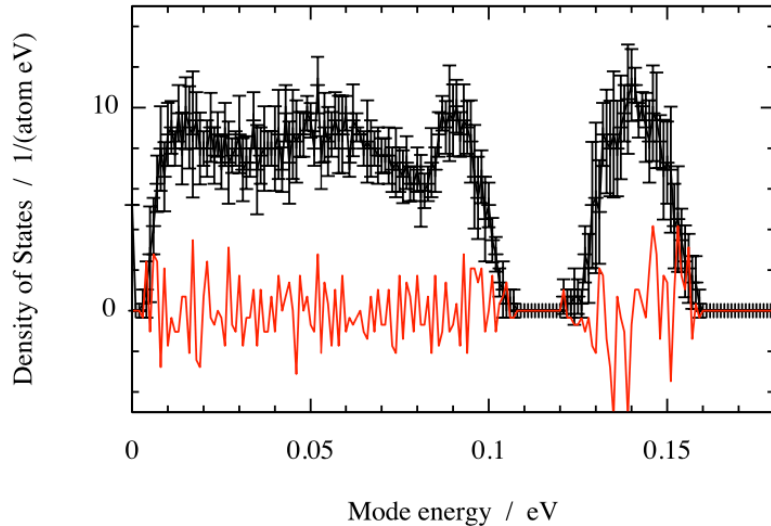


$x = 0,1$ 

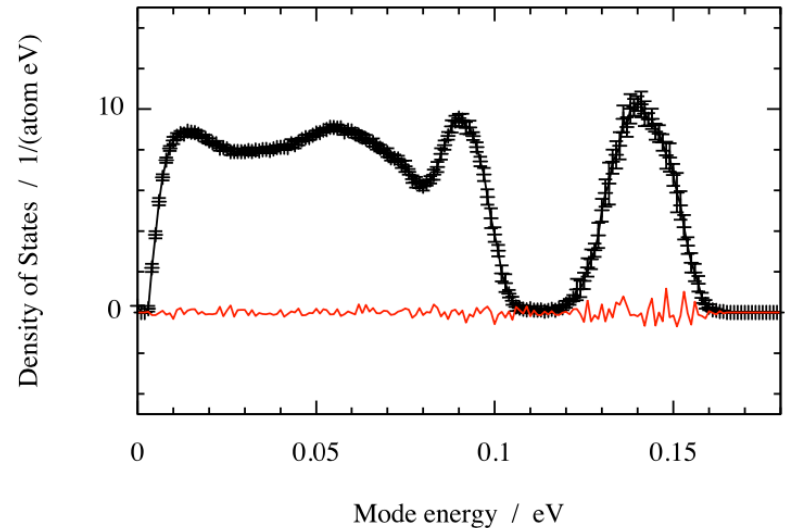


Incertitude

- Peu de bruit (interprétation qualitative ok)
- Fluctuations d'une boîte à l'autre (interprétation quantitative limitée)

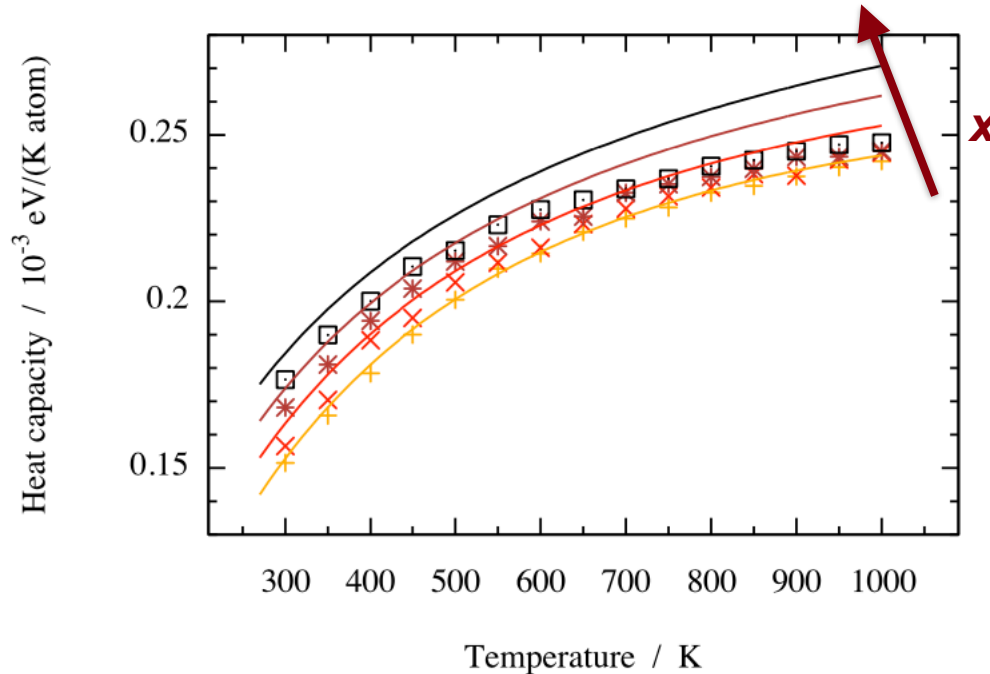
256 atomes, $x=0$ 

Entropie: $1,3833 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-6}$ eV/K/atome
 $\Delta S/S = 1,5\%$

3072 atomes, $x=0$ 

Entropie: $1,3759 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-7}$ eV/K/atome
 $\Delta S/S = 0,3\%$

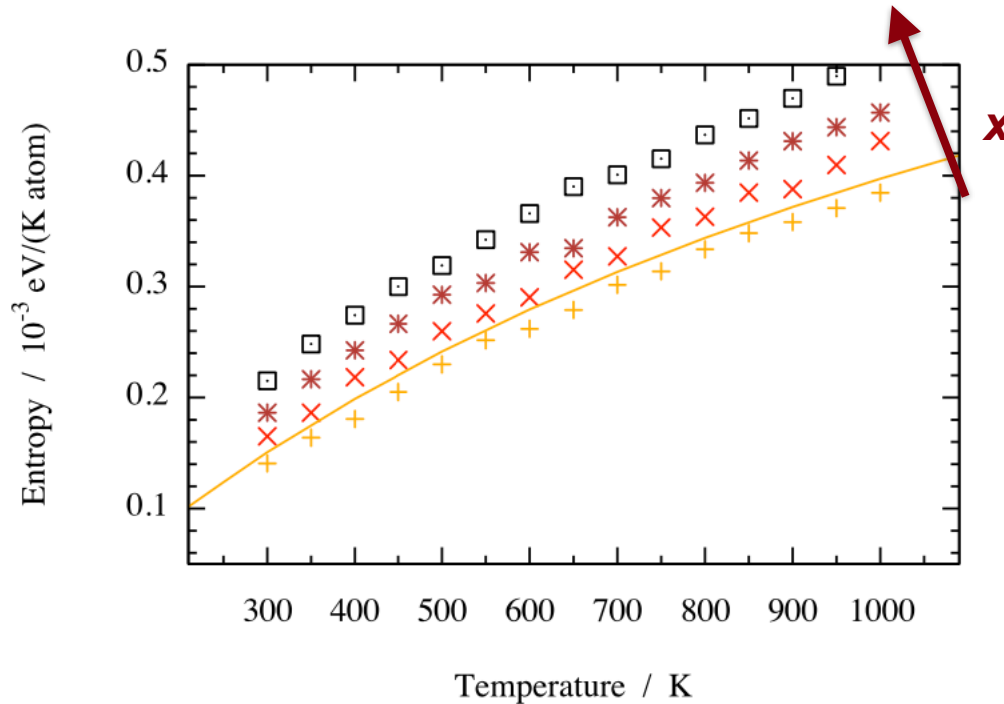
- Le bruit diminue significativement avec les plus grandes boîtes
- Reste présent à hautes énergies
- Fluctuations des propriétés thermodynamiques



Par rapport aux valeurs expérimentales

- Bonne reproduction pour $x=0$
- Sous-estimation pour $x>0$
- Déviation à plus hautes températures

Référence:
Richet, *Chem. Geol.*, 1985



Par rapport aux valeurs expérimentales

- Bonne reproduction pour $x=0$
- Pas de valeurs de références pour $x>0$

Référence:

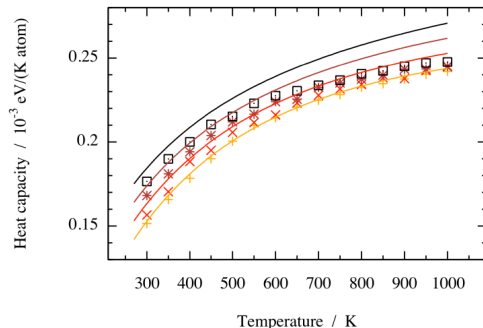
Richet *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985

Potentiel

- Transférable
- Simple
- Bonnes propriétés structurales
- Éléments: Si, Na, B, Ca, Ti, Al, Fe, Mg, K

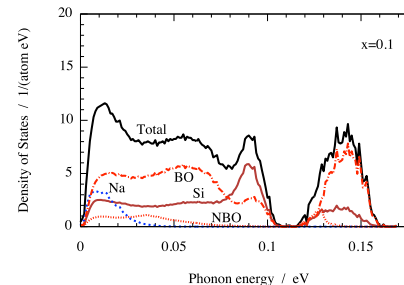
Propriétés thermodynamiques

- Très bon accord pour SiO_2
- Manque de données fiables pour certaines compositions



Modes de vibration

- DR: description complète, petits systèmes
- DM: densité d'états, grands systèmes
- Modes localisés/collectifs



Perspectives

- Étude SBNO (DFT/DM)
- Interfaces
- Conductivité thermique
- Durée de vie des modes de vibration

Remerciements

W. E. Lee (Imperial College London / Bangor University)

T. A. Mellan (Imperial)

N. Kuganathan (Imperial / Coventry)

Imperial College
London

Atomistic modelling of radiation damage in Glass/Crystal Composites

P. C. M. Fossati — paul.fossati@cea.fr