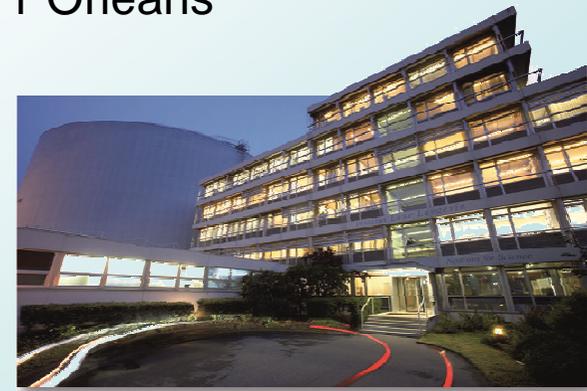




***Structure et dynamique de liquides vitrifiables.
Utilisation de la lévitation aérodynamique
sur les grands instruments.***

Louis HENNET

CNRS-CEMHTI, 45071 Orléans



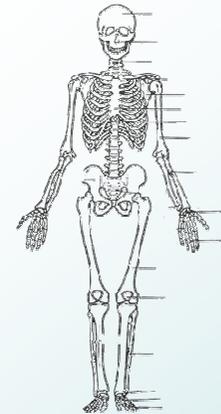
Plan



- I - Techniques de lévitation

- II - Structure

- ✓ Diffraction de rayons X
- ✓ Diffraction de neutrons
+ substitution isotopique



- III - Dynamique

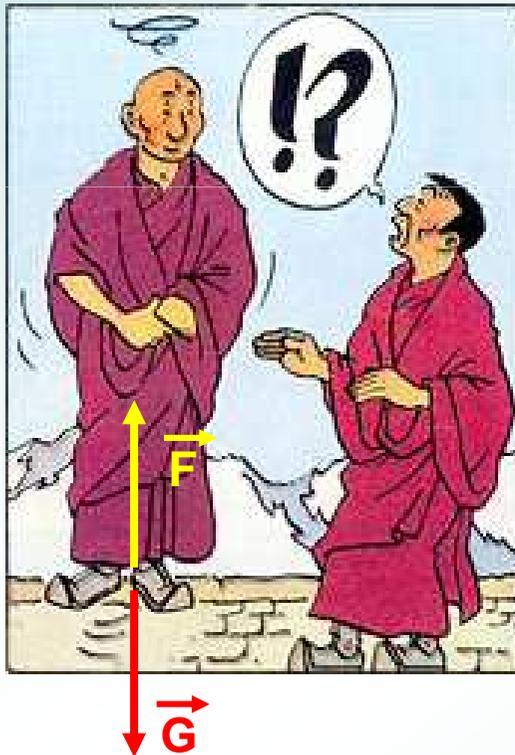
- ✓ Diffusion quasi-élastique des neutrons
- ✓ Diffusion inélastique des rayons X



Les techniques de lévitation

Intérêts

- Accès à de très hautes températures ($>3000^{\circ}\text{C}$)
- Maintien de la pureté de l'échantillon
- Accès facile à l'état surfondu
(plusieurs centaines de degrés en dessous de la température de fusion)
- Possibilité de tremper les échantillons (500-600 K/s)
- Avec les neutrons, fours=principale source de background



Différentes techniques de lévitation.

Principe commun :

générer une **force** pour contrebalancer la gravité.



- Champ électromagnétique
- Champ électrostatique
- Onde acoustique
- Flux de gaz \rightarrow lévitation sur film de gaz
 \searrow lévitation aérodynamique

Possibilité de combiner les forces

Lévitation électromagnétique

Bobine → Champ magnétique RF (~150kHz)

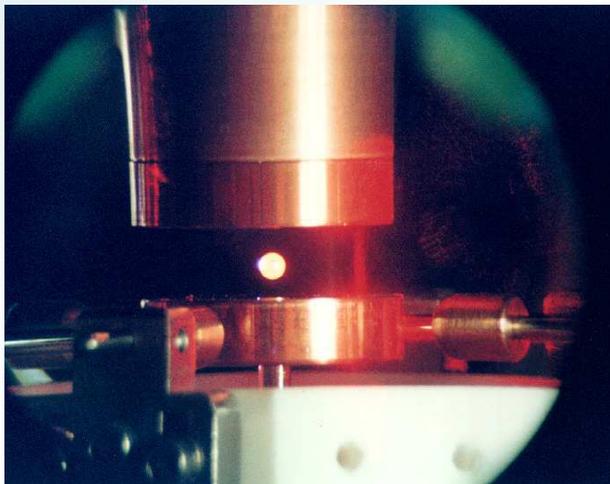
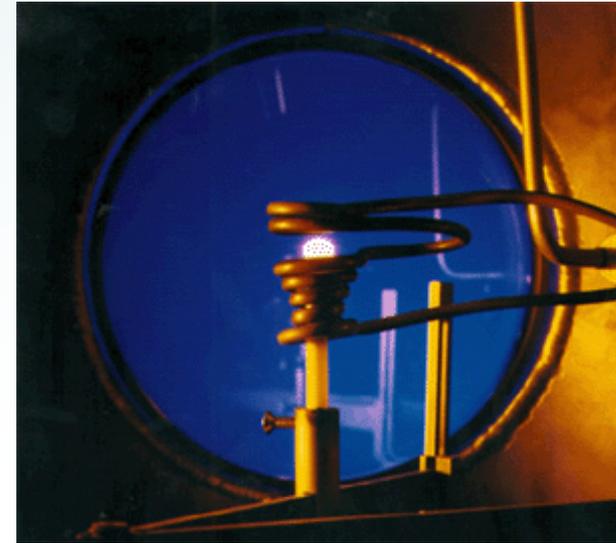
→ Courants de Foucault induits
dans l'échantillon

→ **Chauffage par induction**

Interaction courants de Foucault / champ magnétique

→ **Lévitation**

Echantillons : **conducteurs électriques**



Lévitation électrostatique

Echantillon chargé avec une lampe UV
Placé dans le champ électrostatique

Chauffage par lasers

Montage complexe

Echantillons : **tout matériau qui peut être chargé électriquement**

Lévitacation acoustique

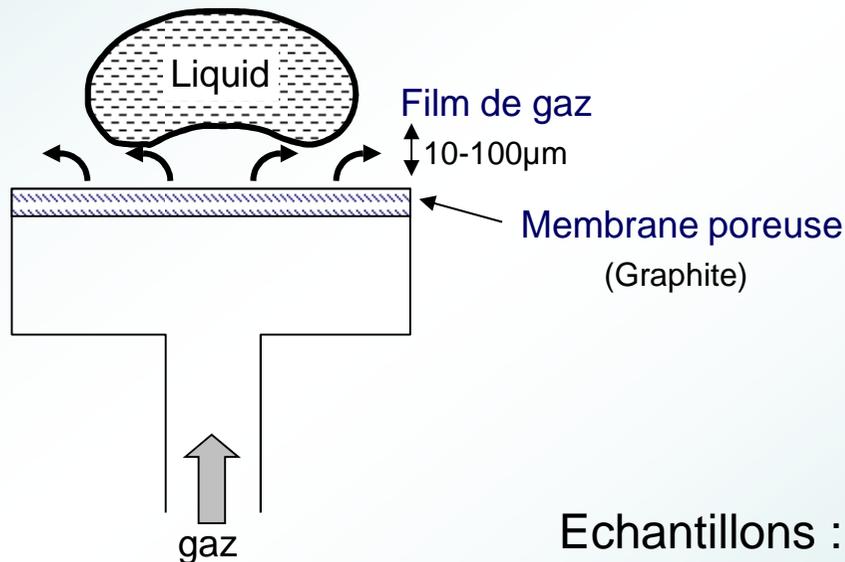
Son généré par un transducteur
réfléchi sur un réflecteur métallique courbe
→ interférences
gradient de pression

Positionnement d'un échantillon à un nœud
Plusieurs nœuds peuvent être utilisés simultanément

Pour les mesures à hautes/basses températures :

- Soufflage de gaz chaud/froids
- Lasers
- Eléments radiatifs

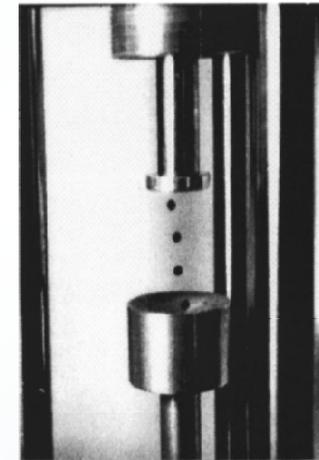
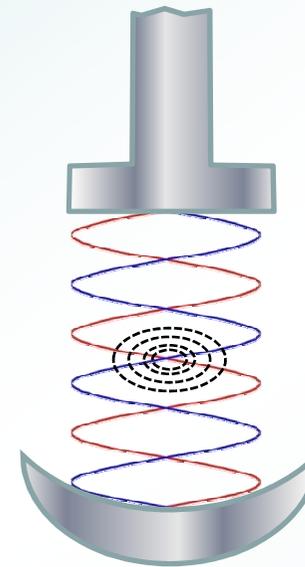
Echantillons : **liquides moléculaires**



Echantillons : **tout type de matériau**

Transducteur (source sonore)

(~qq 10kHz, 150dB)



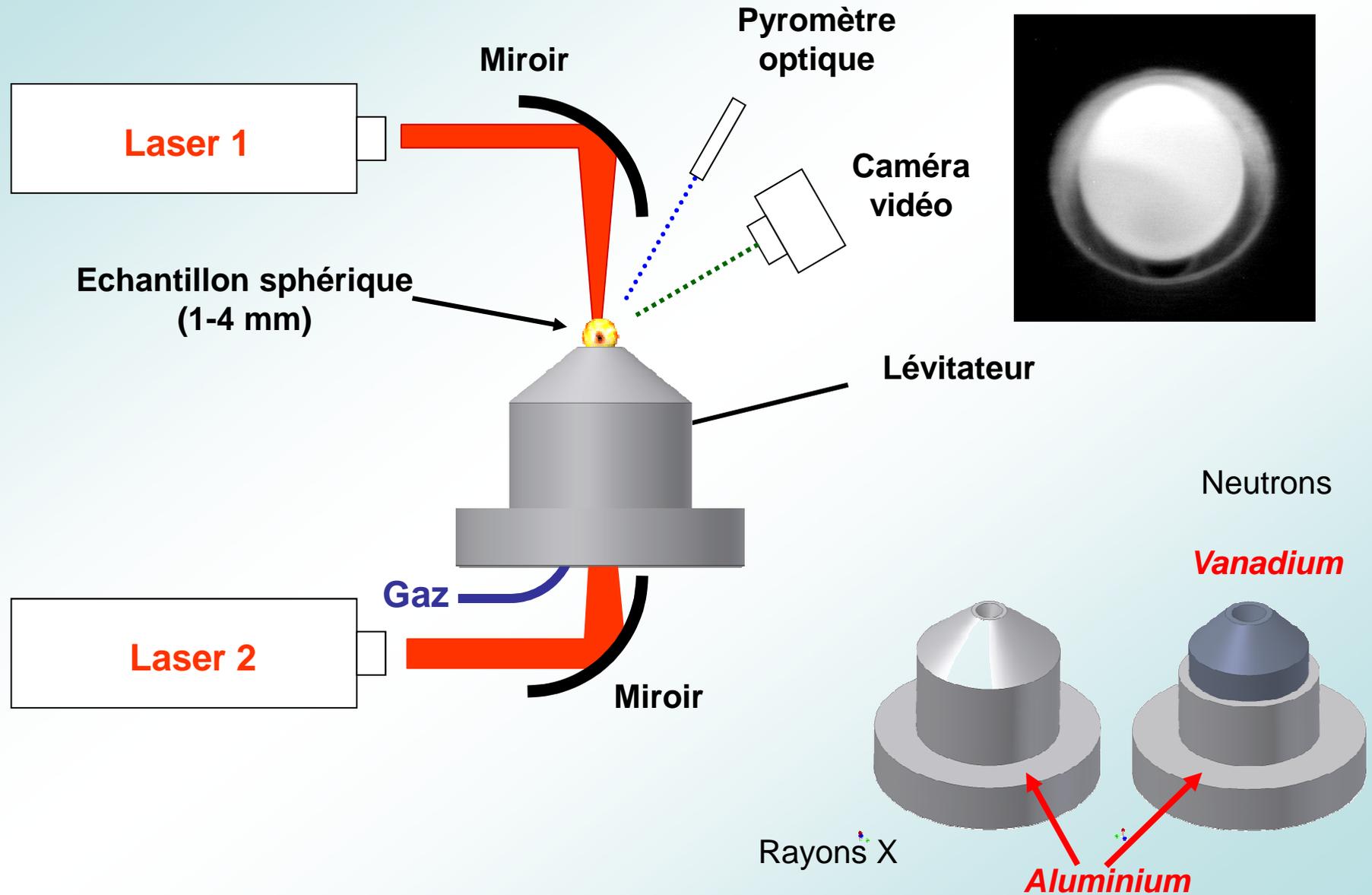
Réflecteur métallique courbe

Lévitacation sur film de gaz

Chauffage par induction

- Viscosité
- Tension de surface
- Densité

Lévitration aérodynamique / Chauffage par laser CO₂

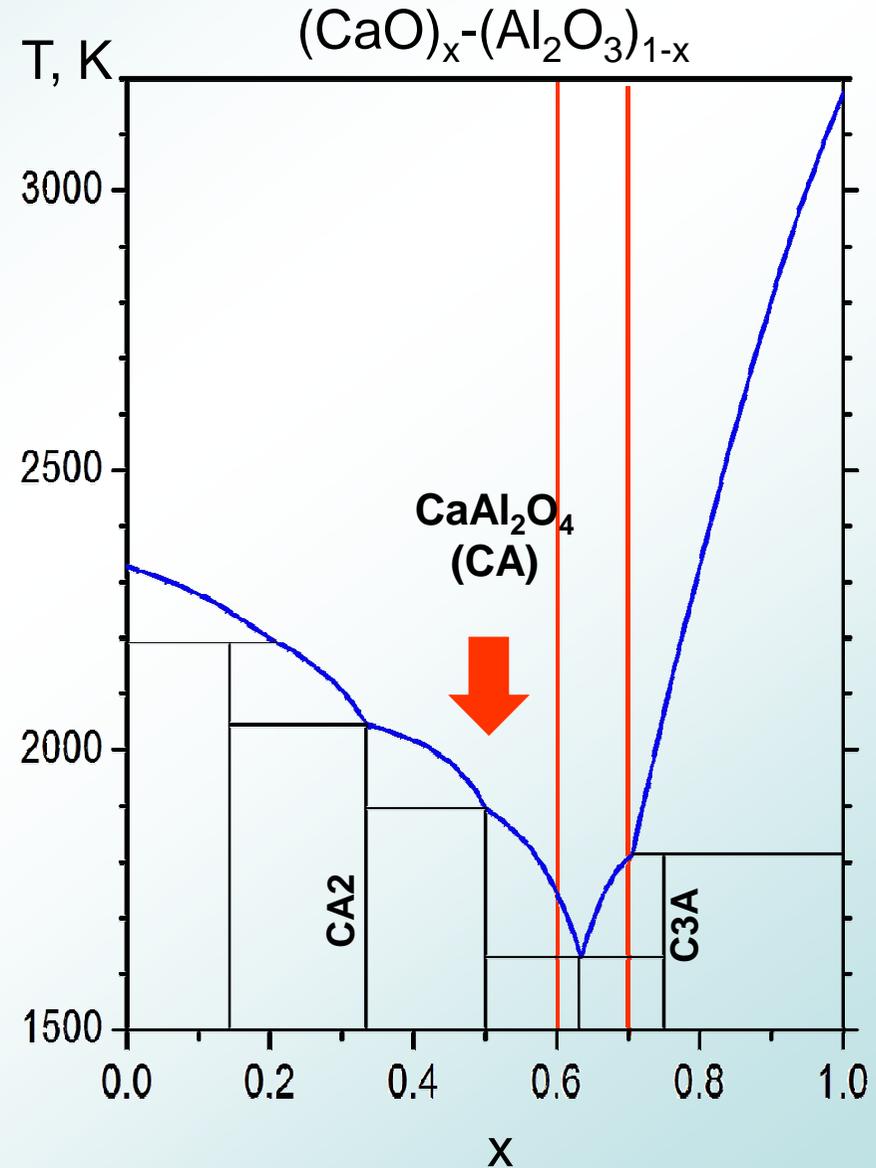


Applications : Structure et dynamique de CaAl_2O_4

En utilisant des fours classiques
Domaine vitrifiable étroit
autour de $x = 0.65$

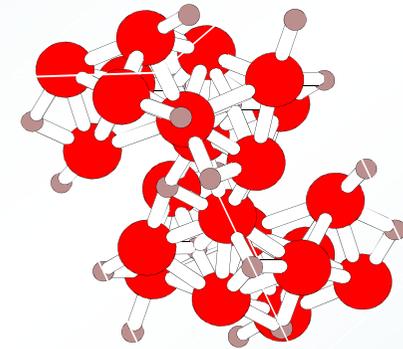
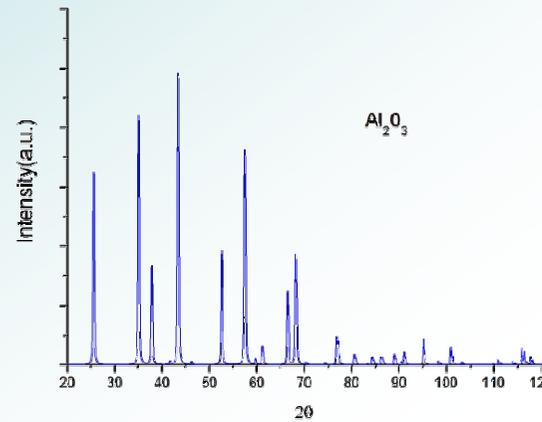
Avec les techniques de lévitation
Extension du domaine vitrifiable :
 $0.37 < x < 0.75$

CaAl_2O_4 (CA)
(T fusion ~ 1873 K)



Structure

Solide :



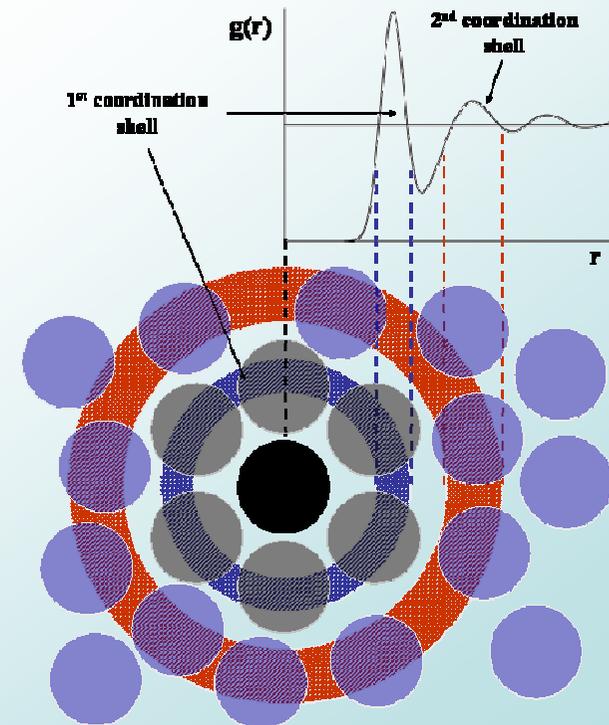
Liquide:

Les informations structurales se limitent à une description de l'arrangement moyen des atomes autour de chaque espèce atomique :

- ✓ Distances interatomiques
- ✓ coordinences

Ces informations sont contenues dans la fonction de corrélation de paires $g(r)$

$g(r)$ est la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre pris comme origine.

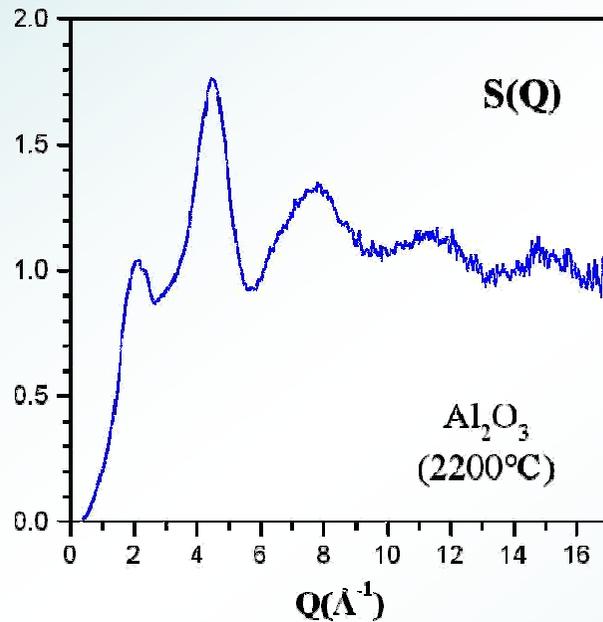
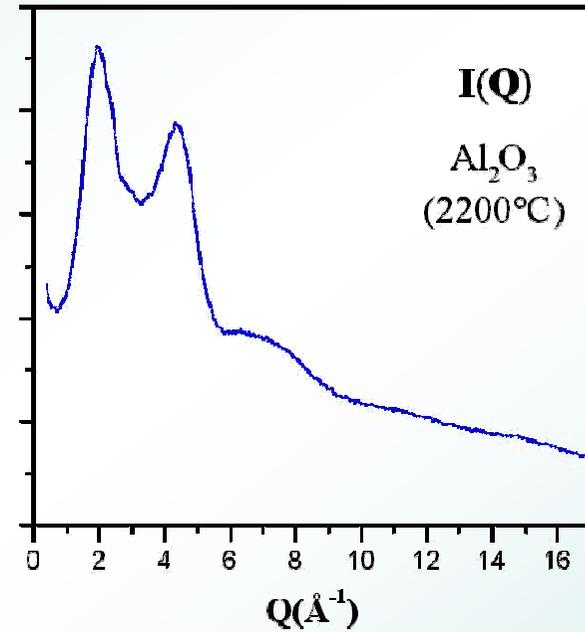


Diffraction des Rayons X (Neutrons)

Une mesure de diffraction donne : $I(Q)$

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$I(Q) = I_{air}(Q) + I_{coh}(Q) + I_{compt}(Q) + I_{mult}(Q)$$



Facteur de structure

$$S(Q) = \frac{\left(I_{coh}(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle \right)}{\langle f(Q) \rangle^2} + 1$$

$$\langle f(Q)^2 \rangle = \sum_i c_i |f_i|^2$$

$$\langle f(Q) \rangle^2 = \left| \sum_i c_i f_i \right|^2$$

$$f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + i f_i''(E)$$

Fonction de corrélation de paires

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \frac{\sin(Qr)}{r} dQ$$

Positions \longrightarrow Distances interatomiques

Fonction de distribution radiale :

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$$

$$C = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) dr \quad \text{Nombre d'atomes entre } r_1 \text{ et } r_2$$

On utilise plutôt la fonction de corrélation totale :

$$T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r) = RDF(r) / r$$

Aire des pics \longrightarrow Coordinences $C = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr$

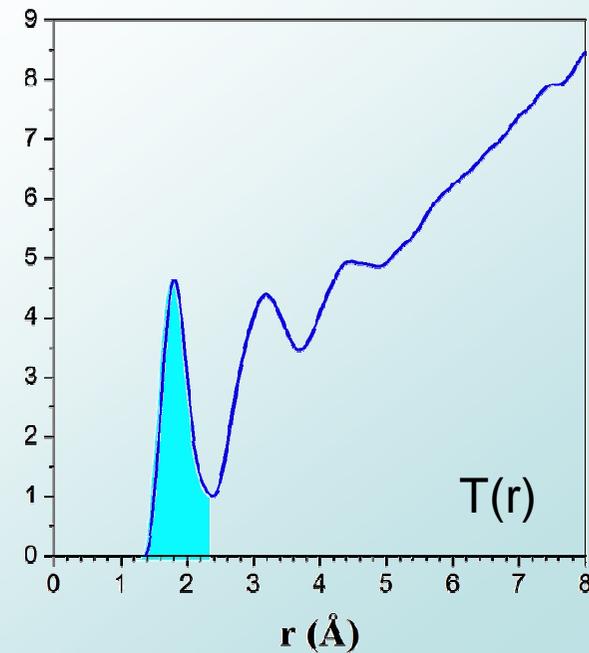
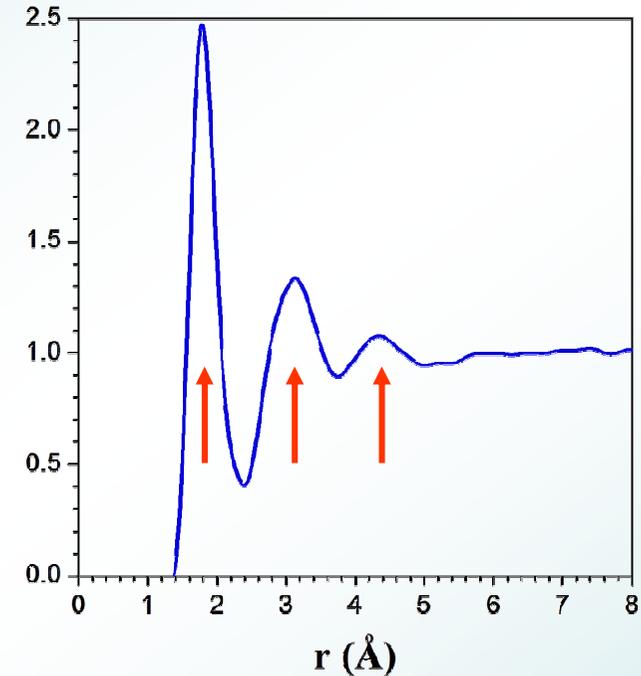
Pour les matériaux à plusieurs éléments :

$$S(Q) = \sum_i \sum_j W_{ij}(Q) S_{ij}(Q)$$

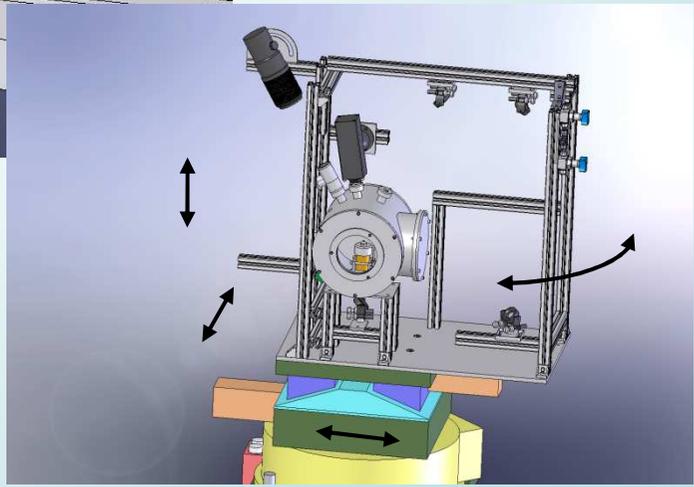
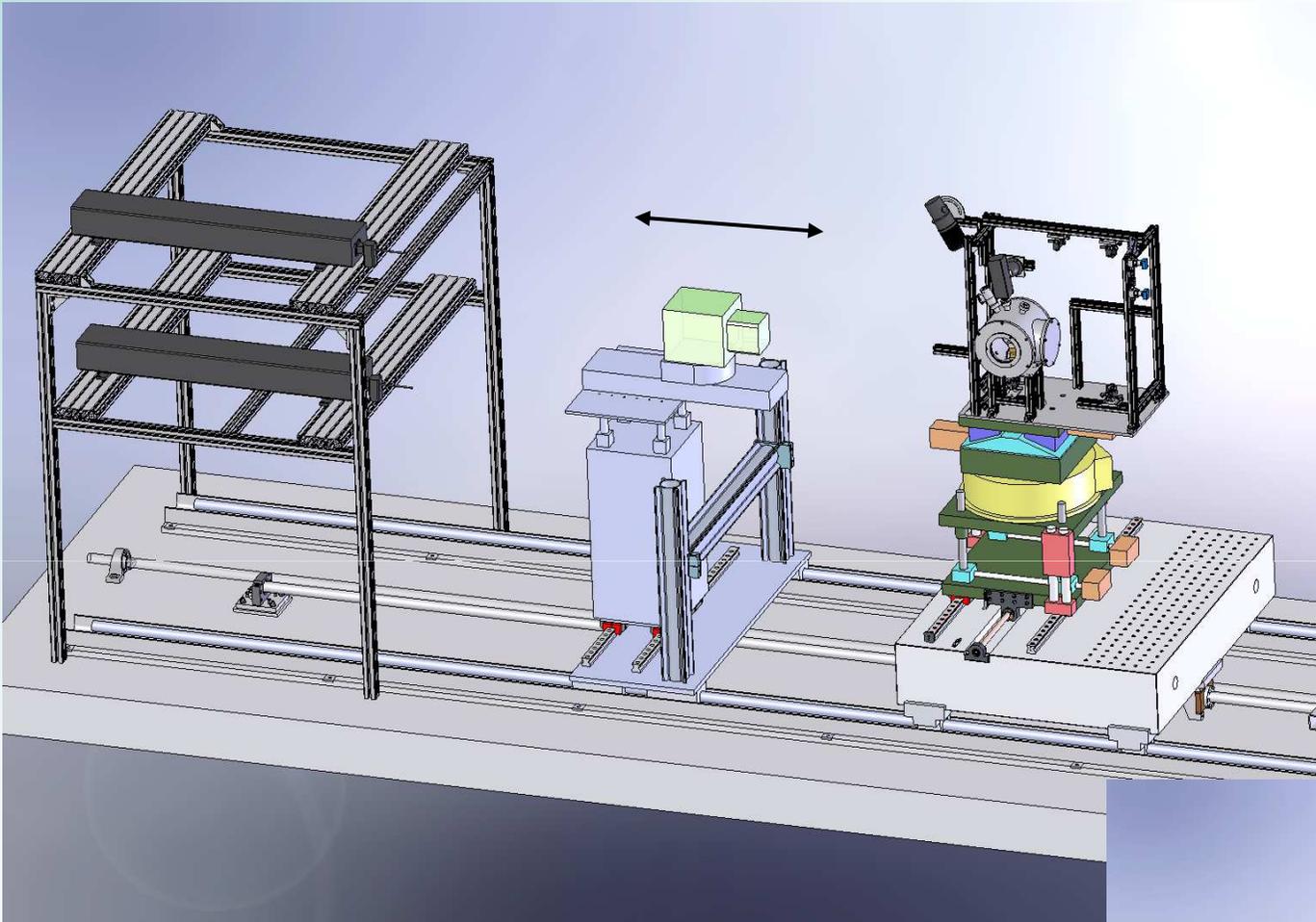
$$W_{ij}(Q) = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j^*(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2}$$

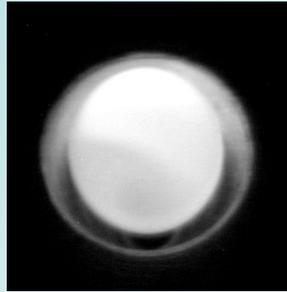
$$g(r) = \sum_i \sum_j W_{ij}(0) g_{ij}(r)$$

$i, j = \text{atomes}$



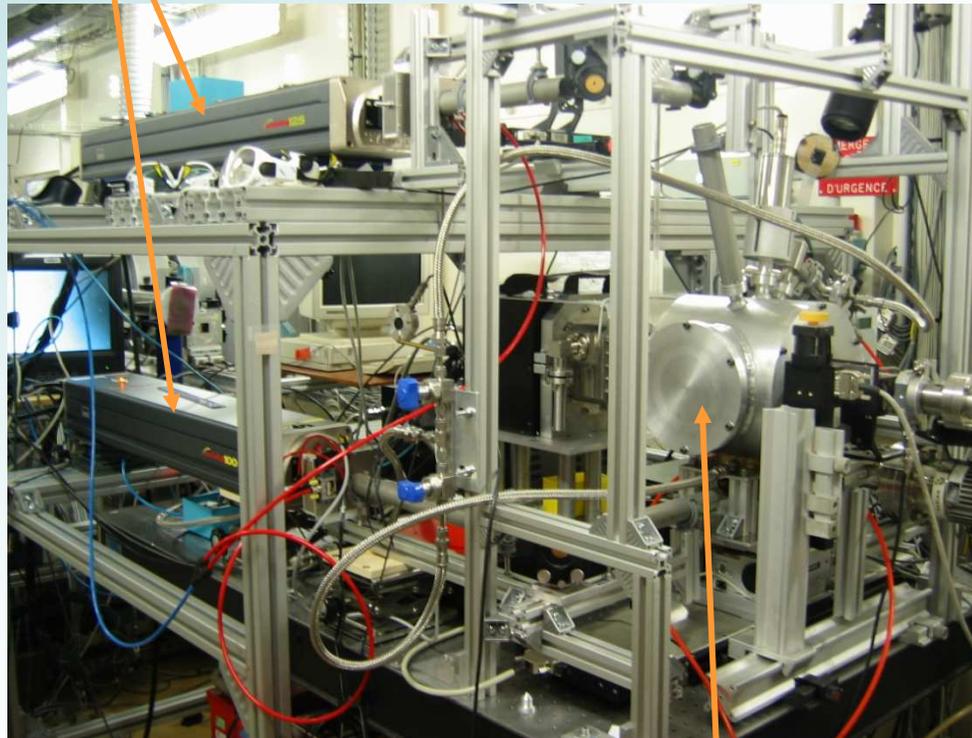
Montage sur la ligne ID11 de l'ESRF



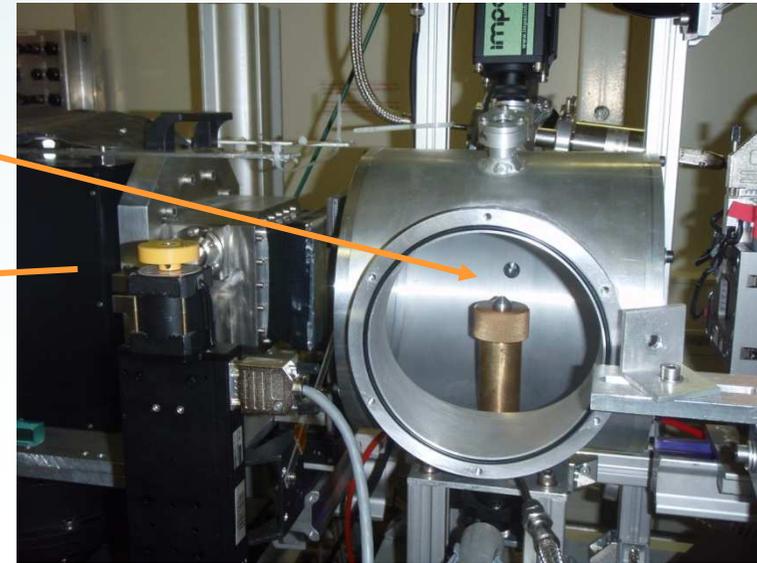


Echantillon

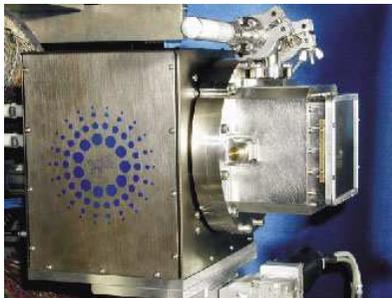
Lasers



FRELON* Detector



Chambre de Lévitiation



2 configurations

Diffraction classique

Full Frame Mode (FFM)

2 Distances : 150 & 400mm

Gamme en Q : $0.3-35 \text{ \AA}^{-1}$ (100keV)

Temps de comptage ~ 1min

Diffraction rapide

Frame Transfer Mode (FTM)

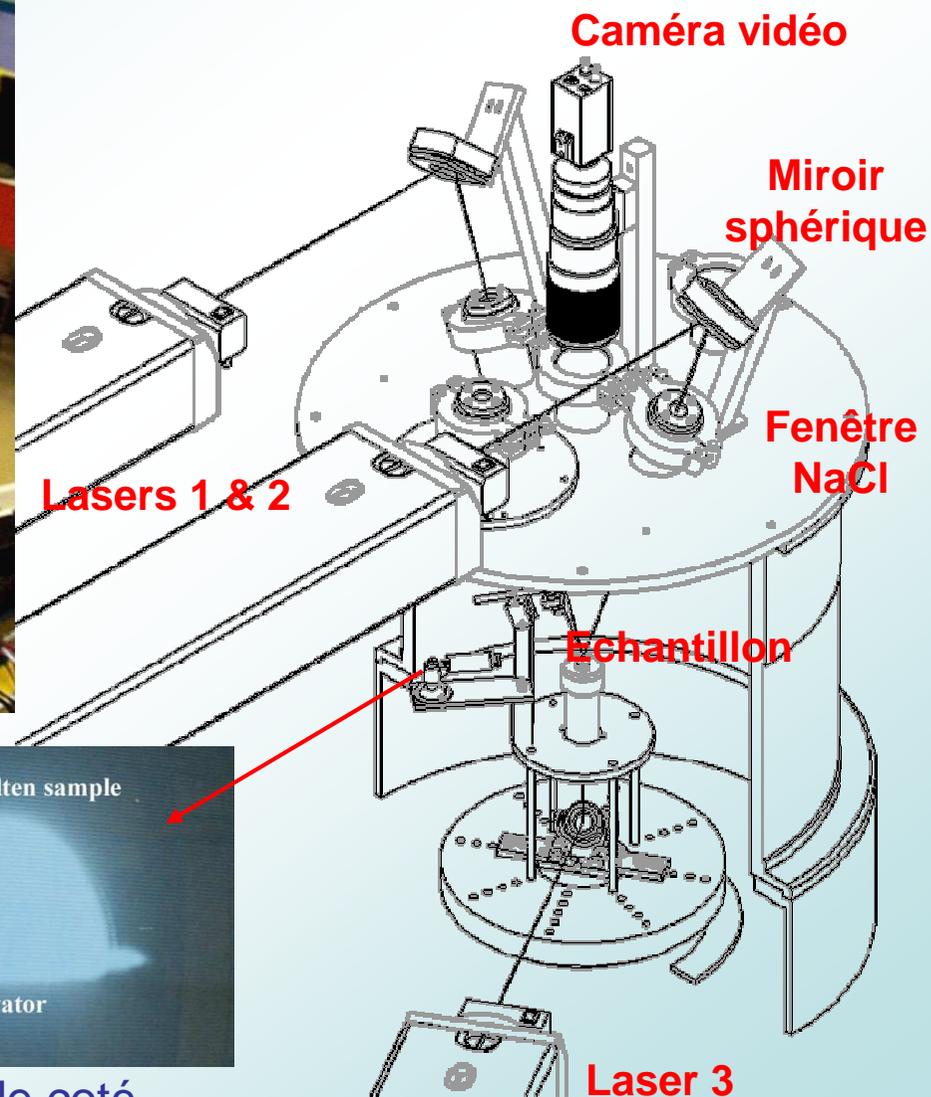
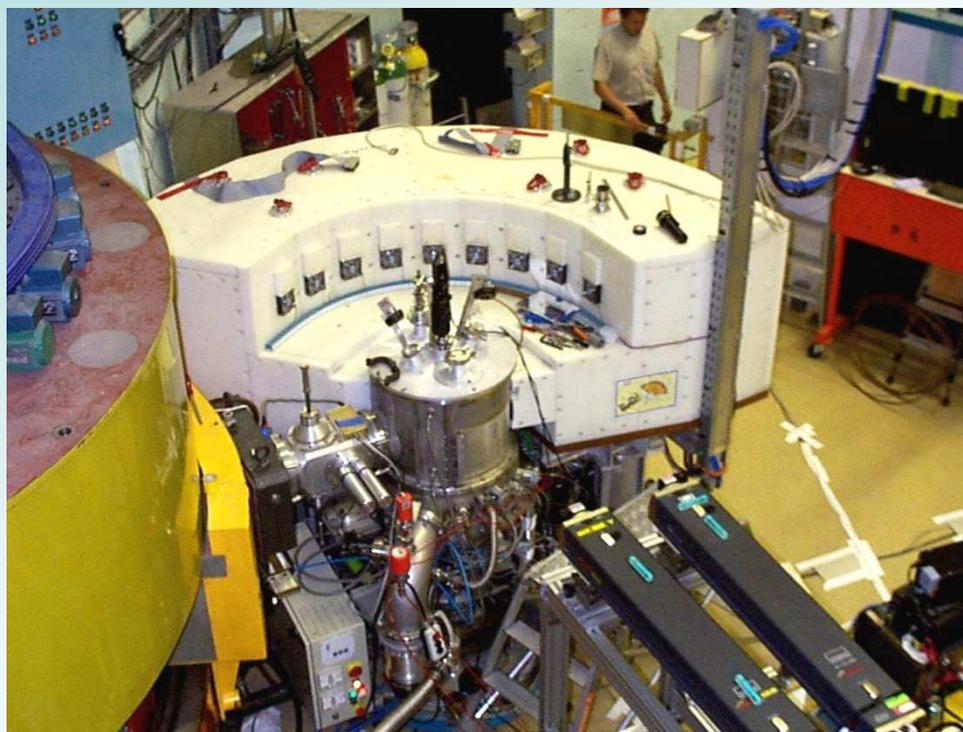
1 Distance : 200mm

Gamme en Q : $0.6-25 \text{ \AA}^{-1}$ (100keV)

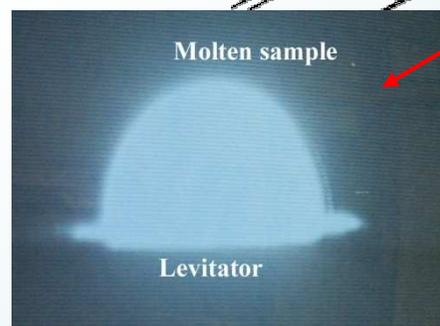
Temps de comptage ~ 30 ms

* FRELON (Fast REadout LOw Noise)

Diffractomètre D4C @ ILL

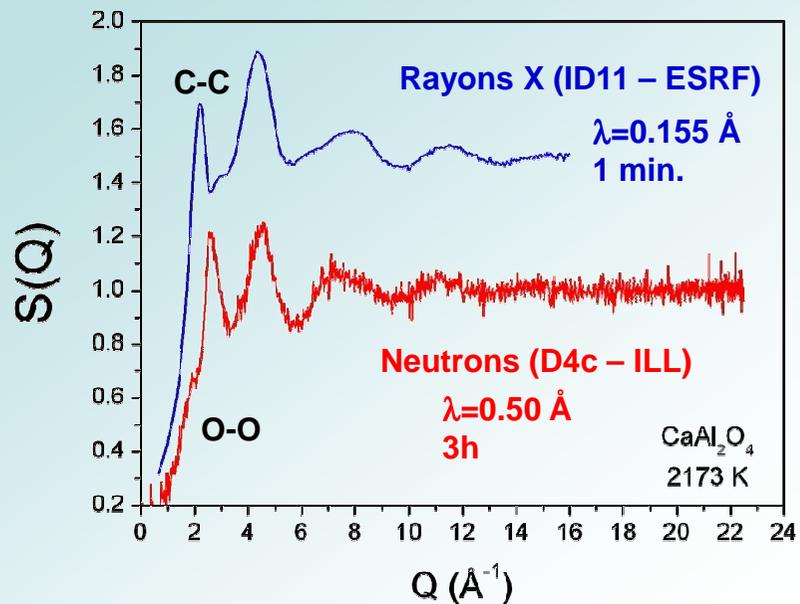


Temps de comptage
typique : 1 à 3 h

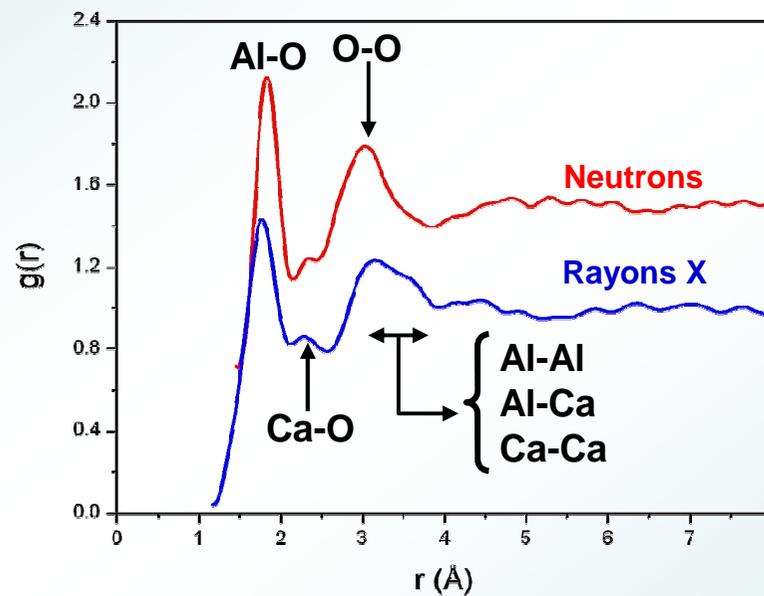


Vue de coté

Facteurs de structure



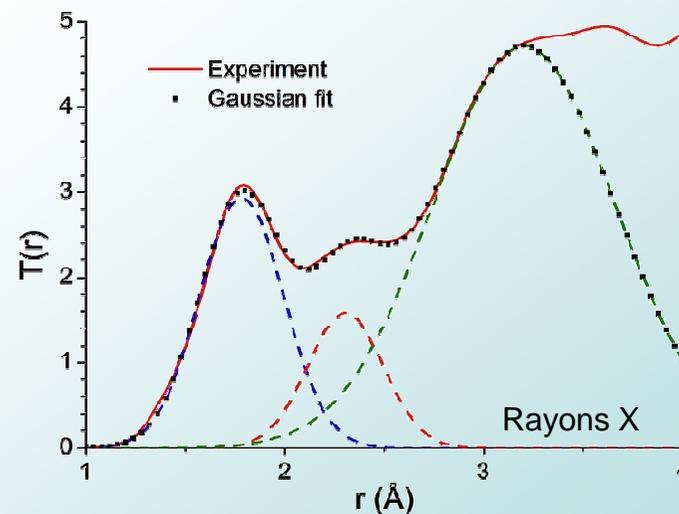
Fonction de distribution de paires



	Rayons X	Neutrons
Al-O	0.273	0.264
Ca-O	0.210	0.180
O-O	0.168	0.445
Al-Al	0.111	0.039
Ca-Al	0.172	0.054
Ca-Ca	0.066	0.018

Poids des partiels

	$r_{\text{Al-O}}$	$C_{\text{Al-O}}$	$r_{\text{Ca-O}}$	$C_{\text{Ca-O}}$
X-rays	1.81 Å	4.5	2.32 Å	4.5-5.5
Neutrons	1.78 Å	4.3	2.30 Å	3.9-5.3

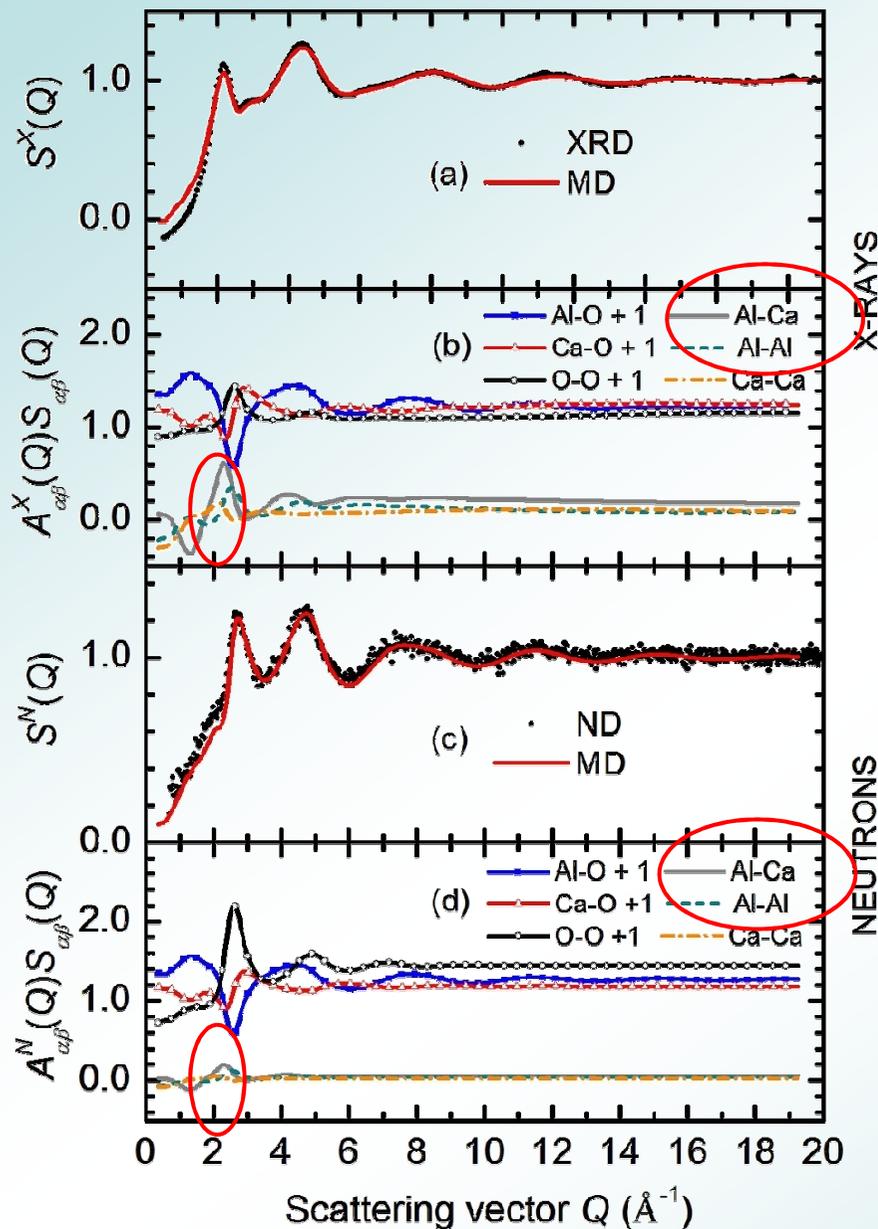


Simulations de dynamique moléculaire

Sandro JAHN

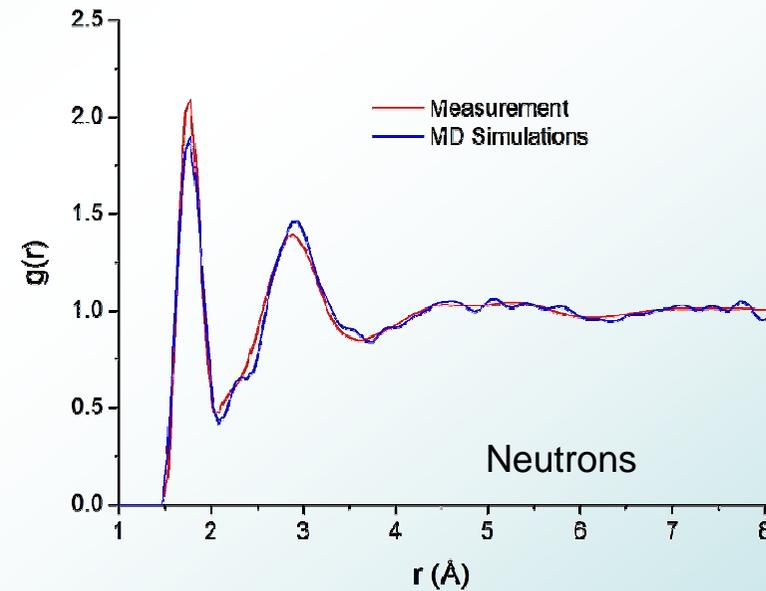


Facteurs de structure



Même structure pour modéliser les résultats rayons X et neutrons

Premier pic de $S(Q)$ (corrélations CC)
Majoritairement généré par les paires Al-Ca



	Exp.	MD
r_{Al-O}	1.78 Å	1.75 Å
r_{Ca-O}	2.30 Å	2.29 Å
\bar{n}_{Al}^{-O}	4.30	4.13
\bar{n}_{Ca}^{-O}	3.90	6.20

Diffraction de neutrons avec substitution isotopique

Principe:

Fonction d'interférence totale : $F(Q) = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}c_{\beta}b_{\alpha}b_{\beta}S_{\alpha\beta}(Q) = \sum_{\alpha,\beta} w_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}(Q)$ $\alpha, \beta = Ca, Al, O$

Possible de changer $w_{\alpha\beta}$ en modifiant $b_{\alpha,\beta}$ par l'utilisation d'isotopes

Isotope	%	b_c (fm)
natCa	---	4.70
⁴⁰ Ca	96.941	4.80
⁴² Ca	0.657	3.36
⁴³ Ca	0.135	-1.56
⁴⁴ Ca	2.086	1.42
⁴⁶ Ca	0.004	3.60
⁴⁸ Ca	0.187	0.39

Longueurs de diffusion
cohérente

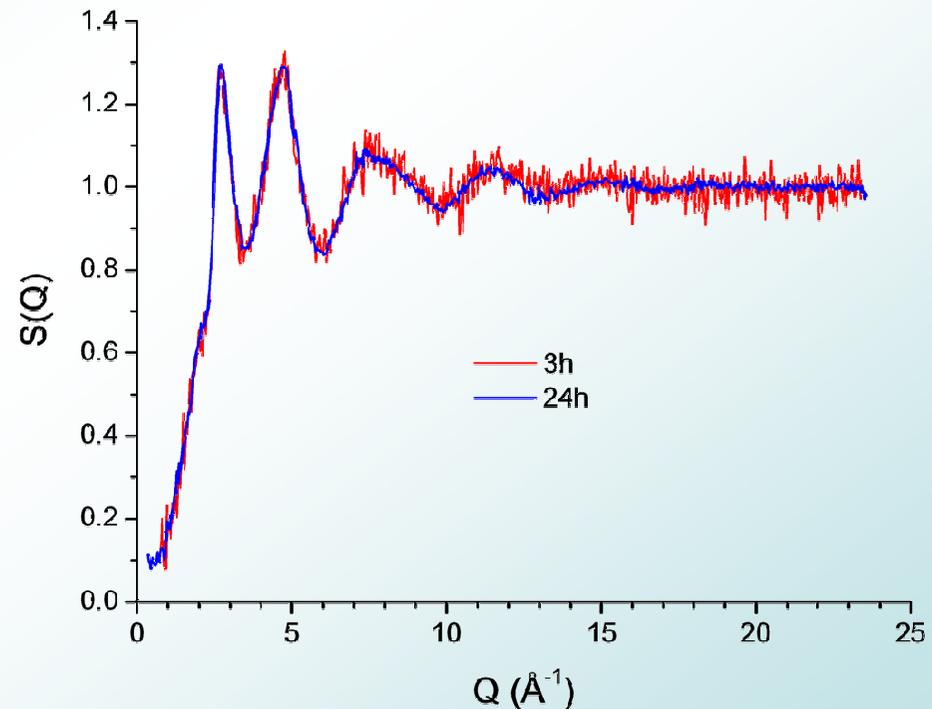
Utilisation de natCa et ⁴⁴Ca

(Contraste en $b = 3.28$ fm)

3 Echantillons :

- natCaAl₂O₄
- ⁴⁴CaAl₂O₄
- Mélange des 2 (50/50)

Temps de comptage : 24h



Traitement des données (espace réciproque) :

Les fonctions $S_{\alpha\beta}(Q)$ avec $\alpha, \beta \neq Ca$ ont des poids identiques et peuvent être éliminées en prenant la différence :

$$\begin{aligned} \Delta^{Ca}(Q) &= {}^{nat}F(Q) - {}^{44}F(Q) & \eta &= c_{Ca}^2 (b_{nat}^2 - b_{44}^2) \\ &= \eta [S_{CaCa}(Q) - 1] + \gamma_O b_O [S_{CaO}(Q) - 1] + \gamma_{Al} b_{Al} [S_{CaAl}(Q) - 1] & \gamma &= 2c_{Ca} (b_{nat} - b_{44}) \end{aligned}$$

On élimine les fonctions partielles $S_{CaO}(Q)$ and $S_{CaAl}(Q)$ en prenant la différence :

$$\begin{aligned} \Delta^x(Q) &= \frac{b_{nat} {}^{44}F(Q) - b_{44} {}^{nat}F(Q)}{b_{nat} - b_{44}} \\ &= c_{Al}^2 b_{Al}^2 [S_{AlAl}(Q) - 1] + c_O^2 b_O^2 [S_{OO}(Q) - 1] + 2c_{Al} c_O b_{Al} b_O [S_{AlO}(Q) - 1] + \eta [S_{CaCa}(Q) - 1] \end{aligned}$$

En inversant la matrice

$$\begin{bmatrix} {}^{nat}S(Q) \\ {}^{mix}S(Q) \\ {}^{44}S(Q) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{Ca}^2 b_{nat}^2 & 2c_{Ca} b_{nat} & 1 \\ c_{Ca}^2 b_{mix}^2 & 2c_{Ca} b_{mix} & 1 \\ c_{Ca}^2 b_{44}^2 & 2c_{Ca} b_{44} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_{CaCa}(Q) \\ \delta^{Ca}(Q) \\ \delta^x(Q) \end{bmatrix}$$

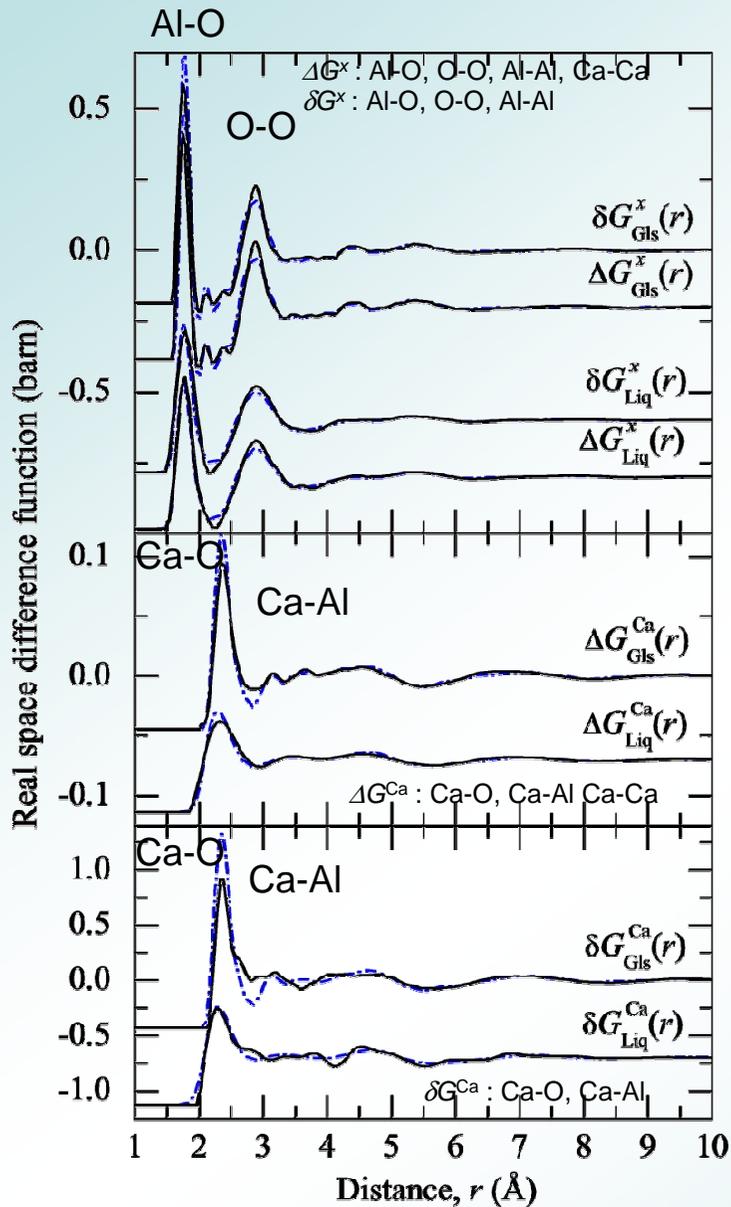
Il est possible d'extraire les 3 fonctions :

$$S_{CaCa}(Q)$$

$$\delta^{Ca}(Q) = c_{Al} b_{Al} [S_{CaAl}(Q) - 1] + c_O b_O [S_{CaO}(Q) - 1]$$

$$\delta^x(Q) = c_{Al}^2 b_{Al}^2 [S_{AlAl}(Q) - 1] + c_O^2 b_O^2 [S_{OO}(Q) - 1] + 2c_{Al} c_O b_{Al} b_O [S_{AlO}(Q) - 1]$$

Différences dans l'espace réel



Différences : $\delta G^x(Q), \Delta G^x(Q)$

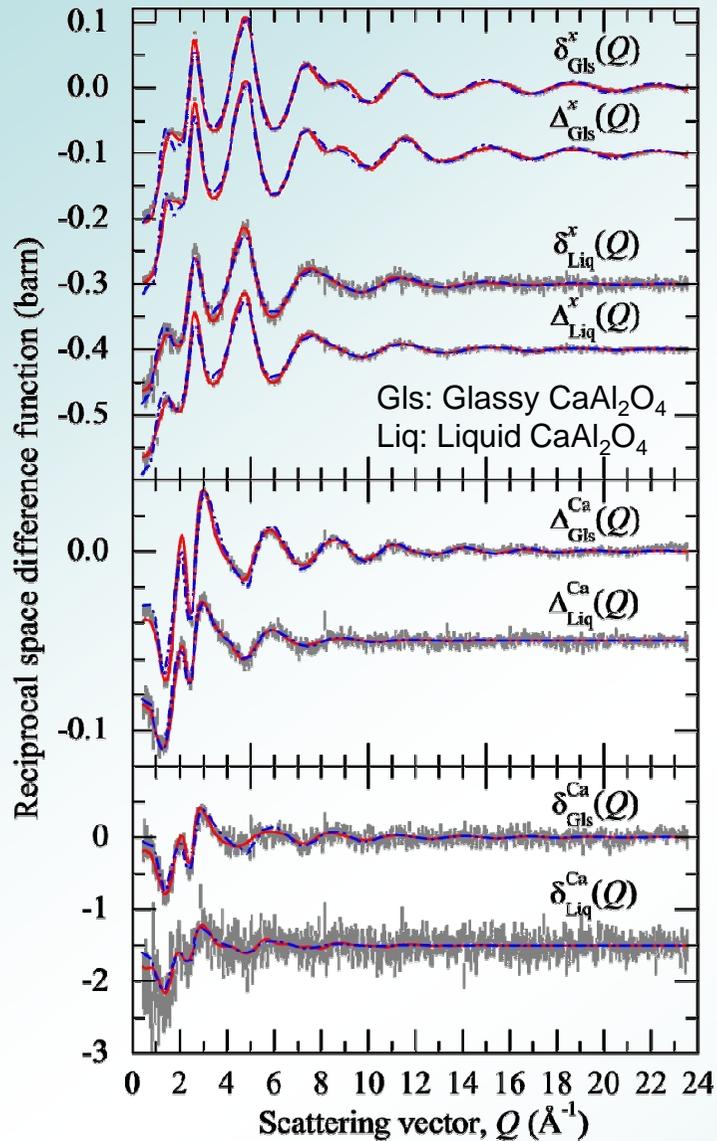
Faible influence de Ca-Ca ($W_{ca-ca}=0.018$ dans $^{nat}G(r)$)

	<u>Liquide</u>	<u>Verre</u>
1 ^{er} pic (Al-O)		
r_{Al-O}	1.77 Å	1.75 Å
\bar{n}_{Al}^O	4.2 ^{IV} Al+ ^V Al (20%) qq ^{VI} Al*	4.0 ^{IV} Al
2 ^{ème} pic (O-O)		
r_{O-O}		1.88 Å
$\angle Al-O-Al$	107.99°	109.81°

Différences : $\Delta G^{Ca}(Q), \delta G^{Ca}(Q)$

1 ^{er} pic (Ca-O)		
r_{Ca-O}	2.30 Å	2.37 Å
\bar{n}_{Ca}^O	6.0 (MD : 6.2)	6.5

Différences dans l'espace réciproque



Différences : $\delta^x(Q), \Delta^x(Q)$

Δ^x : Al-O, O-O, Al-Al, Ca-Ca

δ^x : Al-O, O-O, Al-Al

Différence : $\Delta^{\text{Ca}}(Q)$

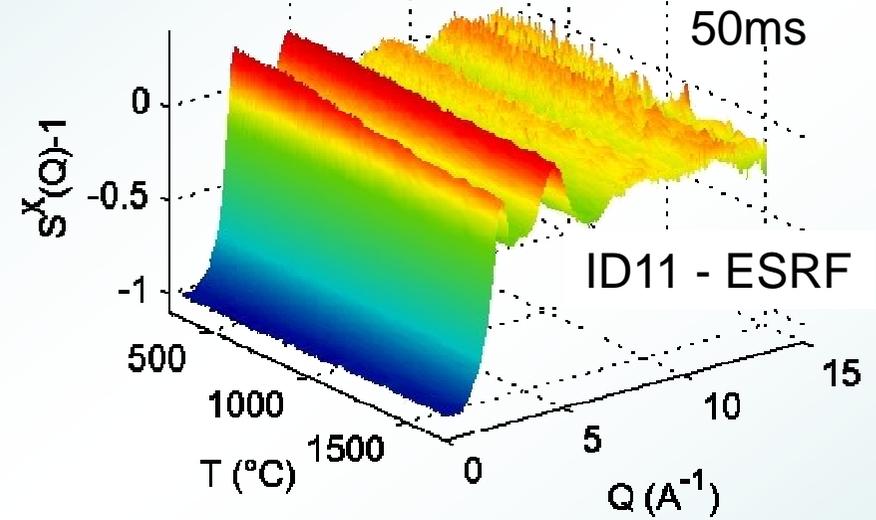
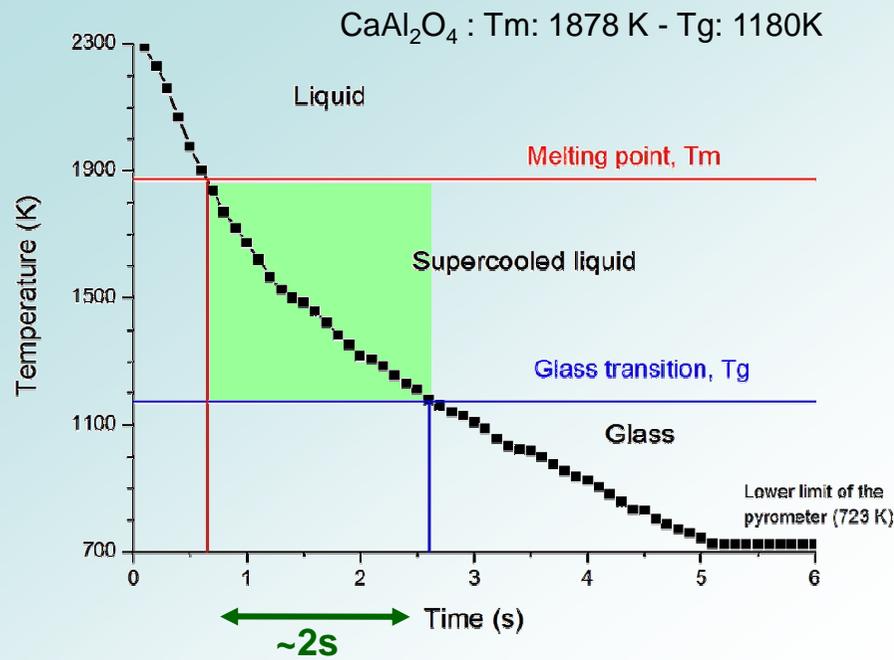
Δ^{Ca} : Ca-O, Ca-Al, Ca-Ca

Différence : $\delta^{\text{Ca}}(Q)$

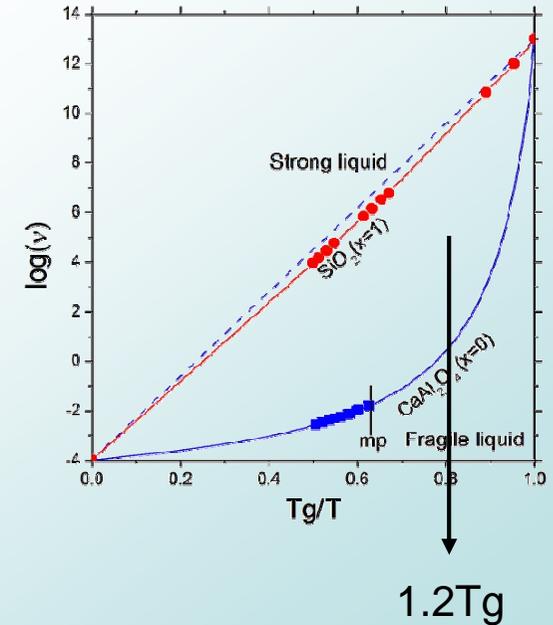
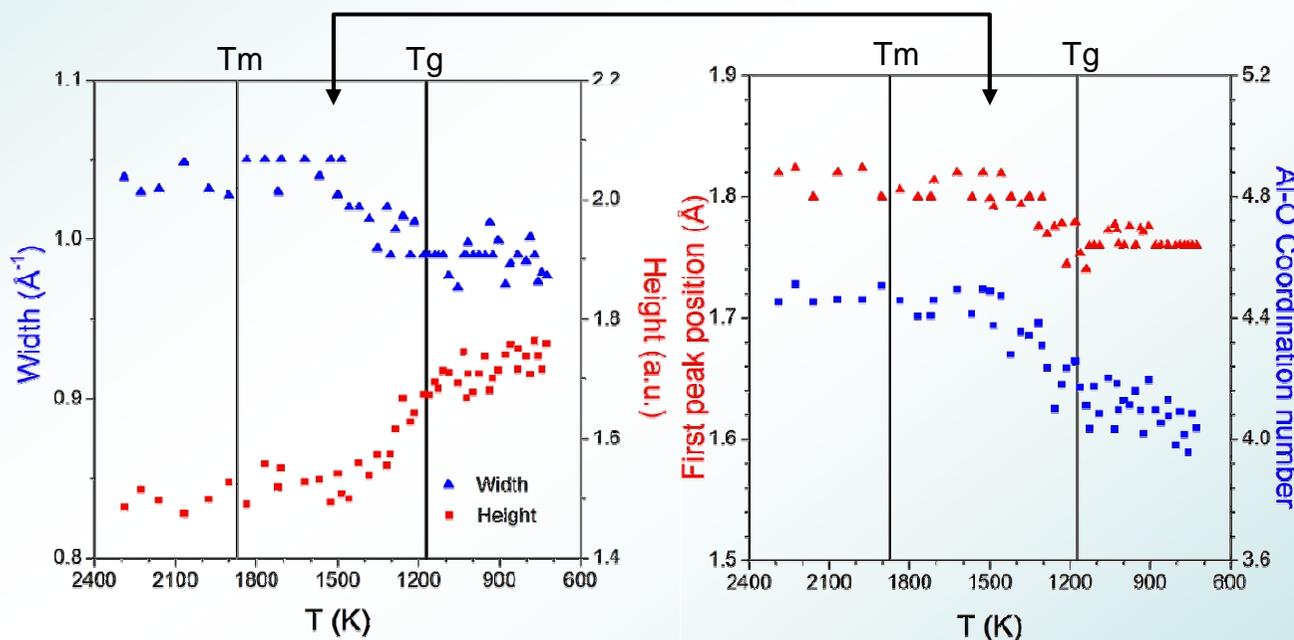
δ^{Ca} : Ca-O, Ca-Al

En rouge : FT inverses à partir des différences dans l'espace réel.

Etude de la transition vitreuse



1470 K (1.25T_g)



Dynamique

La plupart des propriétés dynamiques sont décrite par la fonction de distribution de paire temporelle (fonction de corrélation de Van Hove)

$$G(\mathbf{r}, t) = (1/N) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \rangle$$

$G(\mathbf{r}, t)$ est la probabilité de trouver un atome à la distance \mathbf{r} au temps t s'il y avait un atome à $\mathbf{r}=0$ au temps 0.

- Même atome : partie « Self »: $G_S(\mathbf{r}, t)$
- Atome différent : partie Distincte $G_D(\mathbf{r}, t)$

$$G(\mathbf{r}, t) = G_S(\mathbf{r}, t) + G_D(\mathbf{r}, t)$$

↕ TF

Fonction intermediaire de diffusion :

$$S(\mathbf{Q}, t) = (1/N) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)]\} \rangle$$

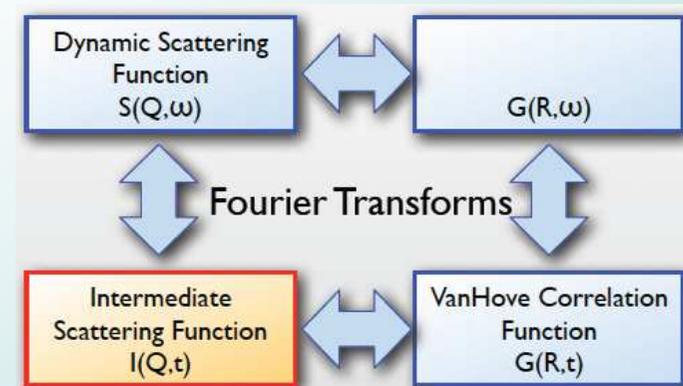
↕ TF

Facteur de structure dynamique :

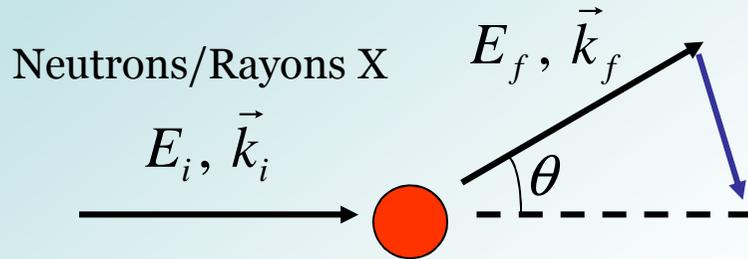
$$S(\mathbf{Q}, \omega)$$

Quantité mesurée

$$S(Q) = \int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$$



Principe de l'expérience



Le processus est décrit par :

Vecteur de diffusion : $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$

Energie de transfert : $E = \hbar\omega = E_i - E_f$

$$I(Q, \omega) = R(Q, \omega) \otimes S(Q, \omega)$$

Q = défini par l'angle de détection.

Scan en énergie : Variation de E_i ou E_f

$$S(Q, t) = \frac{TF[I(Q, \omega)]}{TF[R(Q, \omega)]} = \frac{I(Q, t)}{R(Q, t)}$$

Diffusion quasi-élastique des neutrons

$$S(Q, t) = S_D(Q, t) + S_S(Q, t)$$

Partie **D**istincte (Diffusion cohérente)

Partie **S**elf (Diffusion incohérente)

Element	b_{coh} [fm]	σ_{coh} [barns]	σ_{incoh} [barns]
O	5.805(4)	4.232(6)	0.000(8)
Al	3.449(5)	1.495(4)	0.0082(6)
Ca	4.70(2)	2.78(2)	0.05(3)

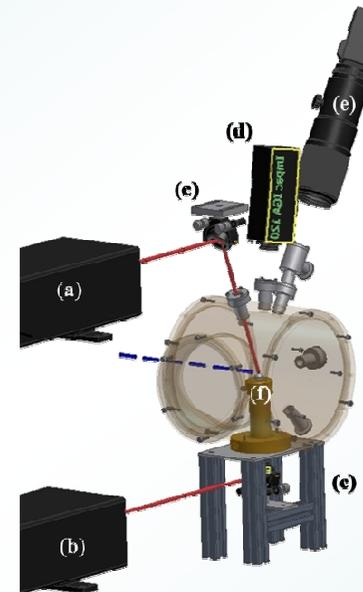
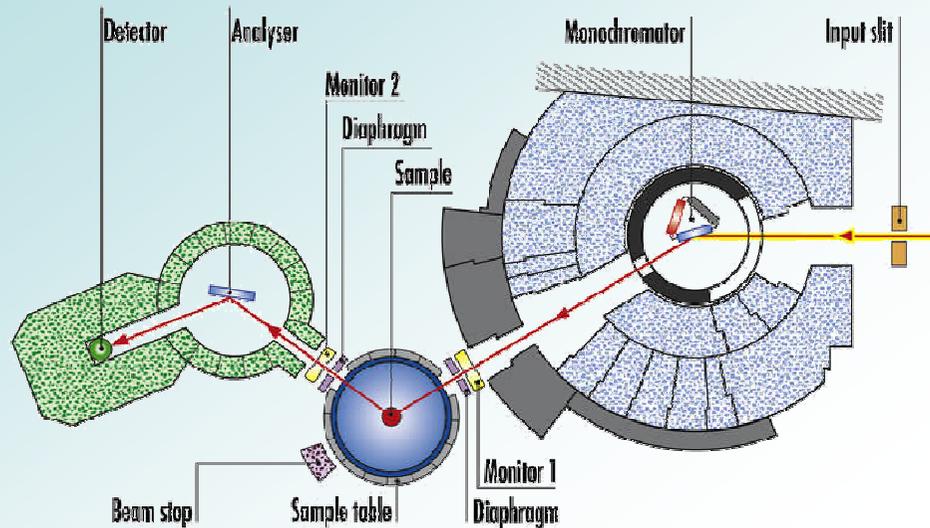
Système purement cohérent
Dominé par l'oxygène

Sections efficace de diffusion cohérentes et incohérentes

2 techniques utilisées pour le scan en énergie : TAS & TOF

Diffusion quasi-élastique des neutrons

Expériences sur le spectromètre IN8 (TAS)



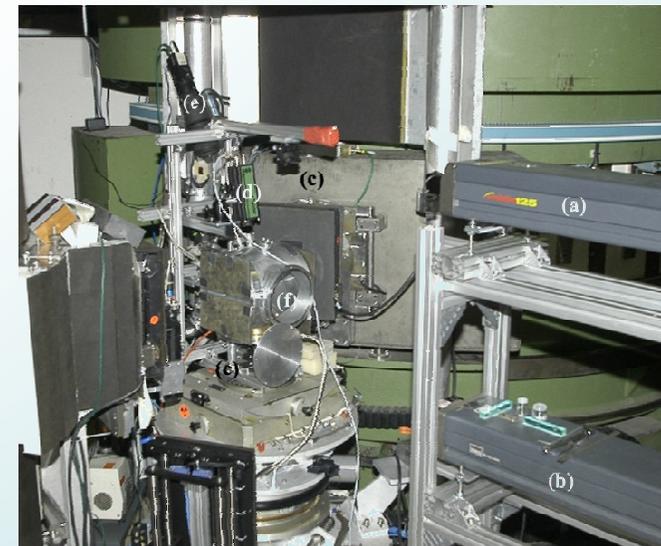
- (a,b) Lasers
- (c) Mirrors
- (d) Pyrometer
- (e) Camera
- (f) Levitator

Experience:

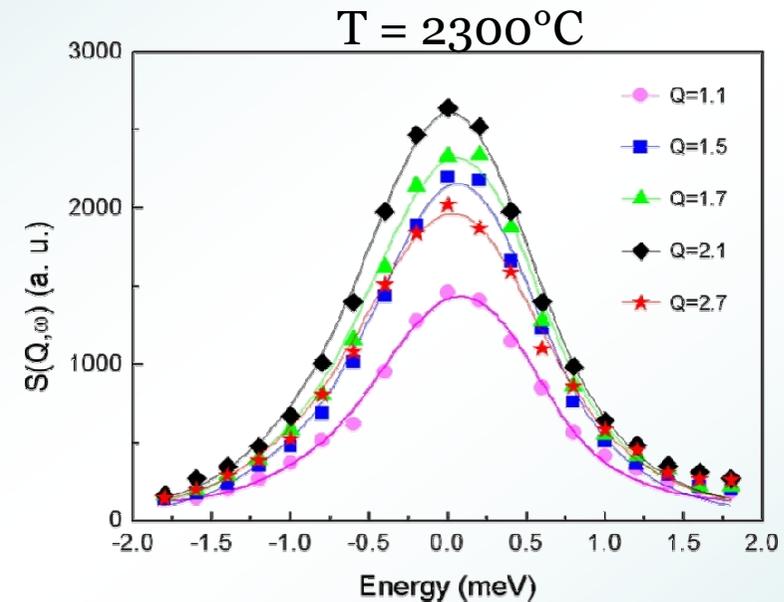
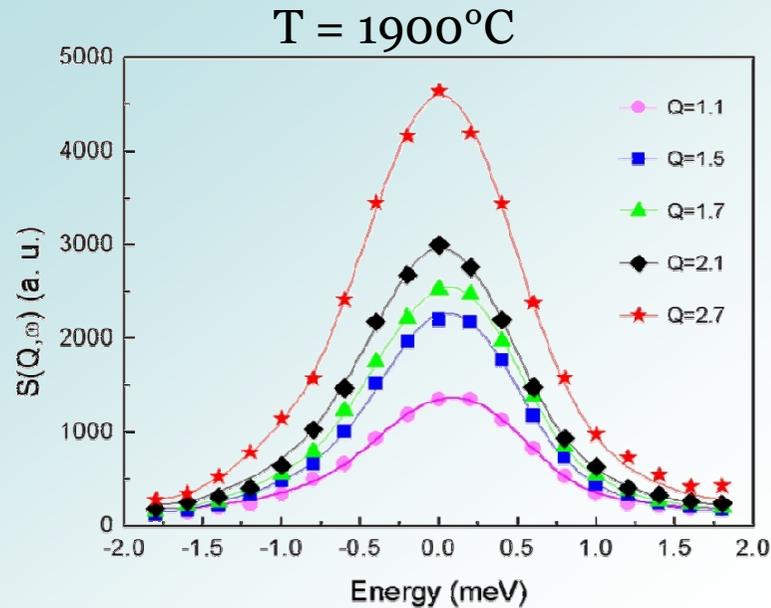
- k_i fixe
- Scan en énergie @ 12 valeurs de Q (0.7 to 2.7 \AA^{-1} /pas 0.2 \AA^{-1})

• Mesure : $I(Q, \omega)$

Temps d'acquisition : 24 heures/temperature



Mesures



Formalisme

Approximation : $S(Q, \omega) \approx (S^{trans}(Q, \omega) \otimes S^{rot}(Q, \omega)) \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$

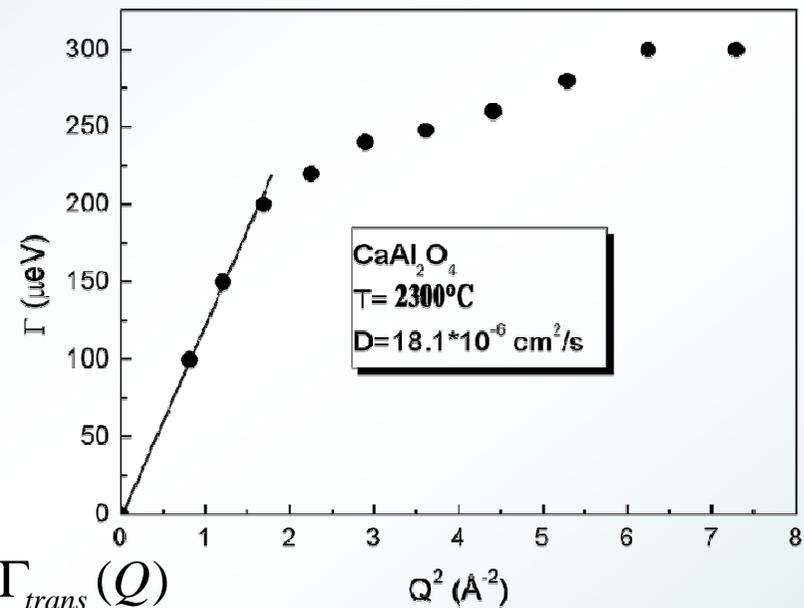
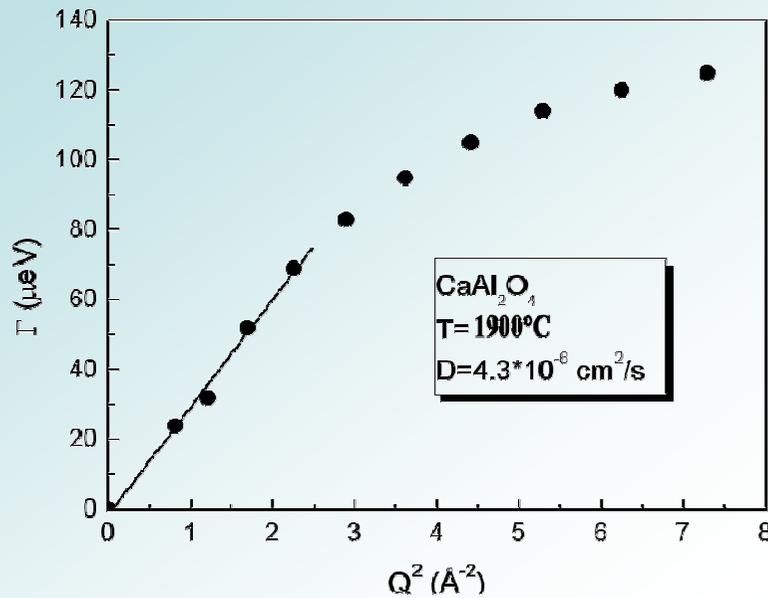
contributions translationnelle et rotationnelle.

Modélisation des spectres :

$$I(Q, \omega) = A(Q) \left[F(Q) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{trans}(Q)}{\Gamma_{trans}^2(Q) + \omega^2} + (1 - F(Q)) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{rot}(Q)}{\Gamma_{rot}^2(Q) + \omega^2} \right] \otimes R(Q, \omega)$$

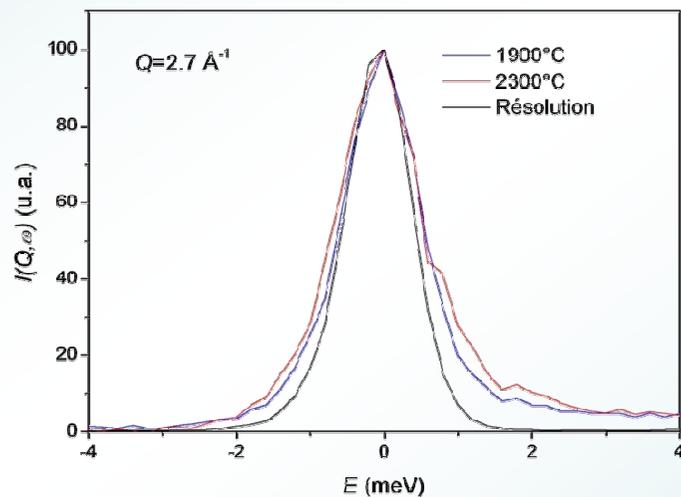
La contribution rotationnelle est négligeable

Coefficient de Diffusion



$$D = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{trans}(Q)}{Q^2}$$

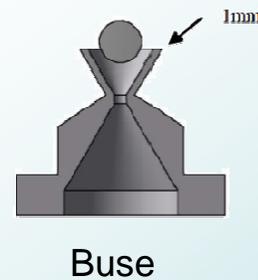
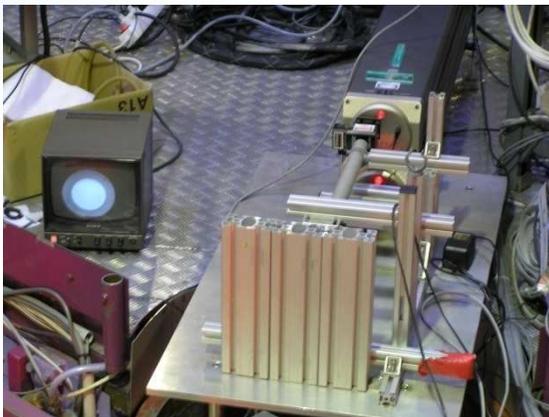
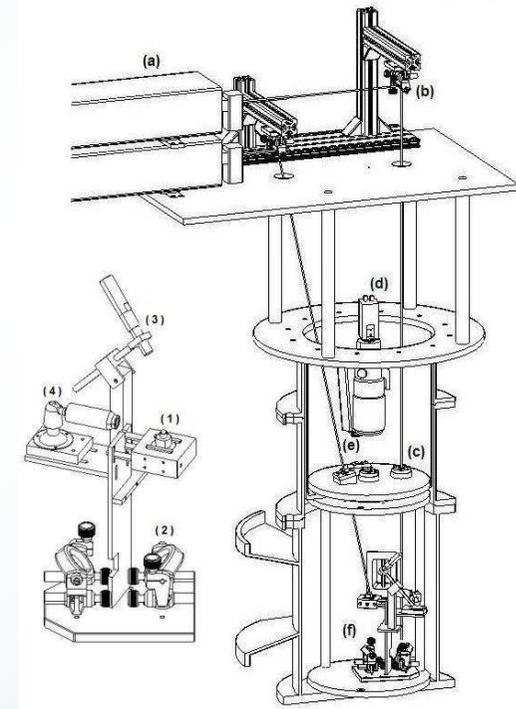
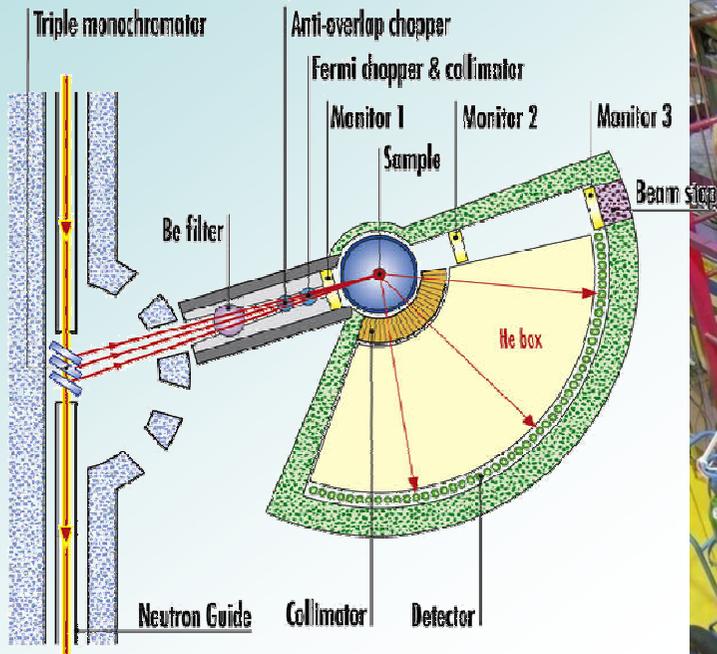
Résolution



Le signal QENS est très proche de la résolution de l'instrument

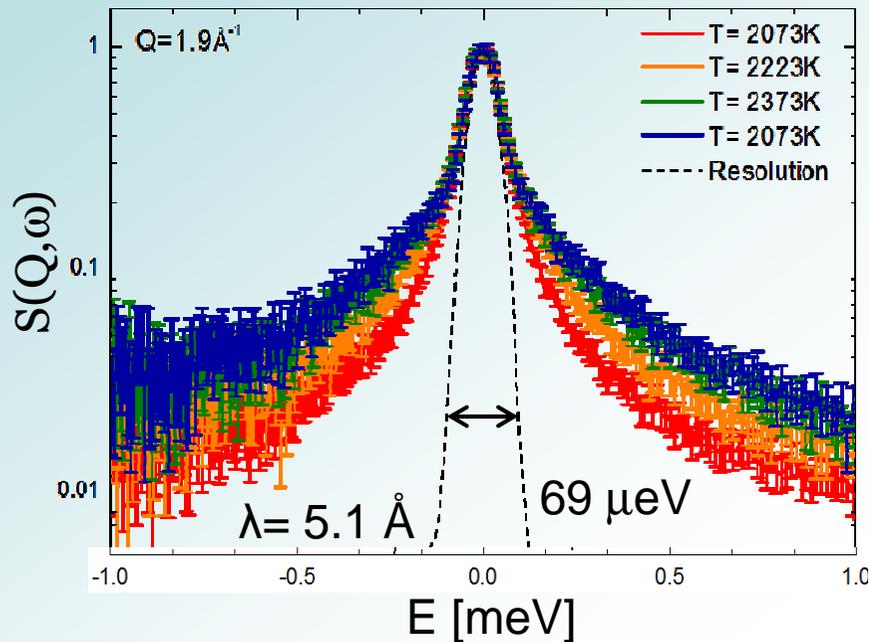
D = 4,3.10⁻⁶ cm²/s

Expériences sur l'instrument IN6 de l'ILL (TOF).



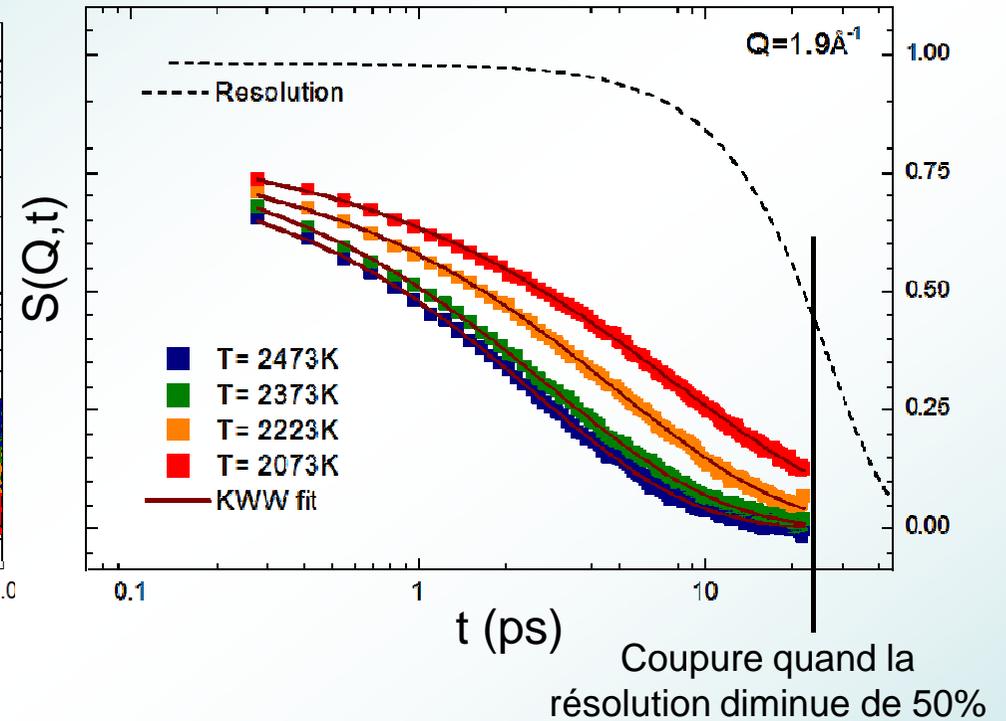
Temps d'acquisition : 12 à 24 heures/température

Mesures : $S(Q, \omega)$



Signal QENS mesuré au delà de la résolution de l'instrument.

TF : $S(Q, t)$



- processus continu
- pas d'effet de cage
- comportement purement diffusif

Modélisation avec une fonction KWW* (exponentielle étirée)

$$S(Q, t) = A \exp[-(t / \tau)^\beta]$$

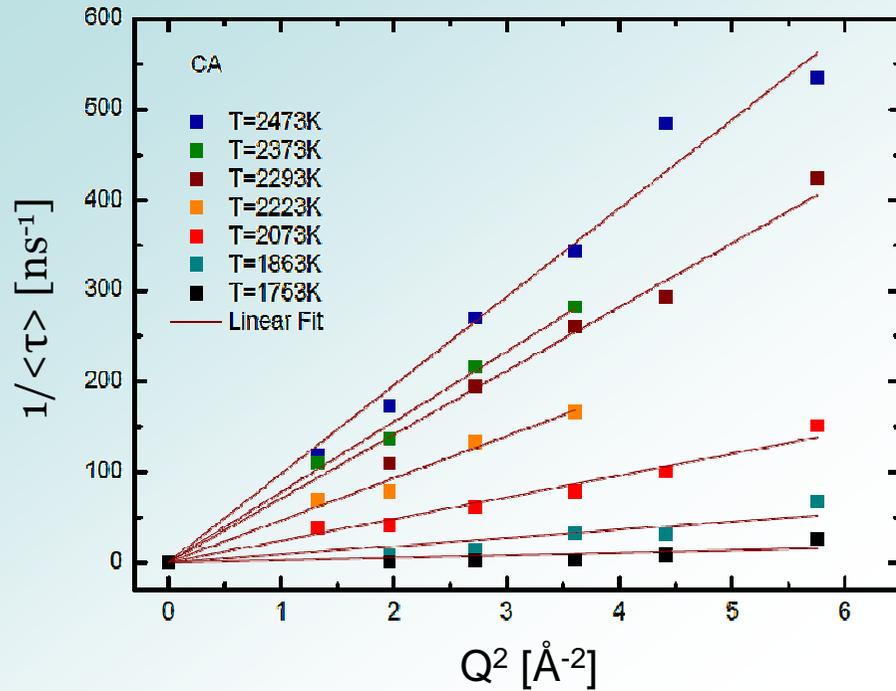
A : amplitude

τ : temps de relaxation

β : paramètre d'étirement

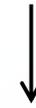
*KWW : Kohlrausch-Williams-Watts

Coefficient de diffusion



Le temps de relaxation moyen a une variation linéaire en Q^2

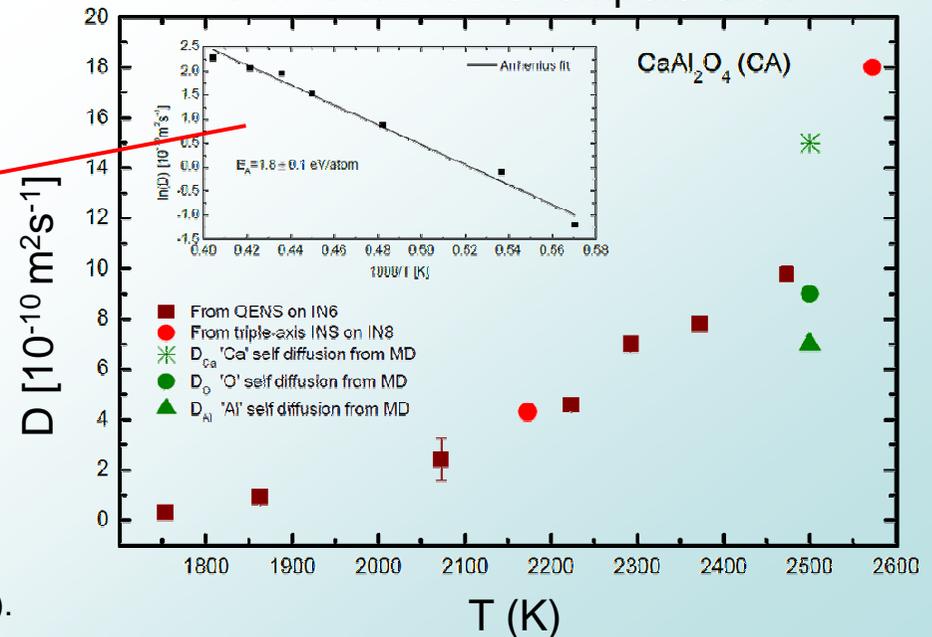
CA est un diffuseur **cohérent**



Estimation du coefficient de Diffusion

$$D = \frac{1}{\langle \tau \rangle Q^2}$$

Variation avec la température :



D suit une loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \exp(-E_A / k_B T)$$

$$E_A = 1.72 \text{ eV/atom}$$

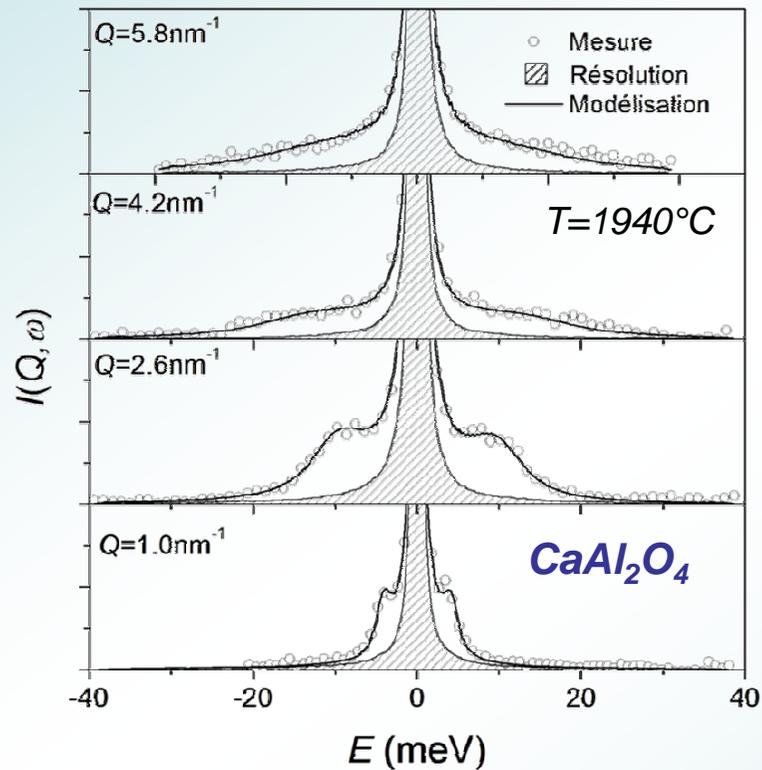
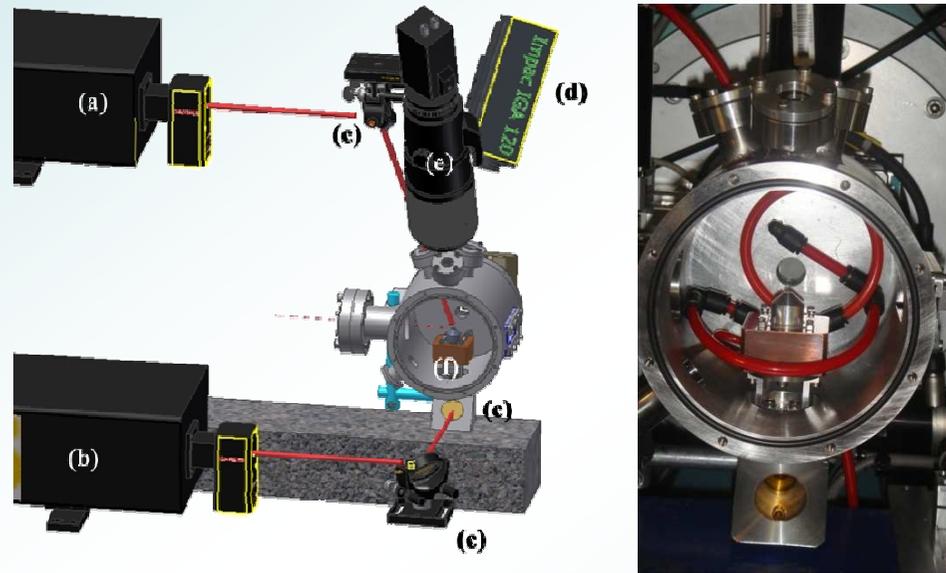
Bon accord avec les données macroscopiques de Urbain*

*G. Urbain, Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., **20**, p135-139 (1983).

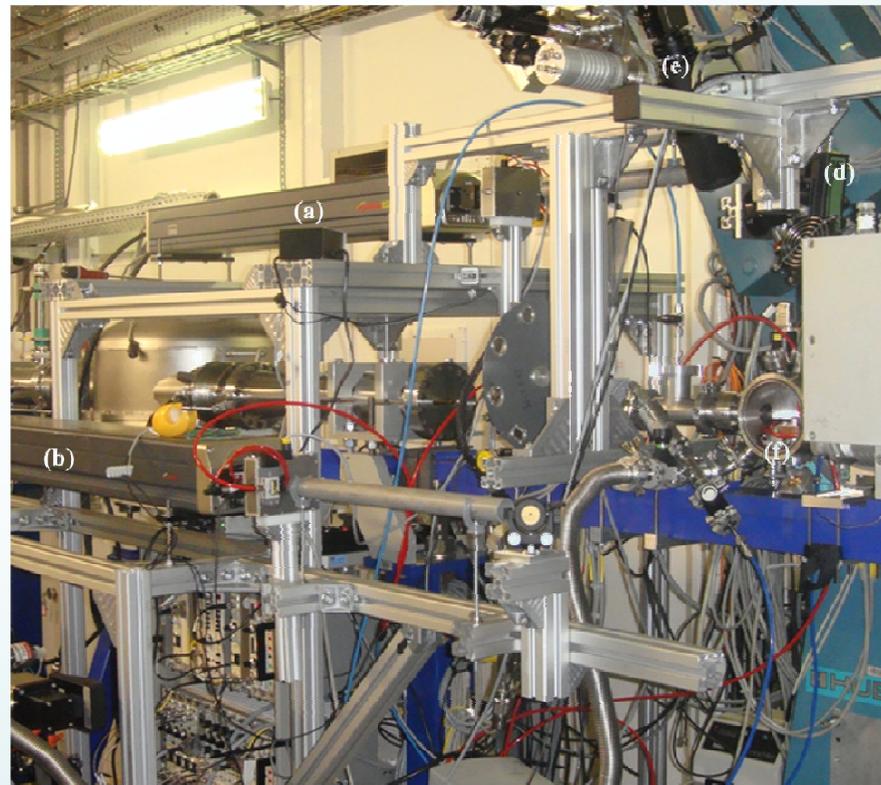
Diffusion inélastique des rayons X

Ligne ID16 (ESRF)

- (a) Laser / haut
- (b) Laser / bas
- (c) Miroirs
- (d) Pyromètre
- (e) Caméra vidéo
- (f) Buse de lévitation



Temps d'acquisition :
6h / scan (9 positions en Q)



Modélisation des données

Formalisme

Fonction mémoire

Décrit les interactions dans le système

$$M(Q,t) = M_{th}(Q,t) + M_L(Q,t)$$

Fluctuations thermiques

$$M_{th} \approx (\gamma - 1) \omega_0^2 \exp[-\gamma D_T Q^2 t]$$

Les fluctuations thermiques sont négligées ($\gamma \sim 1$)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Fluctuations de densité

Les fluctuations de densité sont décrites par un modèle à 2 échelles de temps.

$$M_L(Q,t) = \underbrace{2\Gamma_s(Q)}_{\text{Processus rapide}} \delta(t) + \underbrace{\Delta^2(Q)}_{\text{Processus lent}} e^{-t/\tau(Q)}$$

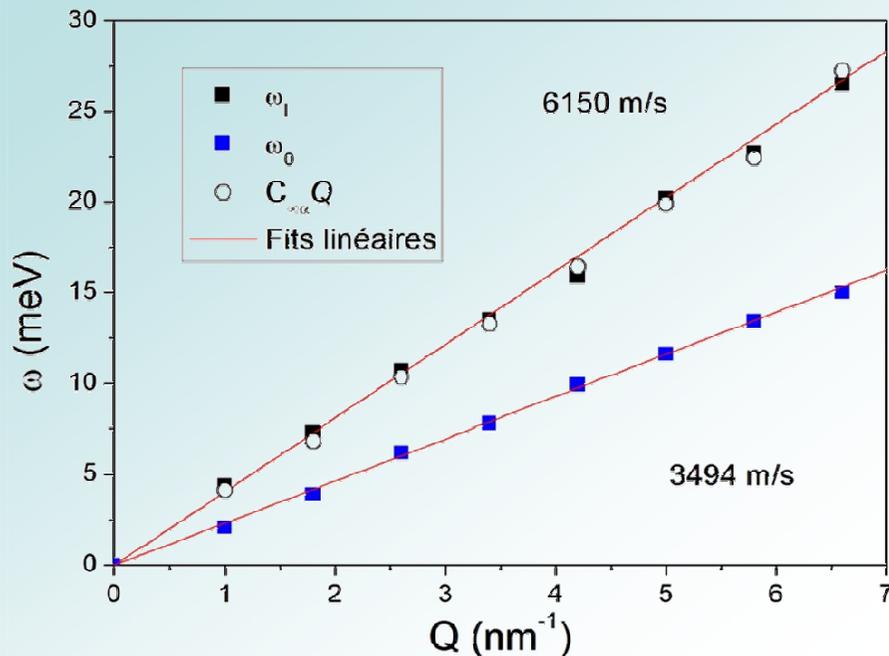
- **Processus rapide** (Interactions d'un atome avec ses plus proches voisins)
- **Processus lent décrit par une loi de Debye** (Relaxation structurale du système)
 τ = temps de relaxation et Δ = force de relaxation

Programme d'ajustement basé sur l'utilisation de l'équation de Langevin généralisée :

$$S(Q, \omega) = \frac{S(Q) \pi^{-1} \omega_0^2(Q) \tilde{M}'(Q, \omega)}{\left[\omega^2 - \omega_0^2(Q) + \omega \tilde{M}''(Q, \omega) \right]^2 + \left[\omega \tilde{M}'(Q, \omega) \right]^2}$$

Paramètres déterminés : ω_0 , Γ_s , Δ et τ

Vitesses du son :

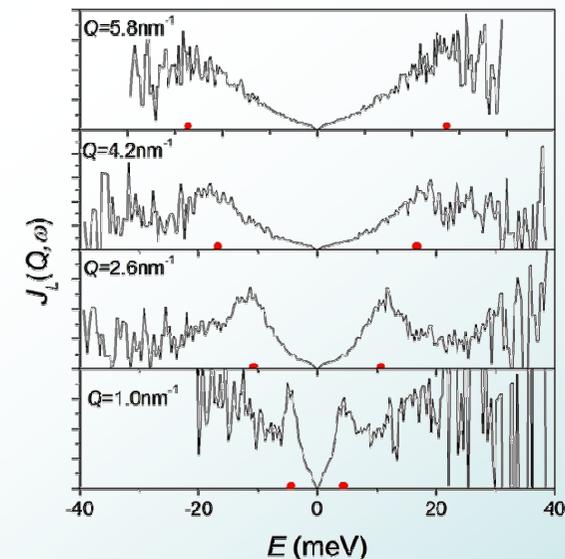


Vitesse du son apparente : 6150 m/s

$$C_l = \omega_1 / Q$$

Fréquences ω_1 : positions des maxima du spectre correspondant au courant longitudinal :

$$J_L(Q, \omega) = \omega^2 S(Q, \omega) / Q^2$$



Vitesse du son isotherme : 3496 m/s

$$C_0 = \omega_0 / Q \quad \omega_0^2 = k_B T Q^2 / m S(Q)$$

second moment en fréquence de $S(Q, \omega)$

Valeurs ω_0 tirées des modélisations

(3272 m/s par spectroscopie Brillouin à 1813°C)

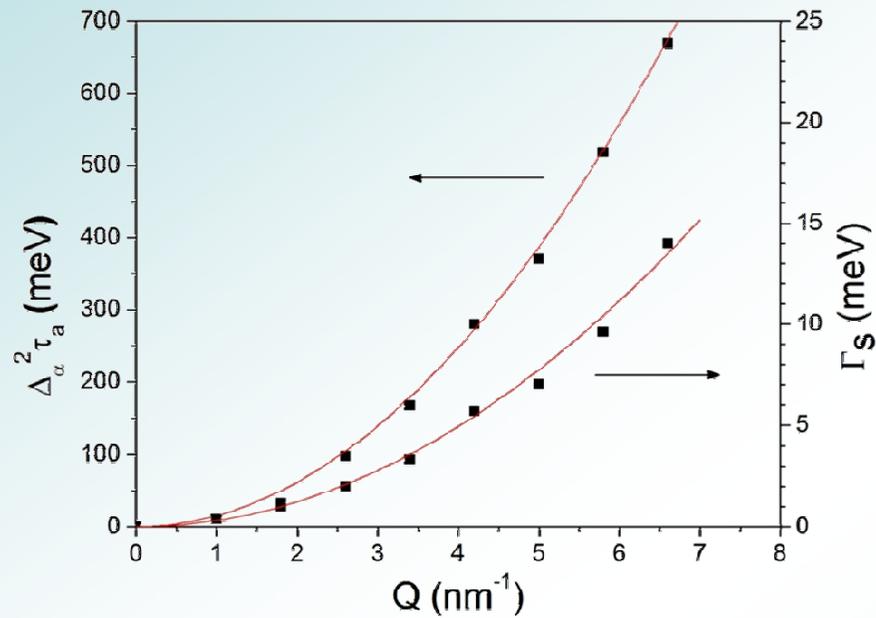
D. Vo-Thanh, Y. Bottinga, A. Polian et P. Richet
: J. Non-Cryst. Solids 351, 61 (2005).

Vitesse du son haute fréquence : $c_{\infty\alpha} = \sqrt{\omega_0^2(Q) + \Delta_\alpha^2(Q)} / Q$

$C_l = C_{\infty\alpha}$ sur toute la gamme en Q

Le liquide à haute température répond comme un solide à l'excitation haute fréquence.

Viscosité longitudinale :



$$\eta_l = \frac{\rho(\Gamma_s(Q) + \Delta^2(Q)\tau(Q))}{Q^2}$$

$$\eta_l \sim 70 \text{ mPa.s à } 1940^\circ\text{C}$$

$$\eta_l = \left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right)$$

η : viscosité de cisaillement

$\eta=49 \text{ mPa.s}^*$

ξ : viscosité de volume

*Valeur mesurée avec un viscosimètre par G. Urbain

SOLEIL (Gif / Yvette)



- ✓ Spectroscopie d'absorption X
- ✓ Diffraction des rayons X
 - utilisation éventuel de l'effet anormal

Sources synchrotron

(DIFFABS)

DIAMOND (Didcot, UK)



- ✓ Diffusion X aux grands et petits angles (I22)

ESRF (Grenoble)



- ✓ Diffraction à haute énergie (ID11)
- ✓ Diffusion inélastique (ID16)
 - Dispersion de phonons
 - Excitations électroniques
 - XANES au seuil des éléments légers (B, C, O...)



Sources de neutrons

ILL (Grenoble)



- ✓ Diffraction aux grands angles (D4)
- ✓ Diffusion aux petits angles (D16, D22)
- ✓ Diffusion quasi-élastique (IN6, IN8)

Les collègues impliqués

CEMHTI (Orléans) : Séverine Brassamin, Marlène Leydier, Irina Pozdnyakova
Didier Zanghi, David L. Price

SOLEIL (Gif-sur-Yvette) : Dominique Thiaudière, Filipe Alves, Cristian Mocuta,
Solenn Reguer

ILL (Grenoble) : Viviana Cristiglio, Henry Fischer, Gabriel Cuello, Marek Koza,
Jad Kozaily

ESRF (Grenoble) : Aleksei Bytchkov, Giulio Monaco, Valentina Giordano

IPGP (Paris) : Daniel Neuville

CSEC (Edinburgh) : James Drewitt

Université de Cambridge : Neville Greaves

Université de Bath : Philip Salmon

Université de Bristol : Adrian Barnes

Université de Messine : Salvatore Magazù, Federica Migliardo

DLR (Cologne) : Florian Kargl

GFZ (Potsdam) : Sandro Jahn