



# Simulation atomistique

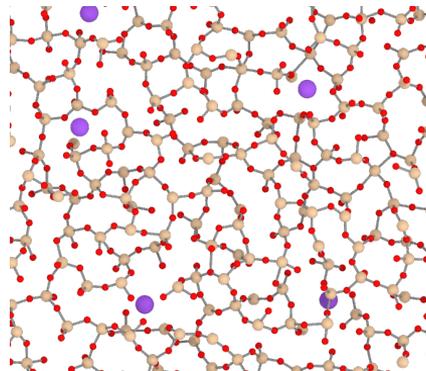
## Des propriétés thermodynamiques

### 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

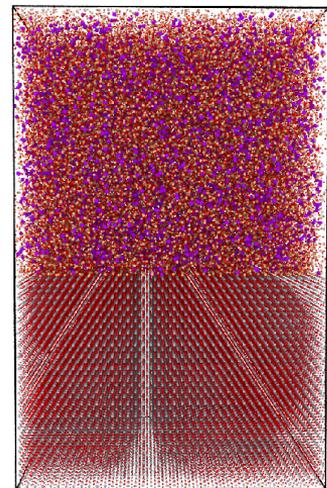
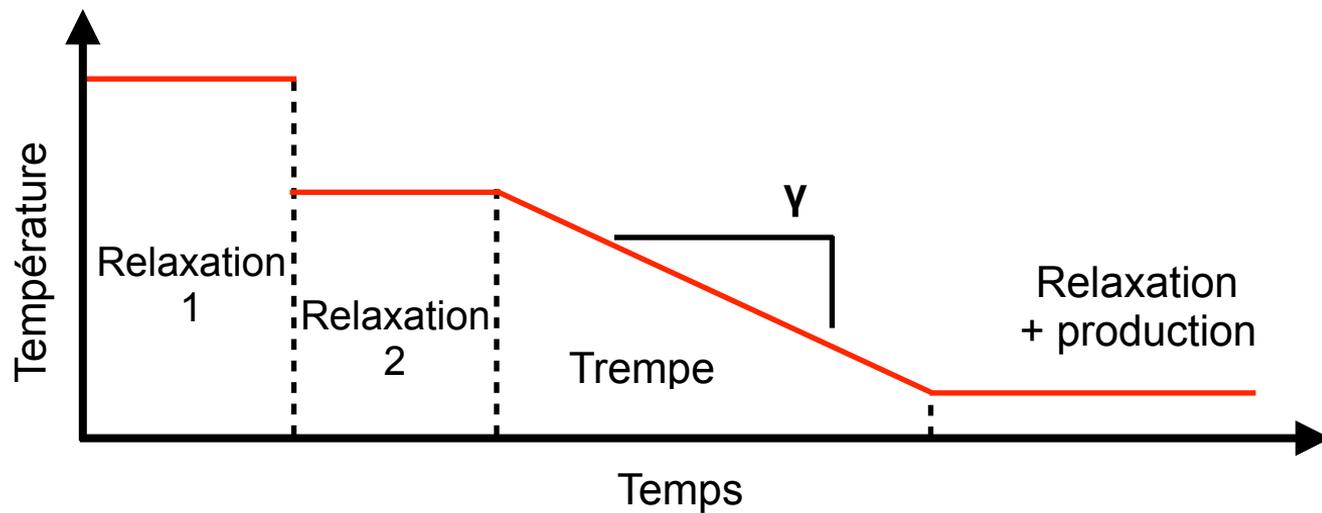
Interactions  
de paires

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  $\gamma$
- Densité

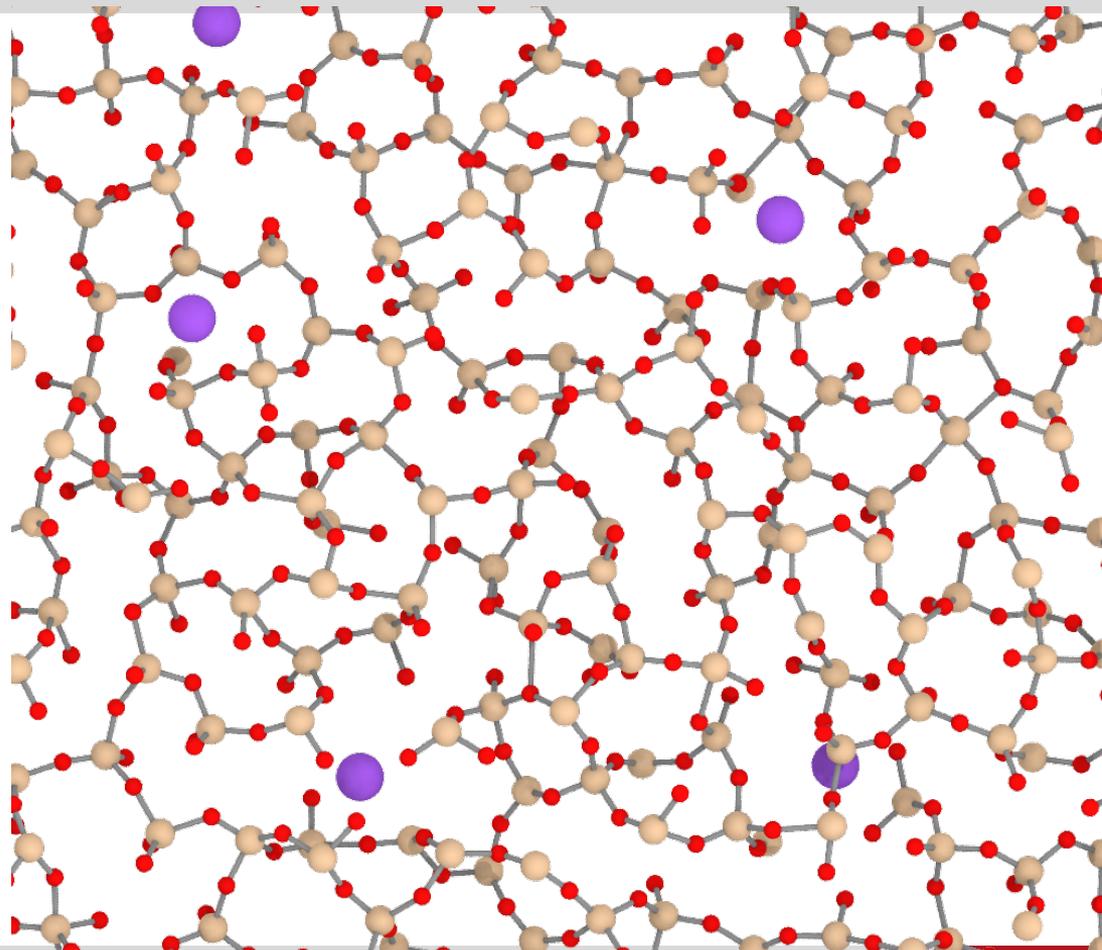
**Long, coûteux et nécessaire**

## 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



Potentiels:

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

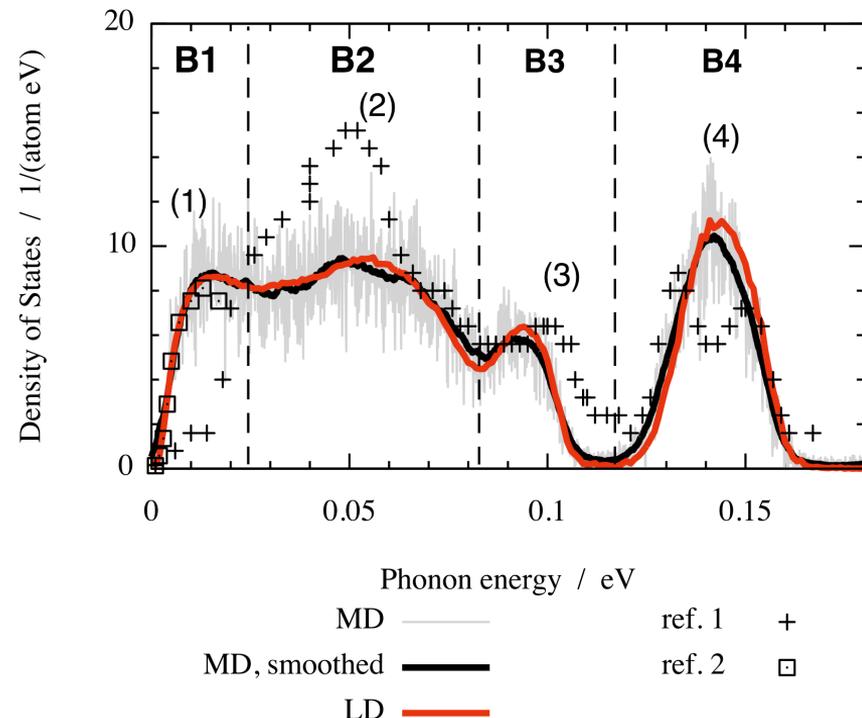
- Spectre DM très bruité
- Bon accord avec DR une fois lissé
- Assez bon accord avec expérience
- Pic à 0,05 eV sous-estimé
- Pas de doublet dans la bande B4

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

Références:

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

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

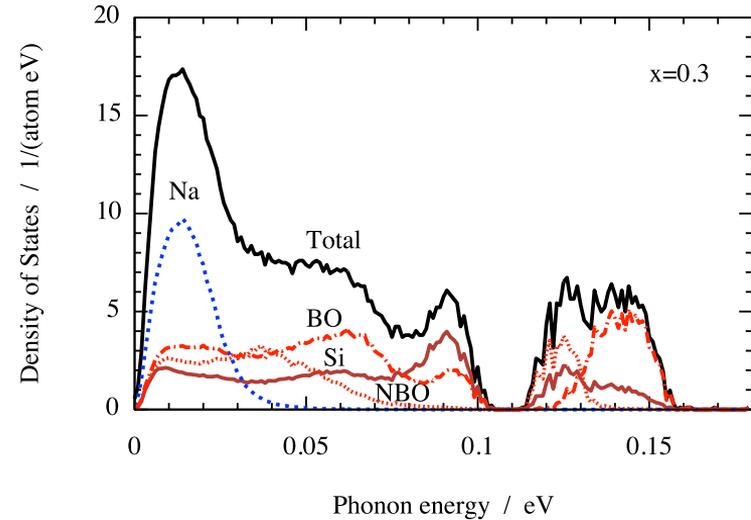
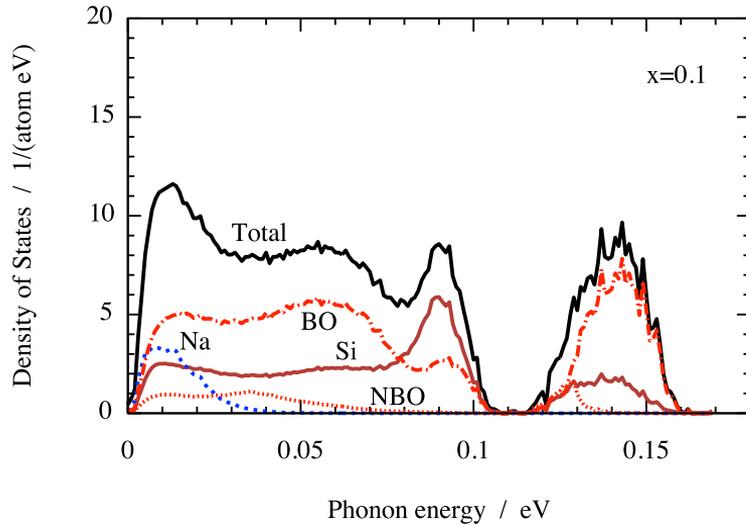


Fossati *et al.*, bientôt™

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

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

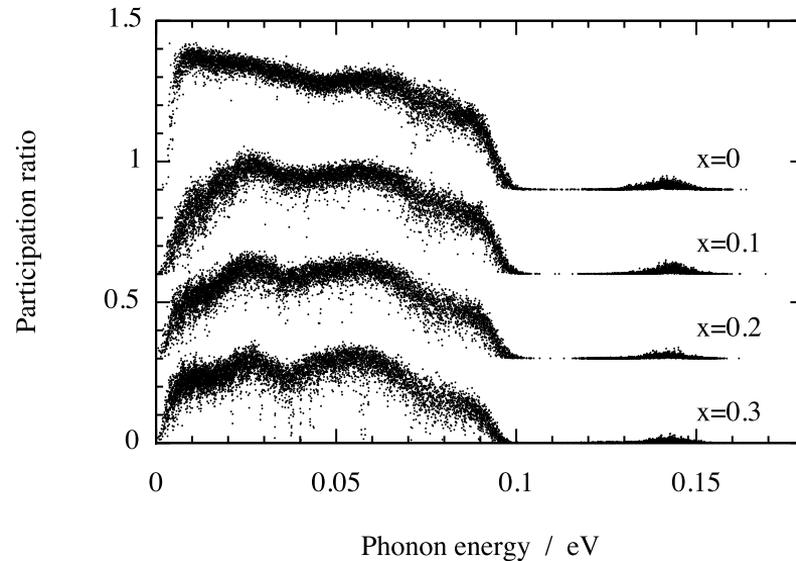
- Quantification du déplacement de chaque atome
- Comportements collectifs et individuels



## En fonction de la composition

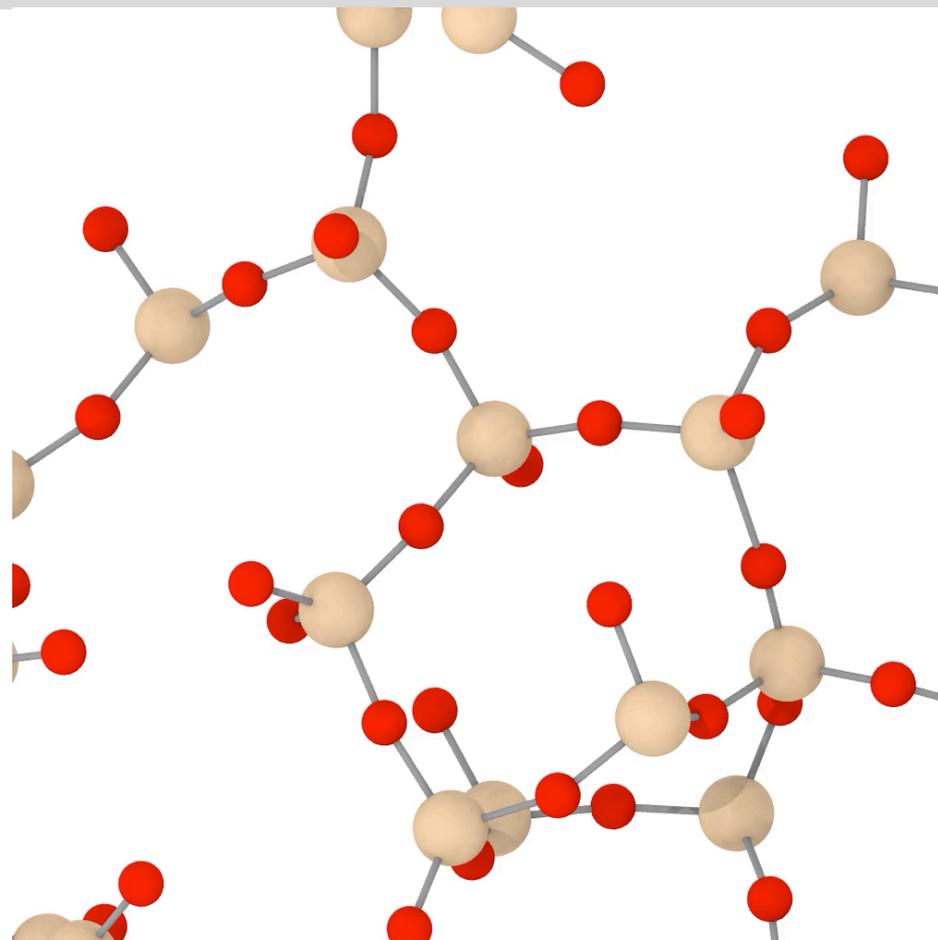
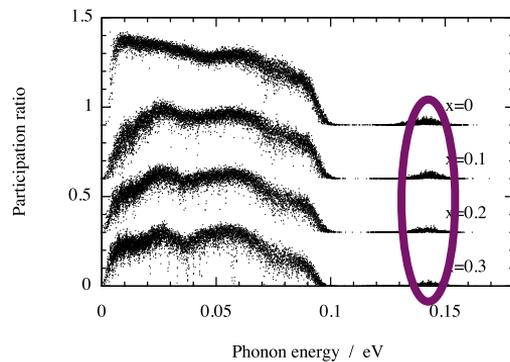
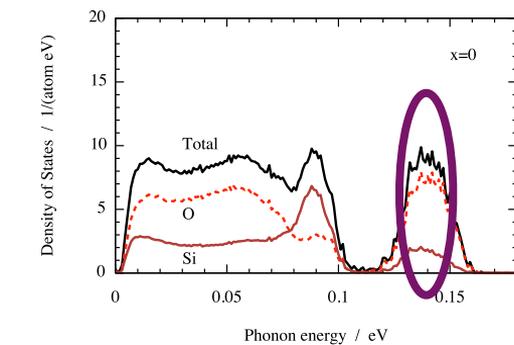
- Na renforce le pic à 0,015 eV
- Dédoublage du pic à 0,14 eV

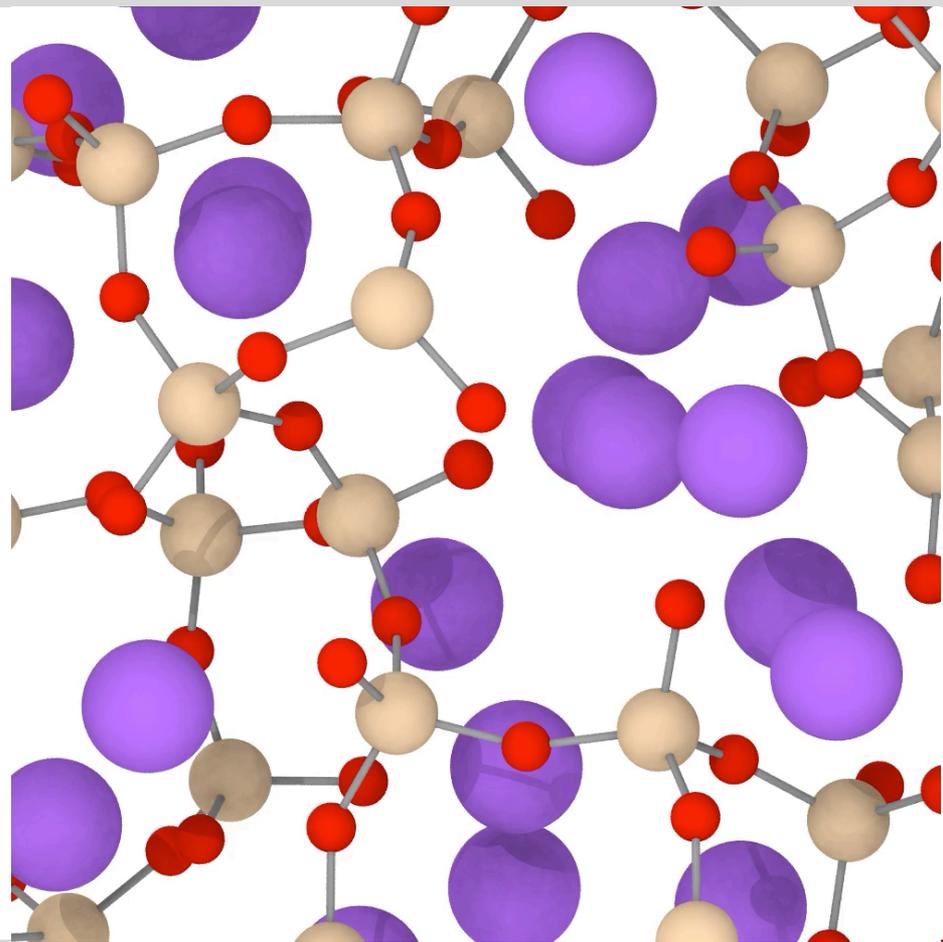
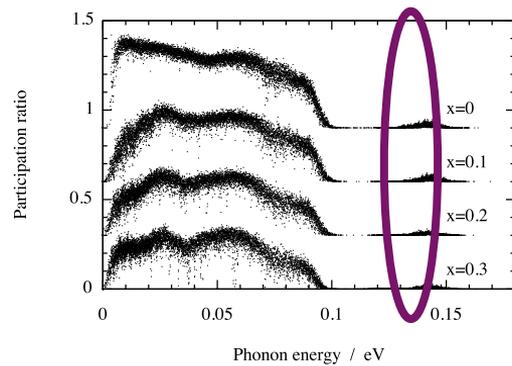
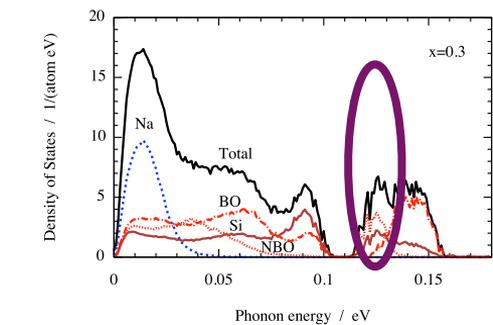
Nombre d'atomes  
participant à chaque mode

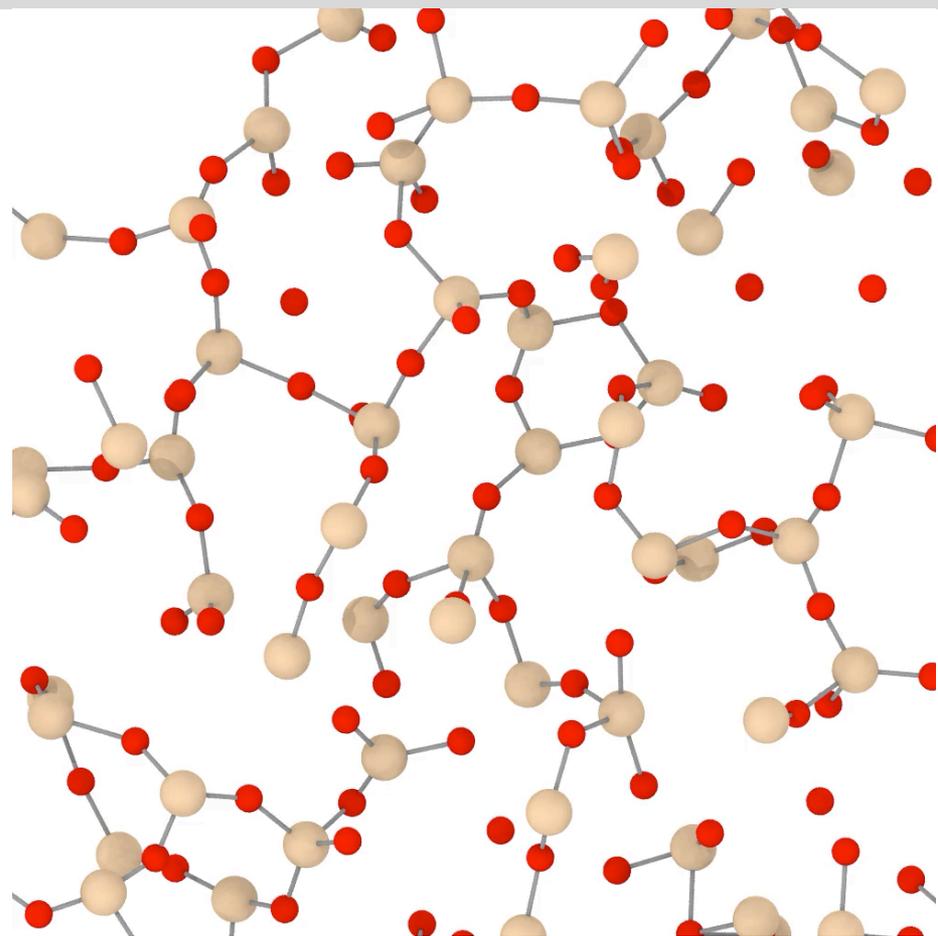
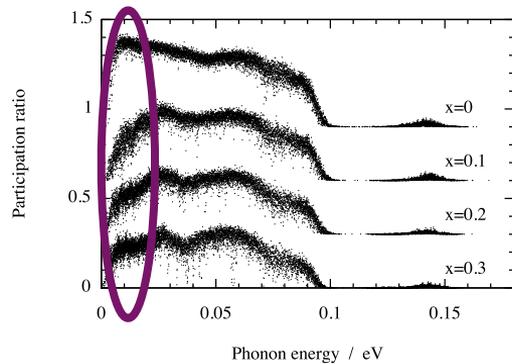
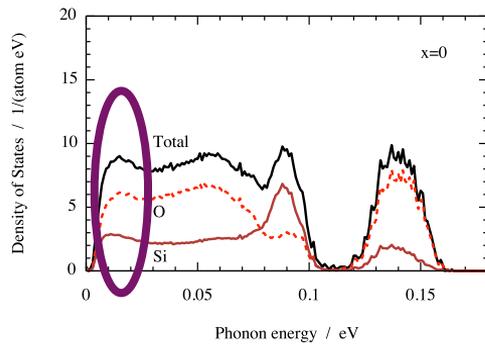


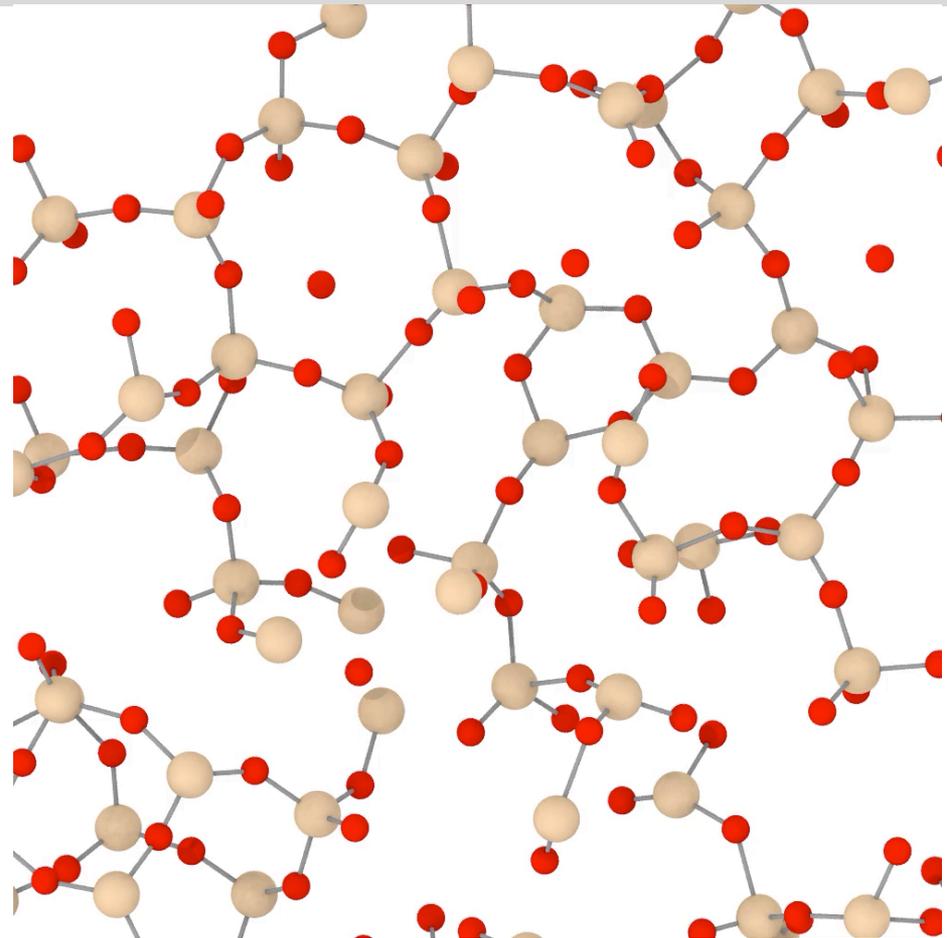
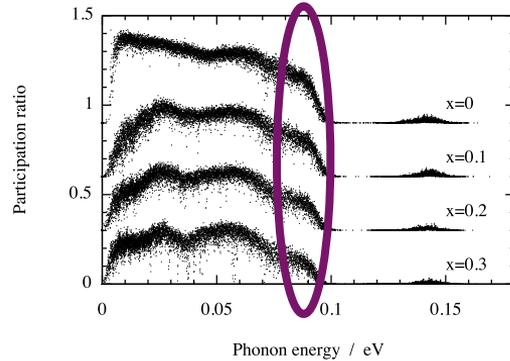
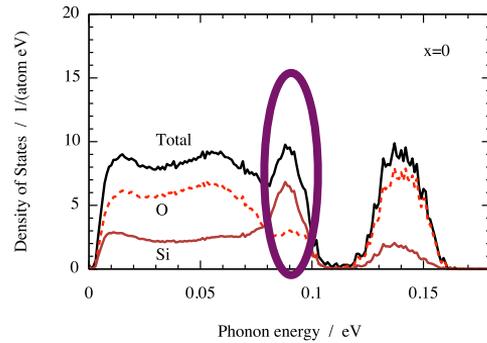
### En fonction de $x$

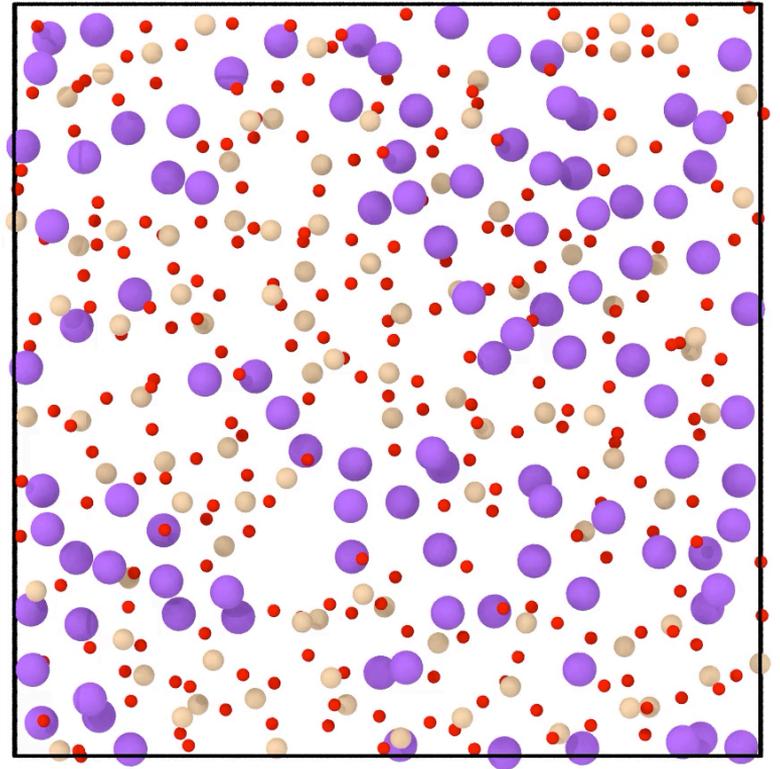
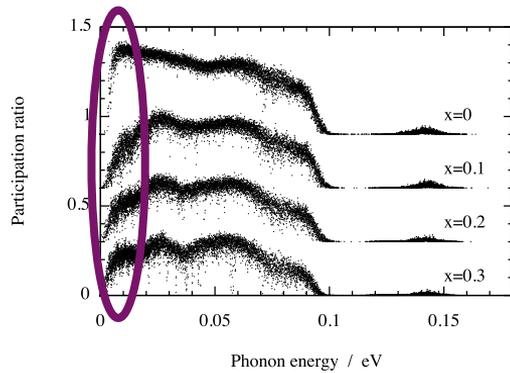
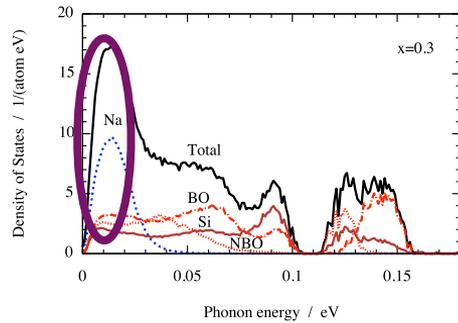
- Modes de basse énergie faiblement localisés pour  $x=0$
- Na augmente leur localisation
- Peu d'effet sur le reste du spectre

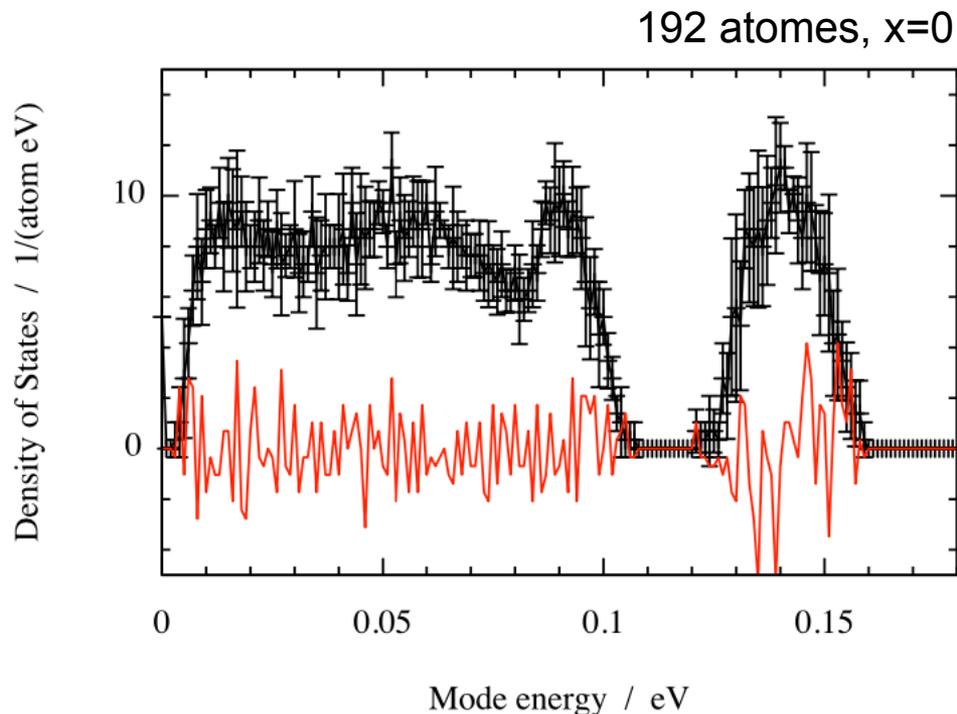






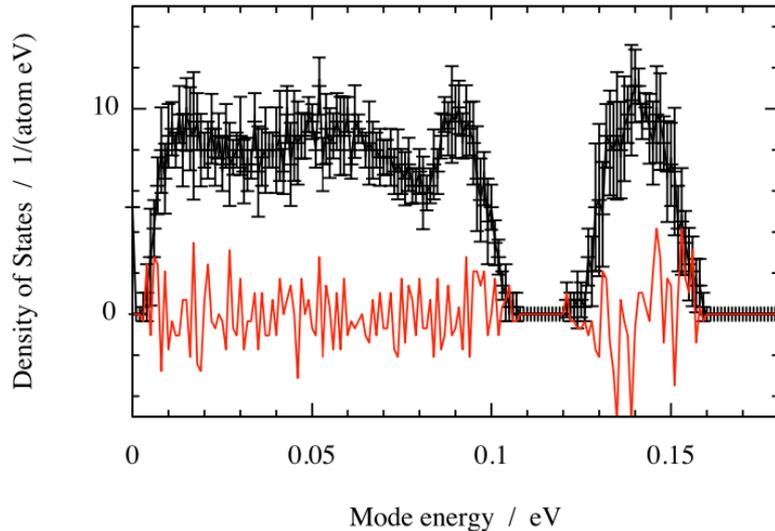


$x = 0,1$ 

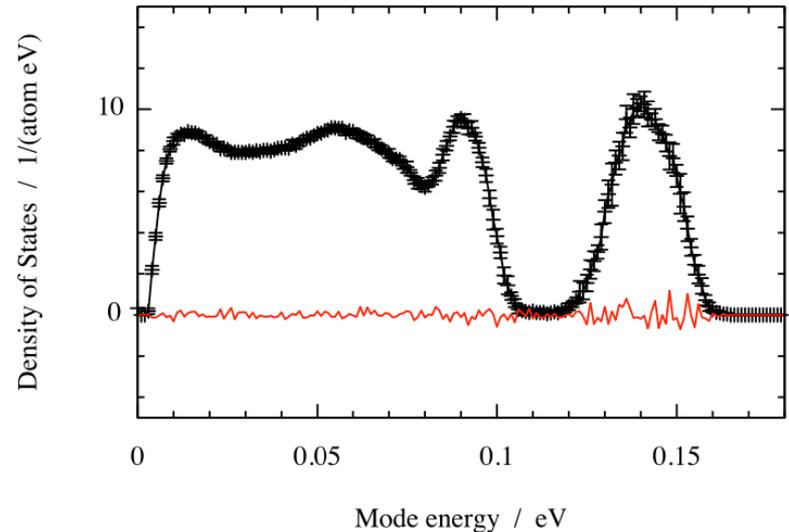


## Incertitude

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

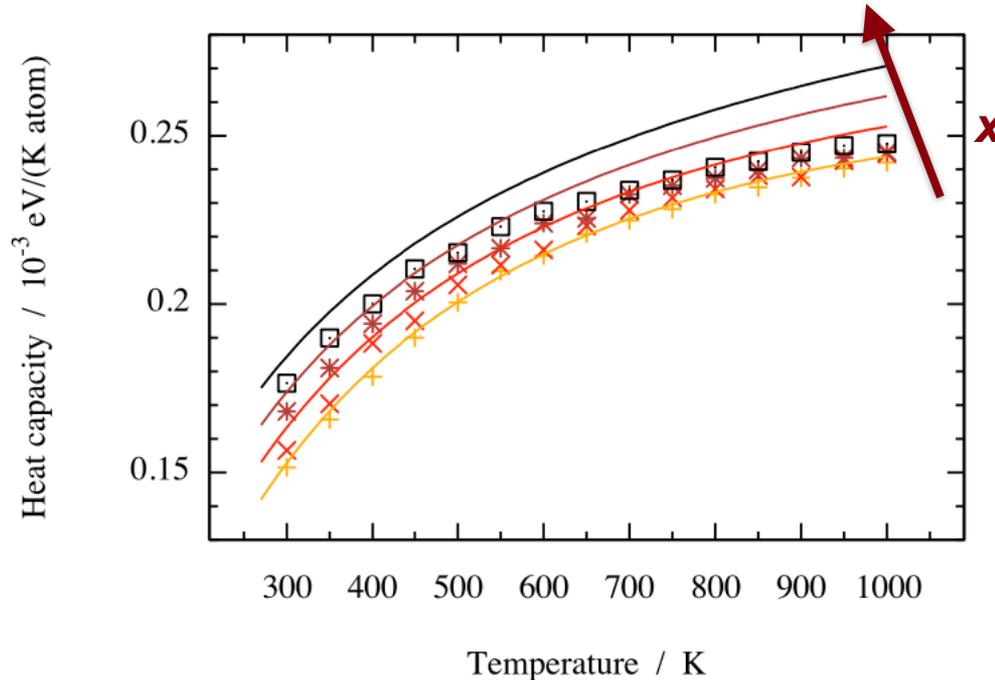
256 atomes,  $x=0$ 

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

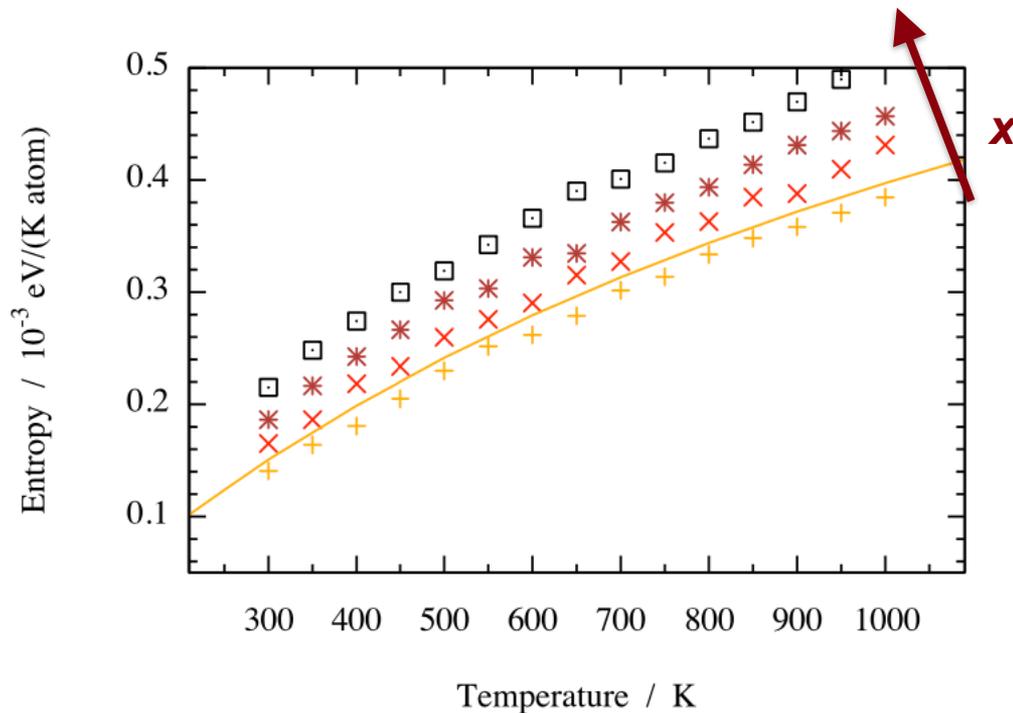


### Par rapport aux valeurs expérimentales

- 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:

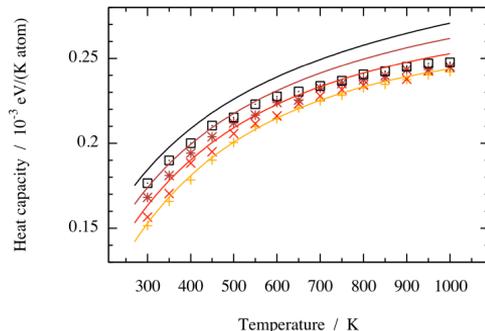
Richet *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985

## Potentiel

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

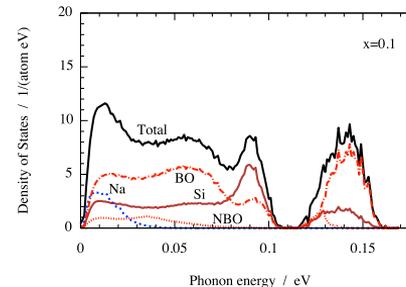
## Propriétés thermodynamiques

- Très bon accord pour  $\text{SiO}_2$
- 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](mailto:paul.fossati@cea.fr)