



Méthodes dynamiques (Phonons) Modes de vibration

Patrick GANSTER

Méthodes dynamiques (phonons)



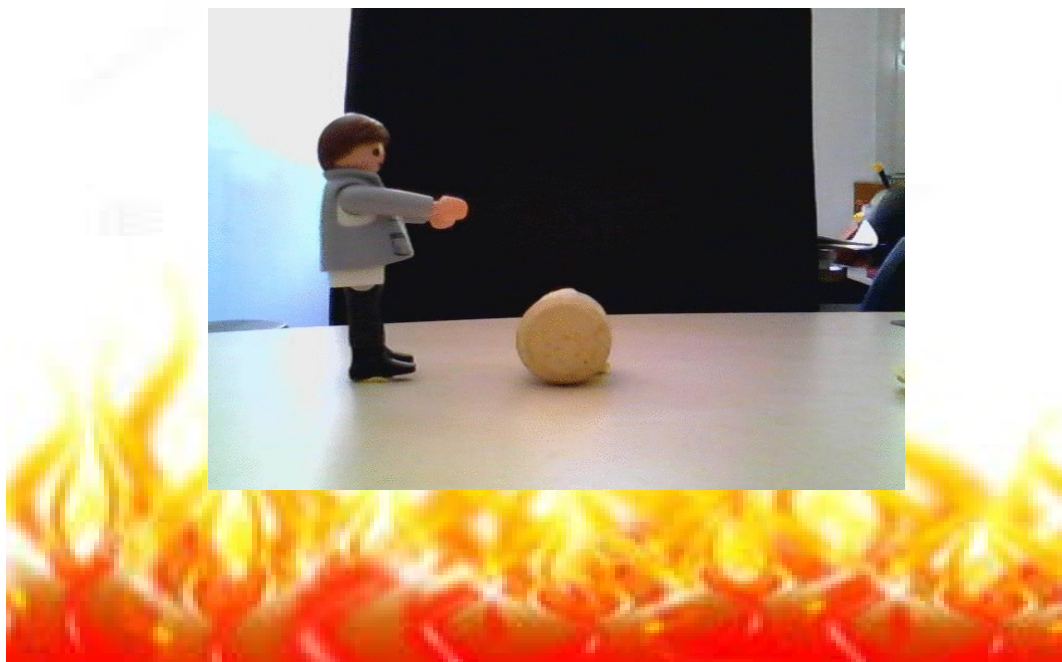
Modes de vibrations d'un système

Méthodes dynamiques (phonons) ?



Modes de vibrations
d'un système

Méthodes dynamiques (phonons) ?



Diffusion atomique

Menu

- Phonons et méthodes expérimentales de caractérisation
- Approximations et oscillateurs harmoniques

Matrice dynamique

Calcul des fréquences et vecteurs propres

Décomposition des spectres de vibration

- Vibrations des molécules simples

Exemple : Verres d'oxydes

- Phonons et diffusion
- Ce qu'il reste à voir ...

Vibration d'un système atomique : phonons

Un **phonon** = un mode de vibration d'un système atomique
= excitation vibrationnelle collective du réseau
(**crystallin, amorphe, molécule, cluster**)

= quasi-particule quantique d'énergie

$$E = \hbar \omega$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Boson : statistique de Bose-Einstein

Ensemble des vibrations d'un système

- Signature d'un matériau ou d'une molécule
- Interviennent dans les phénomènes de diffusion, transferts thermiques, ..

Les phonons

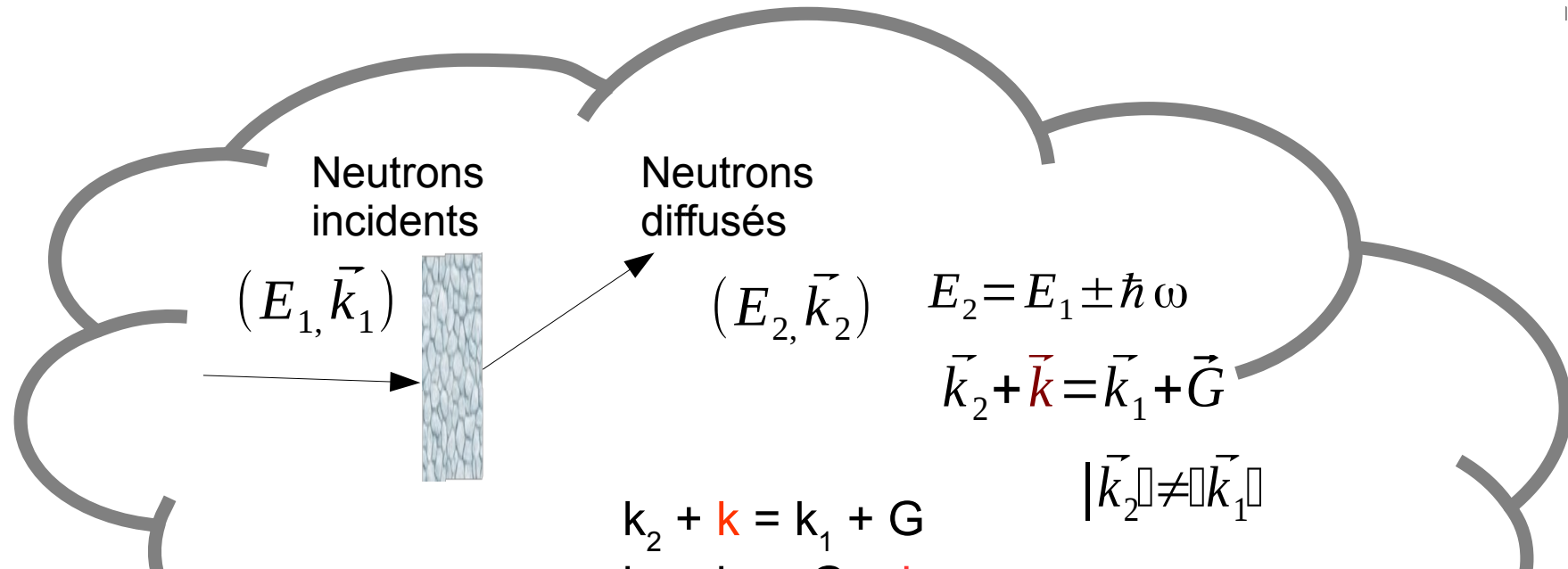
Principales méthodes expérimentales de caractérisation :

Diffusion inélastique des neutrons

Spectroscopie infrarouge (absorption)

Spectroscopie Raman (Diffusion)

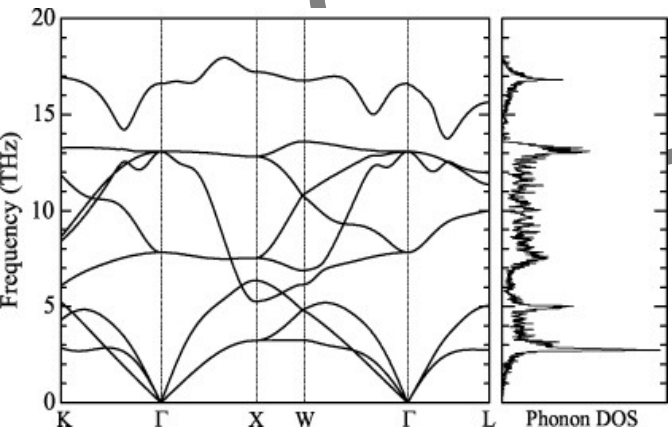
Diffusion inélastique des neutrons



$$k_2 + \mathbf{k} = k_1 + \mathbf{G}$$

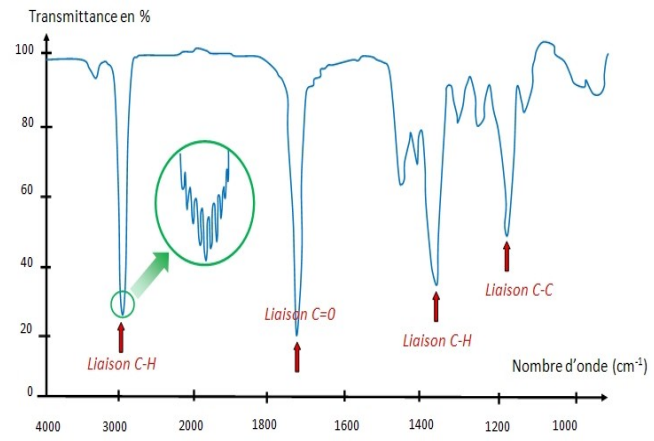
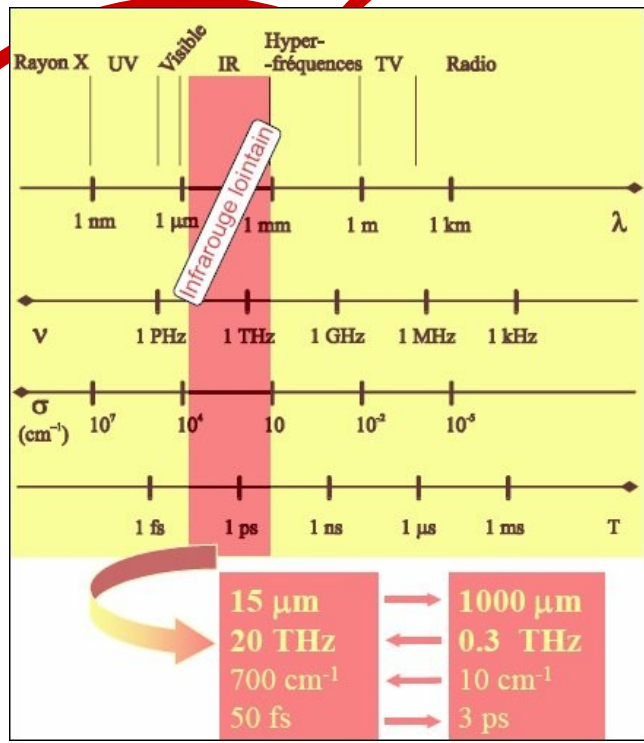
$$k_2 = k_1 + \mathbf{G} + \mathbf{k}$$

$E [0 \rightarrow 0,025 \text{ eV}]$



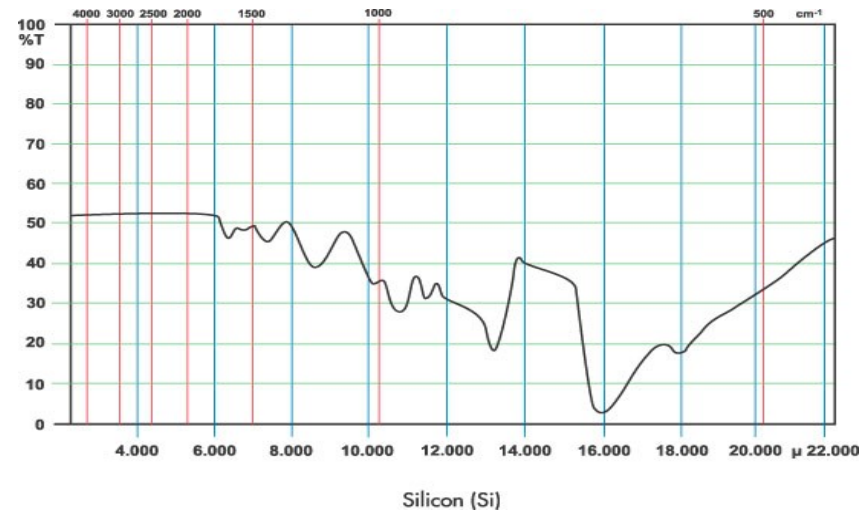
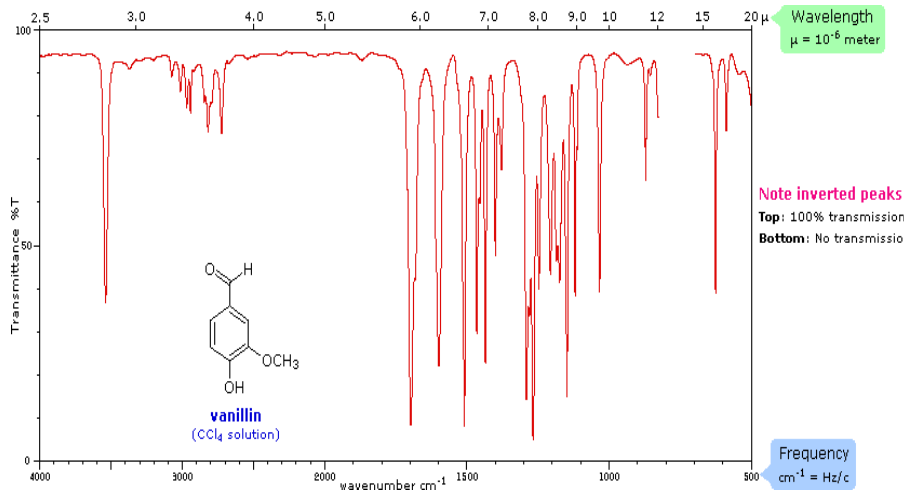
Relation de dispersion $\omega(\vec{k})$
 Densité d'états de vibration

Spectroscopie absorption infrarouge

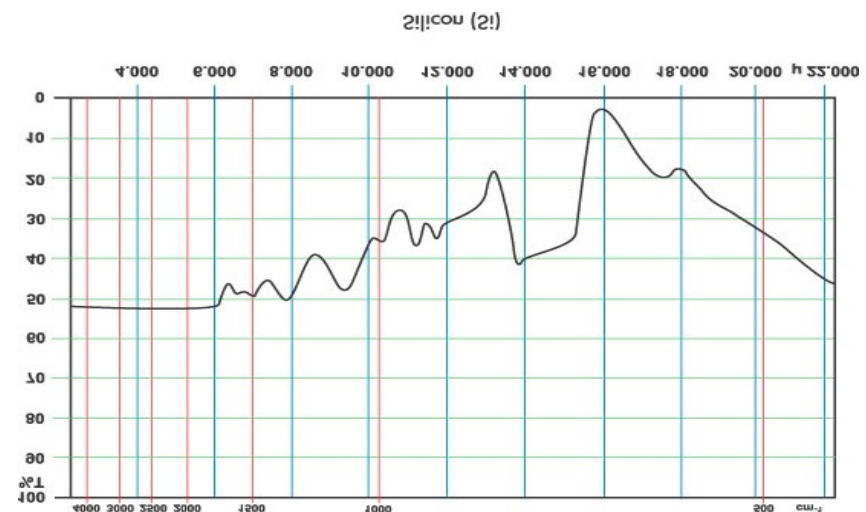
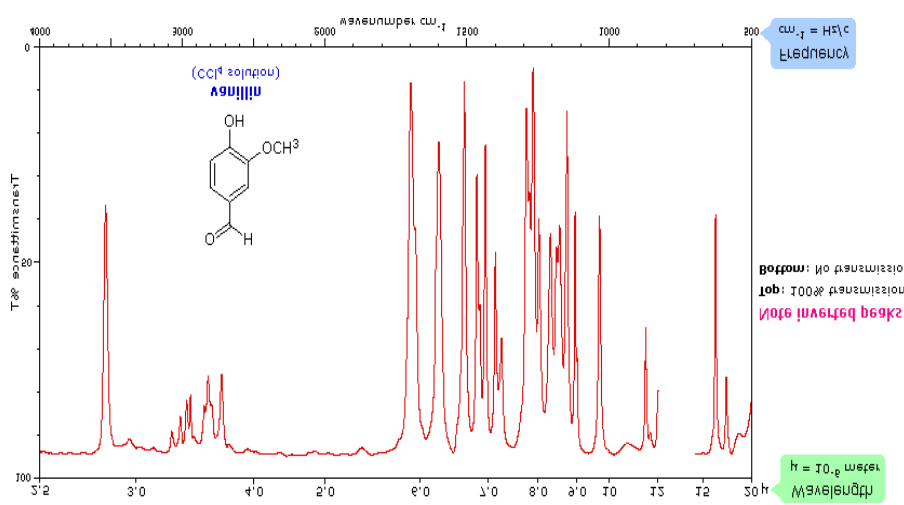


Absorption
 ~ Δ(Moments Dipolaires)
 ~ modes de vibration

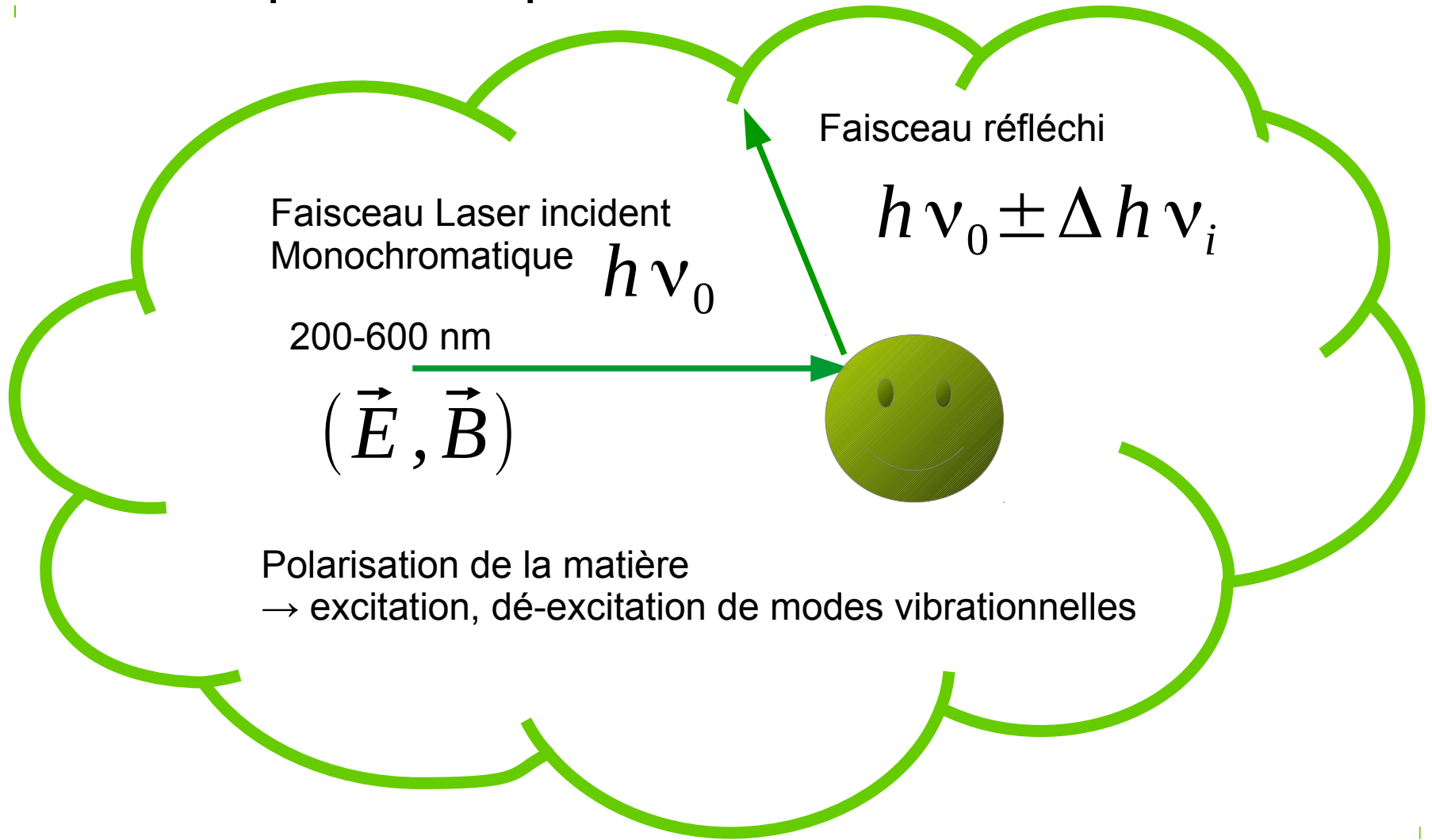
Spectroscopie absorption infrarouge



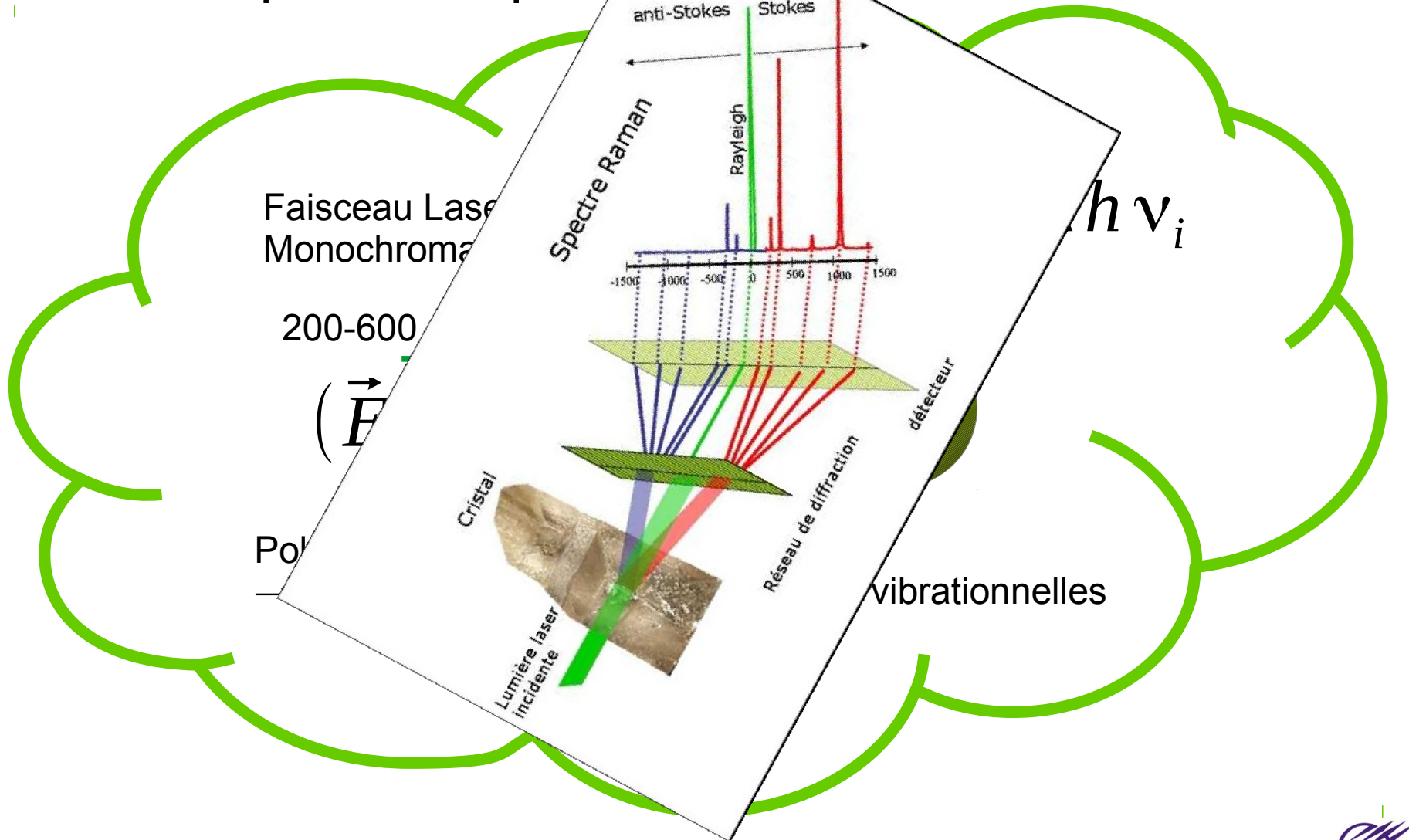
Spectroscopie absorption infrarouge



Spectroscopie Raman



Spectroscopie R



IR vs Raman

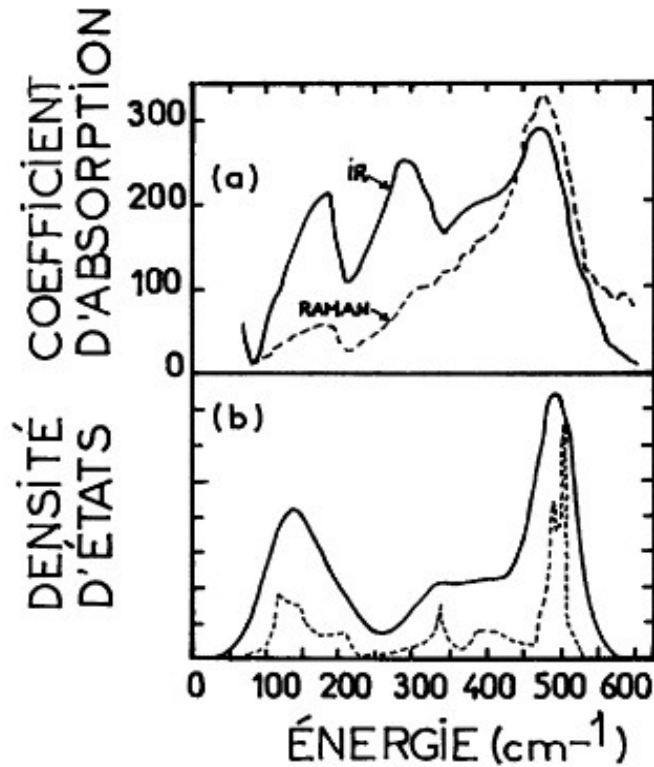
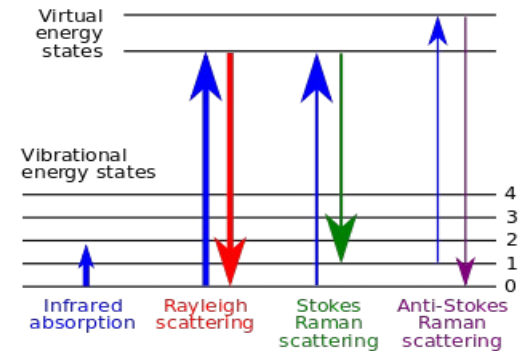


FIG. 3. — *a*) Coefficient d'absorption infra-rouge (en continu) et spectre Raman réduit (en pointillé) pour Si amorphe ; *b*) densité d'états de phonons pour Si cristallisé (en pointillé) et densité d'états élargie (en continu), d'après [9].

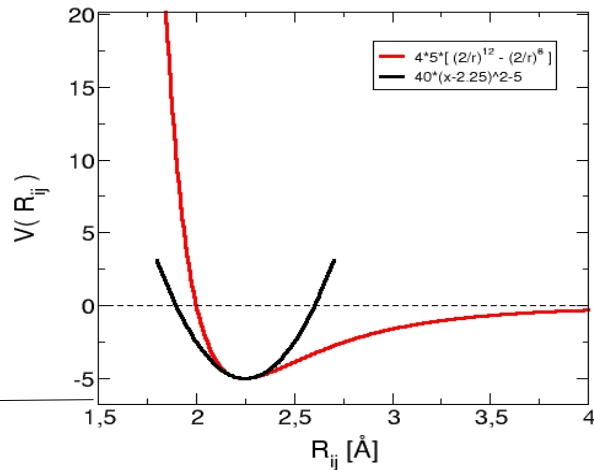


ML Theye
 Propriétés optiques et densités
 D'états des solides non cristallins
 Revue de Physique Appliquée
 12, 725 (1977)

Quelques rappels..

Approximation harmonique (AH)

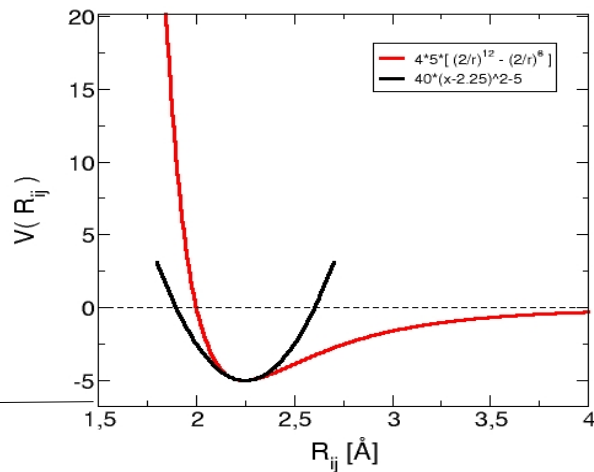
→ interaction entre atomes quadratique : Energie $\sim X^2$



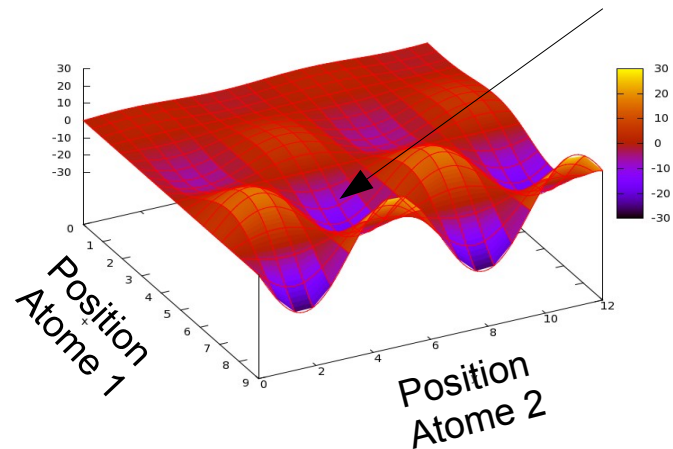
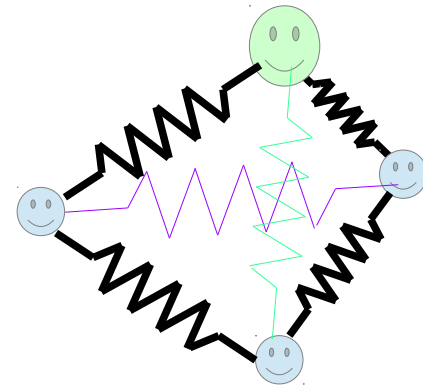
Dimension 1

Approximation harmonique (AH)

→ interaction entre atomes quadratique : Energie $\sim X^2$

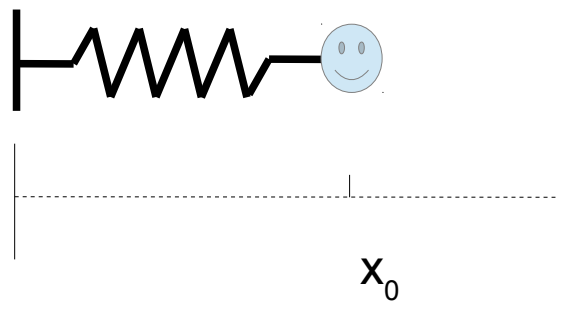


Dimension 1



Espace des positions (dimension 3N)

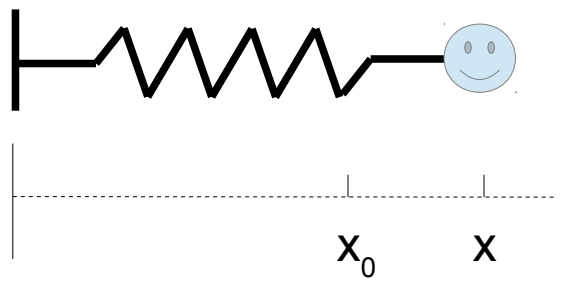
Oscillateur Harmonique 1D



Energie potentielle (harmonique) $V = \frac{k}{2} u^2$

Energie cinétique $T = \frac{m}{2} \dot{u}^2$

Fonction de Lagrange $L = T - V$



$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_i} = \frac{\partial L}{\partial u_i}$$

$$m \ddot{u} = -ku$$

$$\ddot{u} + \frac{k}{m} u = 0$$

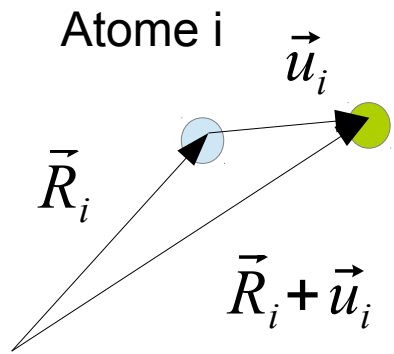
$$\ddot{u} + \omega^2 u = 0$$

$$u = x - x_0$$

$$u(t) = u_0 \cos(\omega t - \varphi)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

N atomes de masse m_i en interaction (AH)



Vecteur déplacement

$$\vec{u}_i = \begin{pmatrix} u_{xi} \\ u_{yi} \\ u_{zi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_i - x_i^0 \\ y_i - y_i^0 \\ z_i - z_i^0 \end{pmatrix}$$

$i=1 \text{ à } N$

$$u_i = u_{x1}, u_{y1}, u_{z1}, u_{x2}, u_{y2}, u_{z2}, \dots, u_{xN}, u_{yN}, u_{zN}$$

$i=1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots \quad 3N-2 \quad 3N-1 \quad 3N$

Energie cinétique

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i \dot{u}_i^2$$

Energie potentielle

$$V(\{u_i\}) = V_{eq}(\{\vec{R}_i\}) + \sum_i u_i \left. \frac{\partial V}{\partial u_i} \right|_{u_i=0} + \sum_i \sum_j u_i \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right|_{u_i=0} u_j + \dots$$

N atomes de masse m_i en interaction (AH)

$$V(\{u_i\}) = V_{eq}(\{\vec{R}_i\}) + \sum_i u_i \frac{\partial V}{\partial u_i} \Big|_{u_i=0} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_i \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \Big|_{u_i=0} u_j + \dots$$

Matrice « des constantes de forces »

$$\Phi_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \Big|_{u_i=0}$$

N atomes de masse m_i en interaction (AH)

$$V(\{u_i\}) = V_{eq}(\{\vec{R}_i\}) + \sum_i u_i \left. \frac{\partial V}{\partial u_i} \right|_{u_i=0} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_i \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right|_{u_i=0} u_j + \dots$$

Matrice « des constantes de forces »

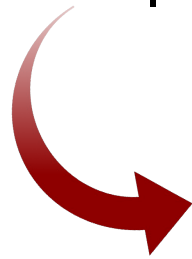
$$\Phi_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right|_{u_i=0}$$

Analogie au cas 1D : $F = -kx = -\frac{\partial V}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = k$

Autre écriture du DL : $V(\mathbf{R} + \Delta \mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) - \mathbf{F}(\mathbf{R}) \Delta \mathbf{R} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{R}^T \Phi \Delta \mathbf{R}$

N atomes de masse m_i en interaction (AH)

$$V = V_{eq} + \sum_i u_i \left. \frac{\partial V}{\partial u_i} \right|_{u_i=0} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_i \Phi_{ij} u_j + \dots$$



Nuls car positions d'équilibre

Formalisme de Lagrange : $L = T - V$ $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_i} = \frac{\partial L}{\partial u_i}$

$$M_i \frac{d^2 u_i}{dt^2} = - \sum_j \Phi_{ij} u_j$$

N atomes de masse m_i en interaction (AH)

$$m_i \frac{d^2 u_i}{dt^2} = - \sum_j \Phi_{ij} u_j$$

Solution « triviale » de la forme : $u_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} U_i e^{-i\omega t} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i}$



Pour $\vec{K} = \vec{0}$

Si cristal :
 → périodicité Spaciale
 Théorème de Bloch

$$\omega^2 U_i = \sum_j \frac{\Phi_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} U_j$$

Matrice dynamique (M)

$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{M} \mathbf{U}$ Equation aux valeurs propres
 Spectre de 3N valeurs propres

Matrice dynamique

$$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{M} \mathbf{U}$$

$$M_{ij} = \frac{\Phi_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j}$$

$$u_i = u_{x1}, u_{y1}, u_{z1}, u_{x2}, u_{y2}, u_{z2}, \dots, u_{xN}, u_{yN}, u_{zN}$$

$i=1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots \quad 3N-2 \quad 3N-1 \quad 3N$

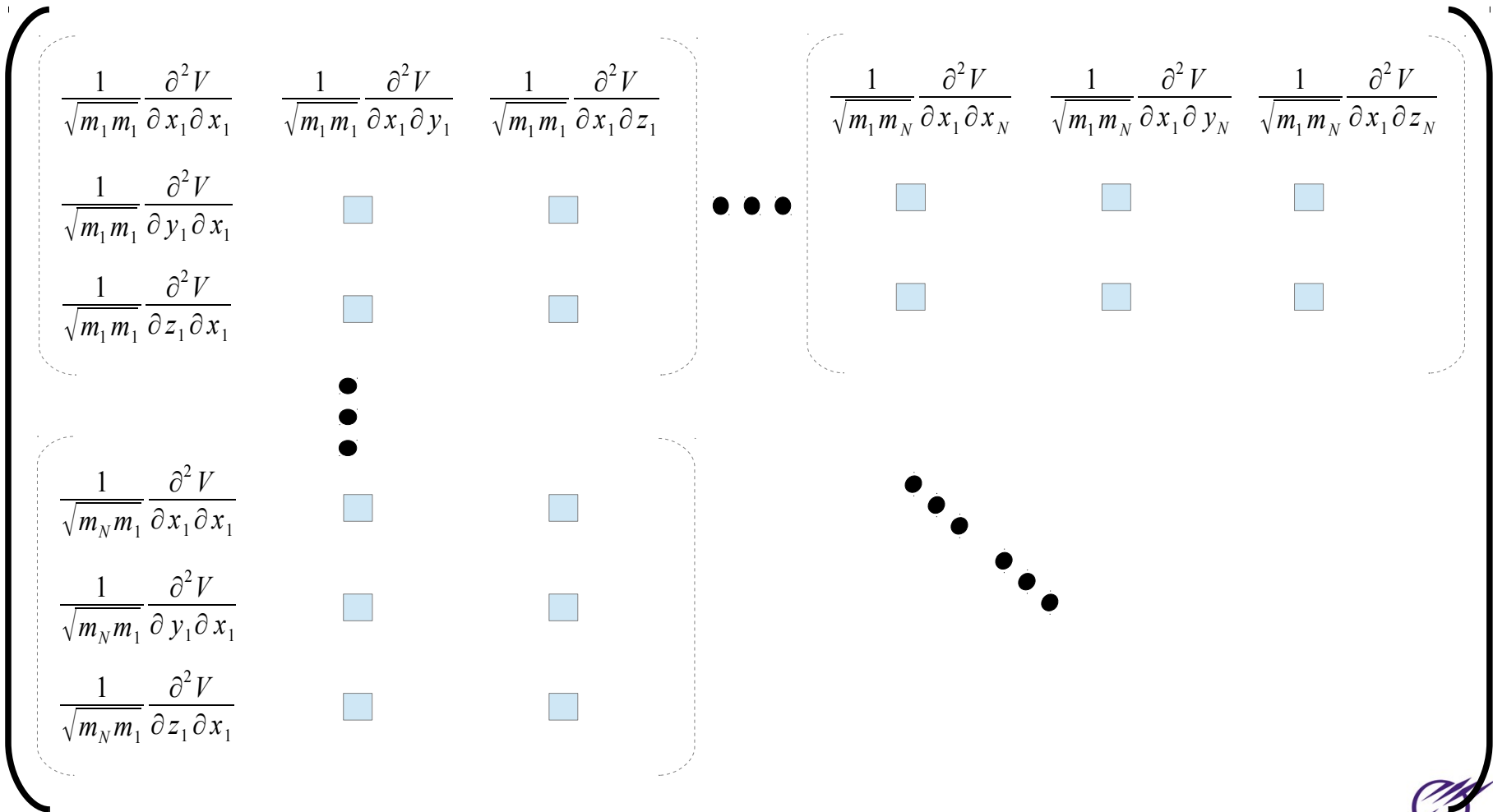
$$M_{i\alpha j\beta} = \frac{\Phi_{i\alpha j\beta}}{\sqrt{m_i m_j}} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial x_{i,\alpha} \partial x_{j,\beta}}$$

i et j = 1 à N atomes

α et β = coordonnées d'espace x, y, z

Matrice dynamique

Dimension $3N \times 3N = \ll (N \times N) \times (3 \times 3) \gg$



Matrice dynamique : calcul des éléments

Dimension 3N x 3N

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial z_i} & \dots & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial z_i} \\ \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial z_i} & \dots & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial z_i} \\ \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial z_i} & \dots & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial z_i} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial z_i} & \dots & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i \partial z_i} \\ \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial z_i} & \dots & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i \partial z_i} \\ \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial z_i} & \dots & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial x_i} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial y_j} & \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial \Phi}{\partial z_i \partial z_i} \end{array} \right)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V(\mathbf{R})}{\partial x_i \partial y_j}$$

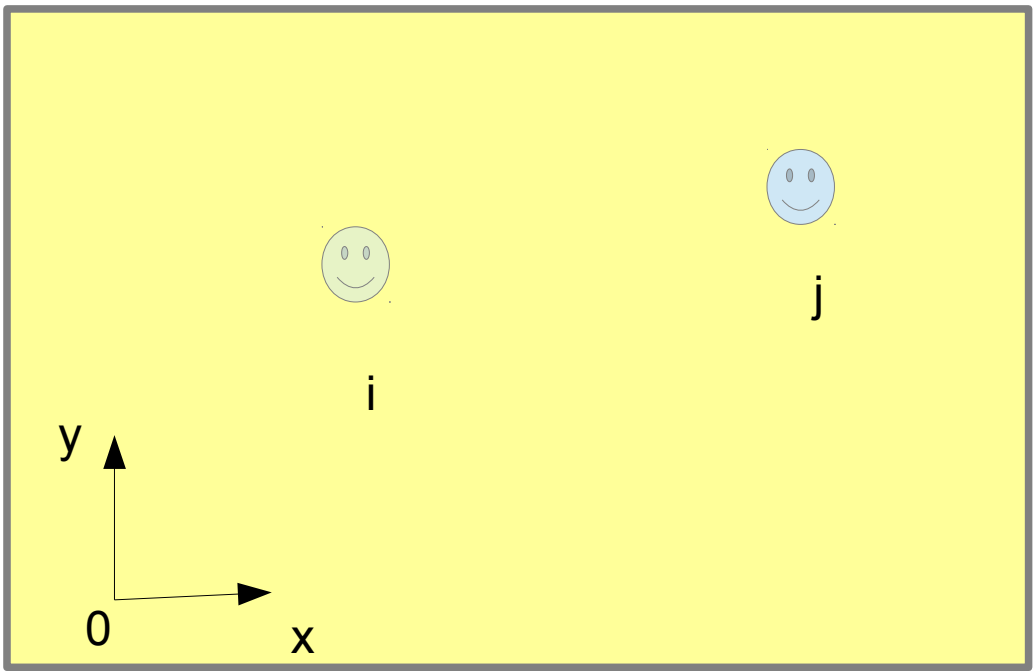
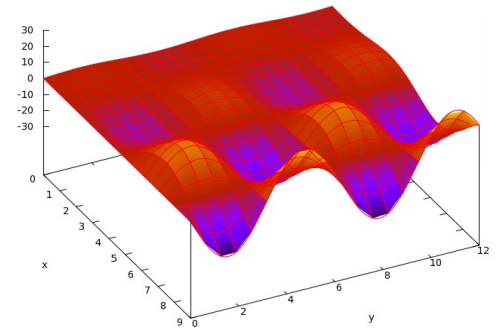
$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial y_j} \right)$$

$$\Phi_{ij} = - \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial}{\partial x_i} (F_j^y)$$

$$\Phi_{ij} = - \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{F_j^y(x_i + dx) - F_j^y(x_i - dx)}{2 dx_i}$$

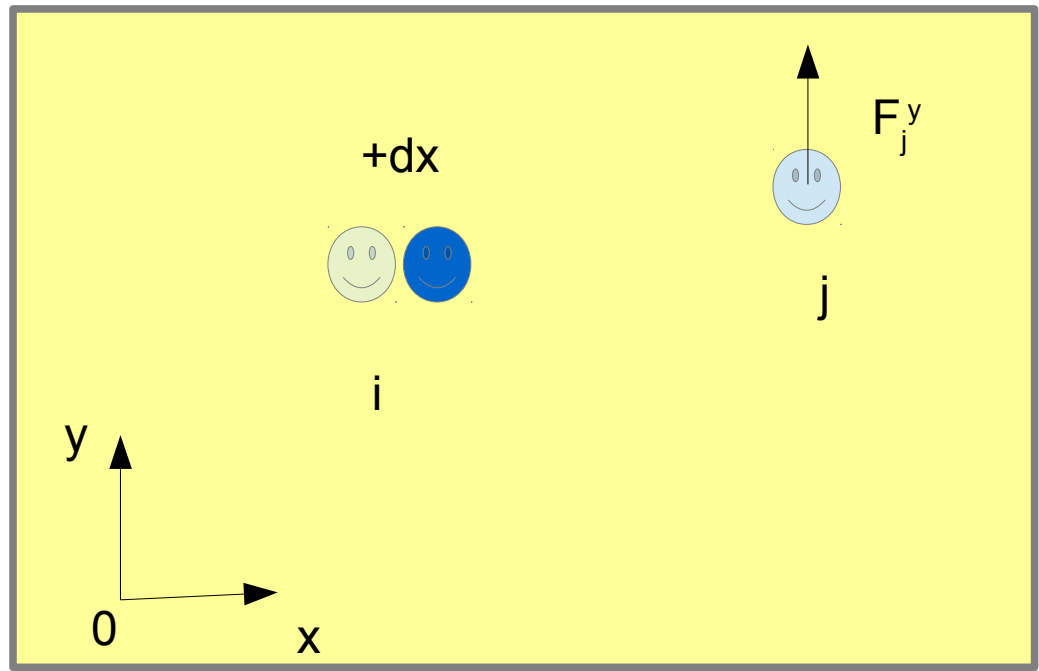
Matrice dynamique : calcul des éléments

Après avoir minimisé l'énergie d'un système (?)



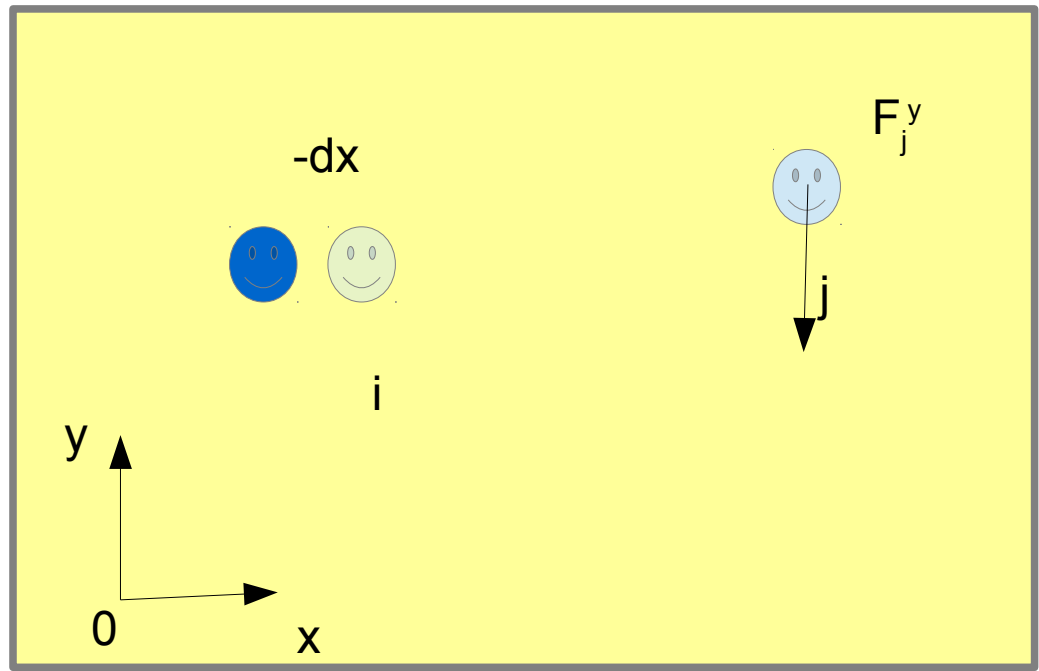
Matrice dynamique : calcul des éléments

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{F_j^y(x_i + dx) - F_j^y(x_i - dx)}{2 dx_i}$$



Matrice dynamique : calcul des éléments

$$\Phi_{ij} = -\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{F_j^y(x_i + dx) - F_j^y(x_i - dx)}{2 dx_i}$$



Do j=1, Ntot

Call force_plus_dx_i
Call force_moins_dx_i

Do j=1, N dF_jx_dx, dF_jy_dx, dF_jz_dx

Call force_plus_dy_i
Call force_moins_dy_i

Do j=1, N dF_jx_dy, dF_j_dy, dF_jz_dy

Call force_plus_dz_i
Call force_moins_dz_i

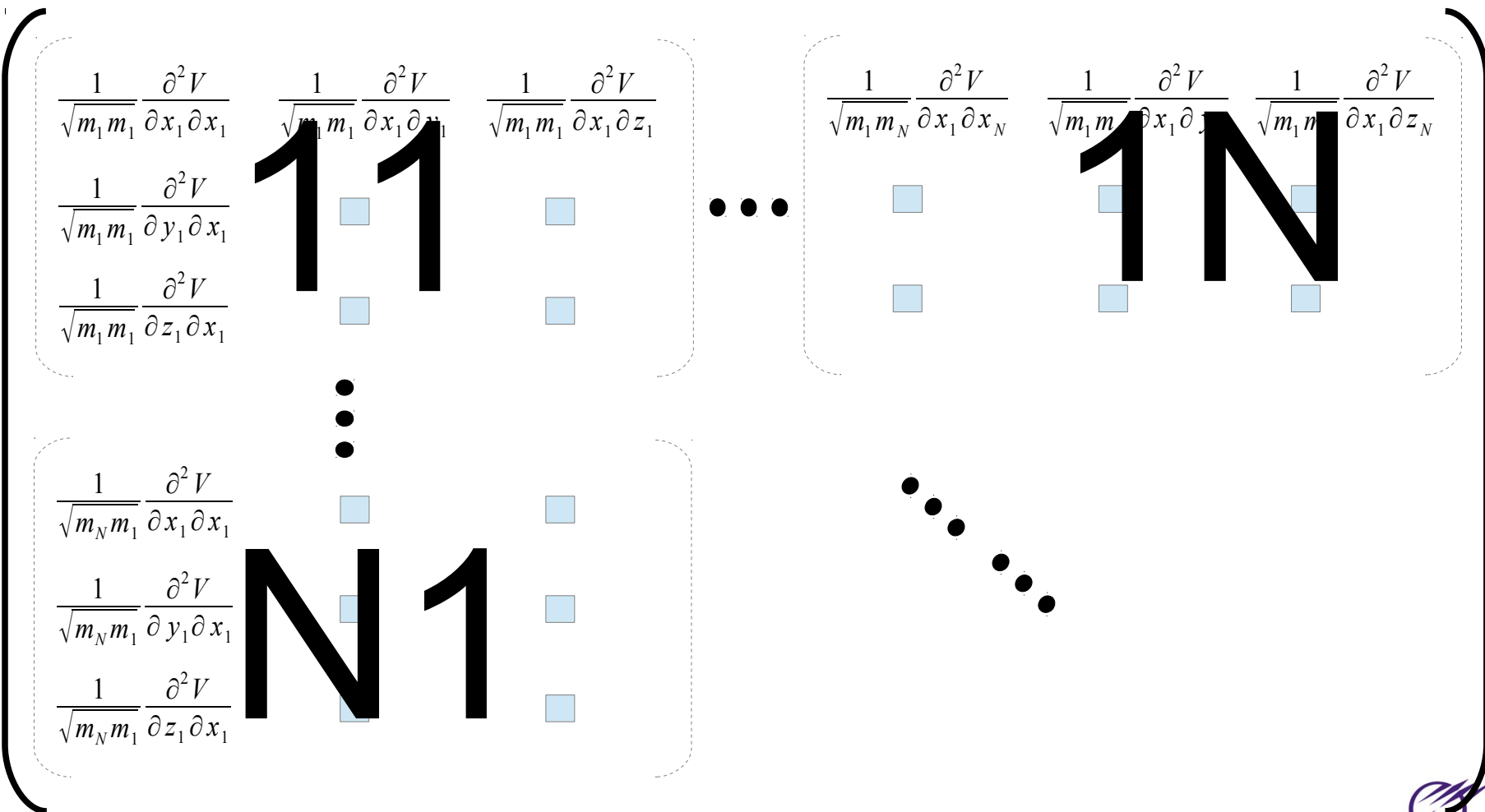
Do j=1, N dF_jx_dz, dF_j_dz, dF_jz_dz

Enddo

6 x N appels de force
→ Peut être gourmand en temps de calculs

Matrice dynamique

Dimension $3N \times 3N = (N \times N) \times (3 \times 3)$



Diagonalisation

31

Obtention des valeurs et vecteurs propres

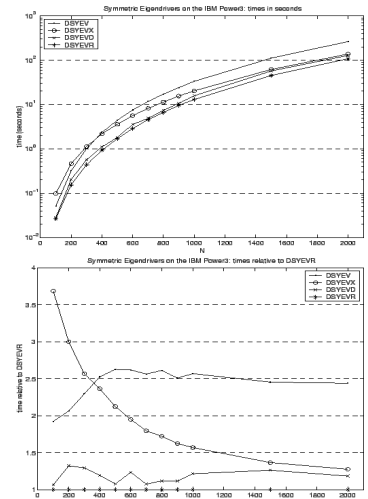
$$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{M} \mathbf{U}$$

LAPACK

call **DSYEV**(jobz,uplo,3*Ntot,matrix,3*Ntot,**W**,WORK,3*Ntot*3-1,info)



Diagonalisation de matrices de grandes dimensions coûteux en temps de calcul



Plus gros systèmes : JADAMILU → méthode itérative
(JACOBI-DAVIDSON method with Multilevel ILU preconditioning)

→ <http://homepages.ulb.ac.be/~jadamilu/>

Diagonalisation de la matrice dynamique

Exemples de temps de calculs :

Potentiel empirique : Stillinger-Weber (Si) – code maison –
Structure diamant avec CLP - (code maison / lapack)

216 atomes	Remplissage : 14.secondes	Diagonalisation : 0.833 s
512 atomes	Remplissage : 93 secondes	Diagonalisation : 28 s
1000 atomes	Remplissage : 470 s	Diagonalisation : 107 s

ab initio ... ? Evaluer le temps de remplissage sachant qu'il faut 6 x N calculs de structure électronique (Wavefunction optimization)

$$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{M} \mathbf{U}$$

33 Densité d'état de vibration (spectre de vibration)

3N valeurs propres



$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_i)$$



3N-3 ou 3N-6 en fait (mode de translation, cf. slides suivants)

$$\int_0^{+\infty} g(\omega) d\omega = 1$$

$$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{M} \mathbf{U}$$

3N valeurs propres

ω_1	ω_2	ω_{3N}
------------	------------	---------------

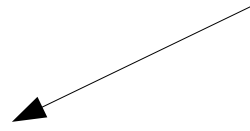
3N vecteurs propres

$U_{x,1}^1$
$U_{y,1}^1$
$U_{z,1}^1$

$U_{x,1}^2$
$U_{y,1}^2$
$U_{z,1}^2$

$U_{x,1}^{3N}$
$U_{y,1}^{3N}$
$U_{z,1}^{3N}$

Directions de vibration de l'atome 1 associées au mode de vibration ω_1



$U_{x,2}^1$
$U_{y,2}^1$
$U_{z,2}^1$

$U_{x,2}^2$
$U_{y,2}^2$
$U_{z,2}^2$

$U_{x,2}^{3N}$
$U_{y,2}^{3N}$
$U_{z,2}^{3N}$

.
.

.
.

.
.

$U_{x,N}^1$
$U_{y,N}^1$
$U_{z,N}^1$

$U_{x,N}^2$
$U_{y,N}^2$
$U_{z,N}^2$

$U_{x,N}^{3N}$
$U_{y,N}^{3N}$
$U_{z,N}^{3N}$

$$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{M} \mathbf{U}$$

3N valeurs propres

ω_1	ω_2	ω_{3N}
------------	------------	---------------

35

3N vecteurs propres

$$U_{x,1}^1$$

$$U_{x,1}^2$$

$$U_{x,1}^{3N}$$

$$U_{y,1}^1$$

$$U_{y,1}^2$$

$$U_{y,1}^{3N}$$

$$U_{z,1}^1$$

$$U_{z,1}^2$$

$$U_{z,1}^{3N}$$

Directions de vibration de l'atome 2 associées au mode de vibration ω_1



$U_{x,2}^1$
$U_{y,2}^1$
$U_{z,2}^1$

$$U_{x,2}^2$$

$$U_{x,2}^{3N}$$

$$U_{y,2}^2$$

$$U_{y,2}^{3N}$$

$$U_{z,2}^2$$

$$U_{z,2}^{3N}$$

.

.

.

.

.

.

.

.

.

$$U_{x,N}^1$$

$$U_{x,N}^2$$

$$U_{x,N}^{3N}$$

$$U_{y,N}^1$$

$$U_{y,N}^2$$

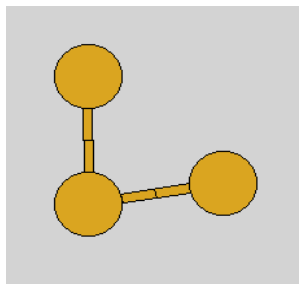
$$U_{y,N}^{3N}$$

$$U_{z,N}^1$$

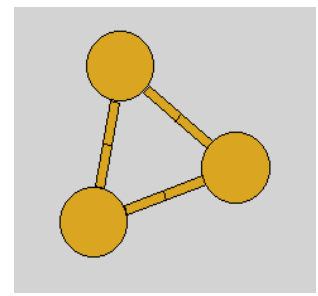
$$U_{z,N}^2$$

$$U_{z,N}^{3N}$$

Exemple : 3 atomes de Si



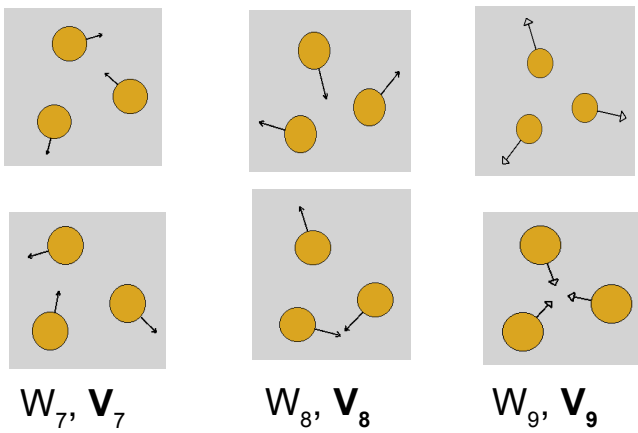
Optimisation de la géométrie



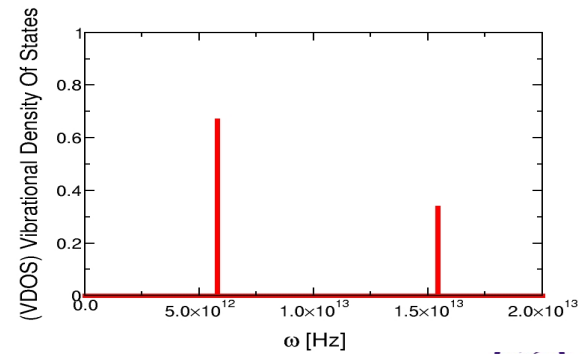
Symétrie C_3 → 3 valeurs propres dont 2 dégénérées

Matrice dynamique : 9x9 elements
 Diagonalisation : 9 valeurs propres, W_1, W_2, \dots, W_9

3 degrés de liberté = translation
 3 degrés de liberté = rotation → reste 3 modes de vibration



$g(\omega)$



Représenter les modes de vibration

Par exemple, avec xmakemol

3

Si	-0.1258	-0.1623	0.0376 atom_vector	0.1319	0.5546	0.0912
Si	2.2772	0.6374	0.4297 atom_vector	0.4173	-0.3989	-0.0052
Si	0.3486	2.3250	0.4327 atom_vector	-0.5493	-0.1557	-0.0859

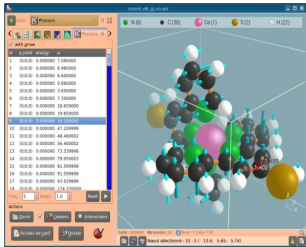
Cf Démo

Autres logiciels :

Jmol

v_sim : http://inac.cea.fr/L_Sim/V_Sim/user_guide.html#phonons

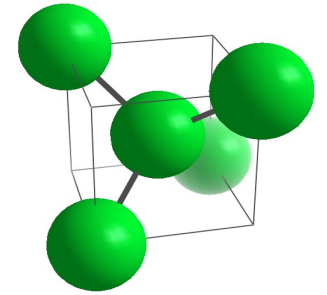
... to update ..



Exercice

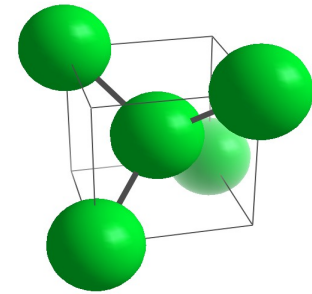
Molécule Si_5

Nombre de modes de vibration ?



Exercice

39



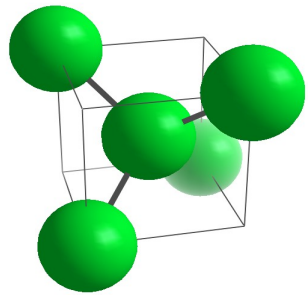
Molécule Si_5

Nombre de modes de vibration ? $3 \times 5 - 6 = 9$

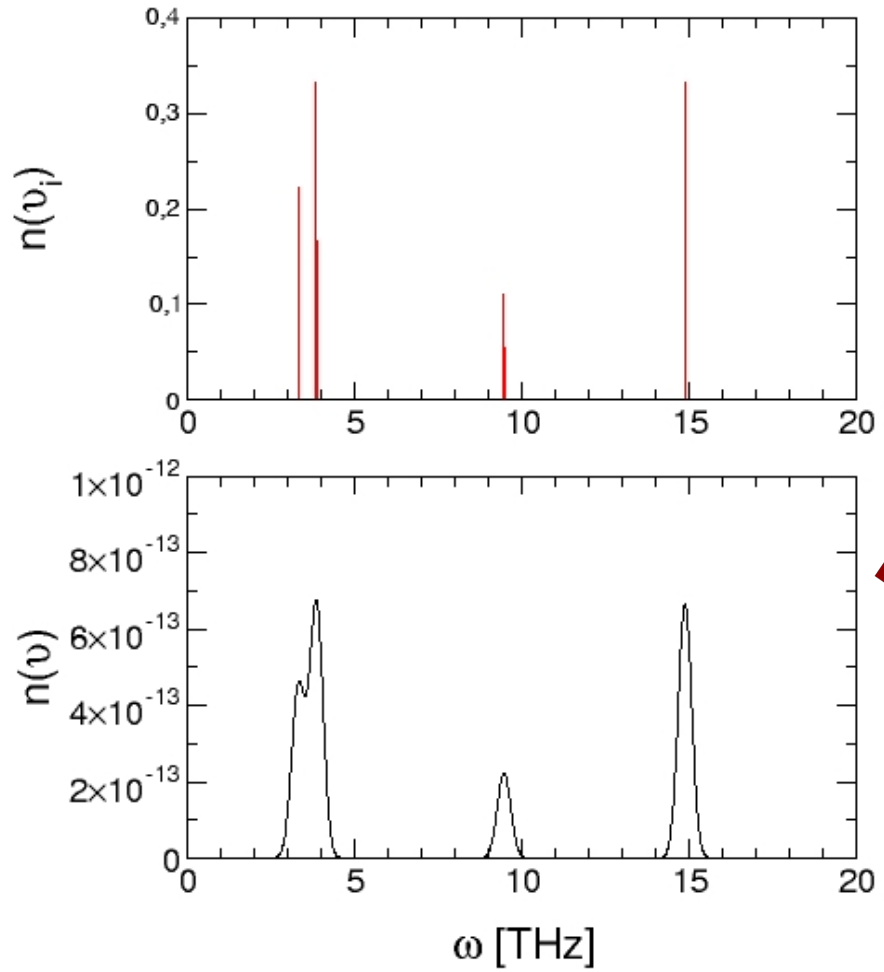
La diagonalisation donne 15 valeurs propres mais
6 valeurs (petites fréquences) peuvent être négatives
→ degrés de liberté rotation / translation

Exercice

Après Diagonalisation de la MD



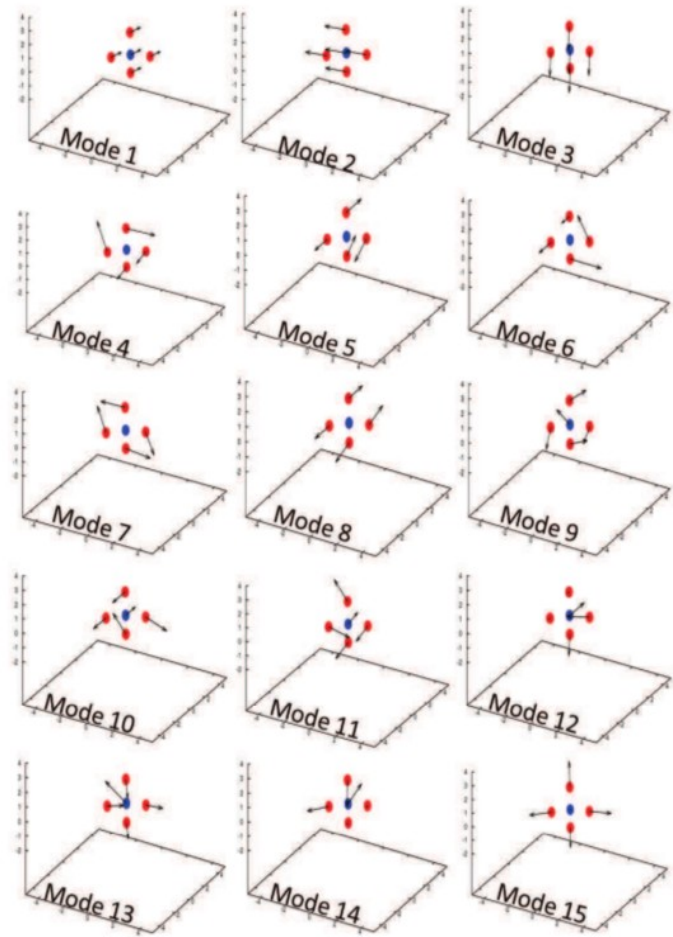
Molécule Si₅



Convolution
par une
Gaussienne
de largeur
0.2 THz

$$n_{conv}(v) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} \int n(v') \exp\left(-\frac{(v-v')^2}{2\Delta^2}\right) dv'$$

Symétrie T_d

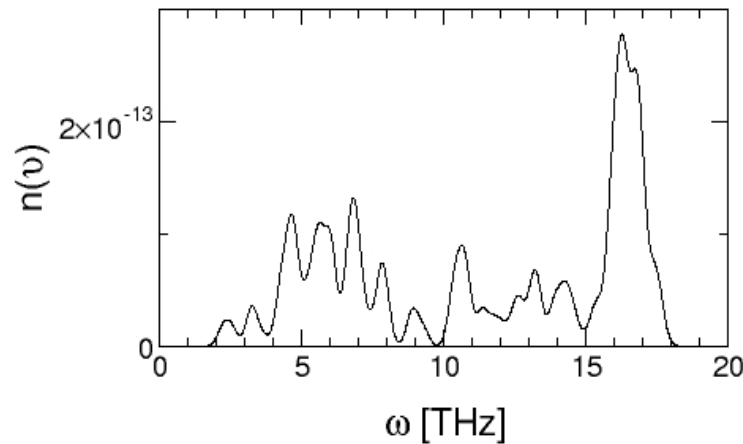
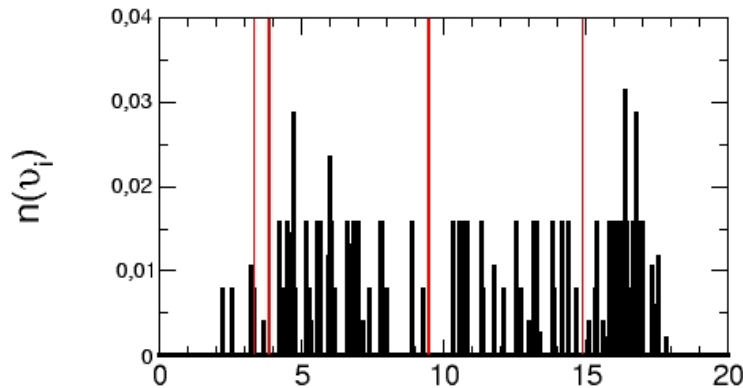


Thèse B. Mantsi 2012

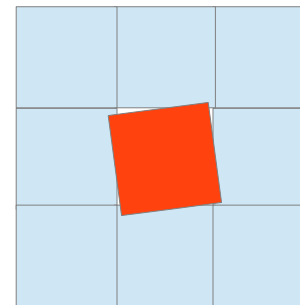
Systèmes avec CLP

$$\omega^2 U = M U$$

Conditions aux Limites Périodiques (cristaux, amorphes)
 → pas de degrés de libertés de rotations

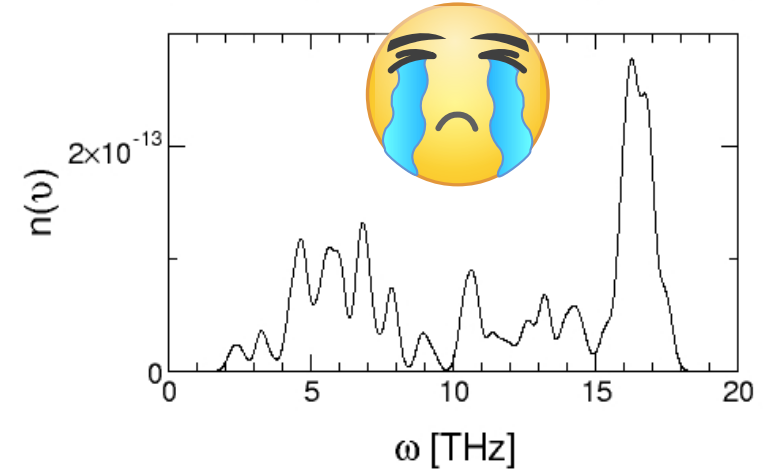
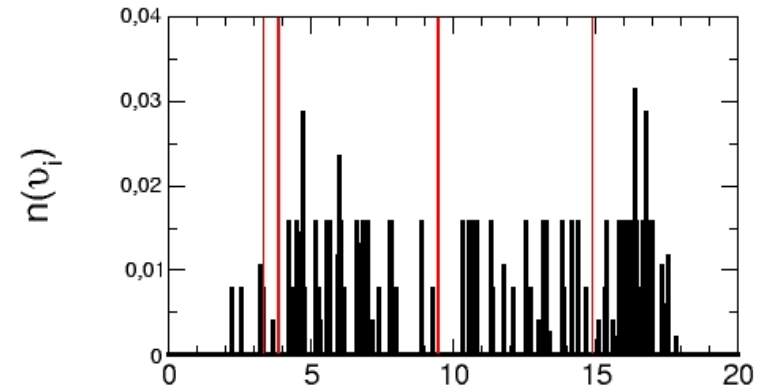
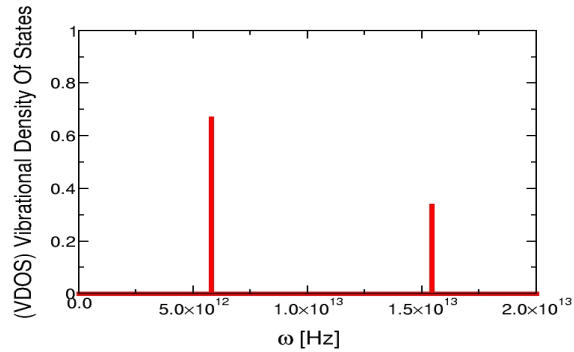
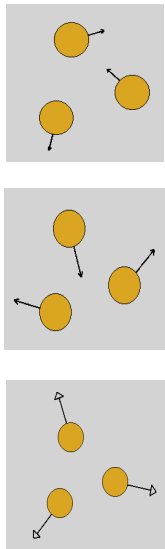


3N-3 valeurs propres (-3 ?)



La diagonalisation de la matrice Dynamique donne 3N Valeurs propres
 !! 3 vp correspondent aux degrés de liberté de translation (peuvent être négatives)

Analyse des modes : Densités d'état partielles



Densités d'états partielles

44

Densité d'états de vibration totale

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_i)$$

$$= \sum_{i \in \alpha} g_{\alpha}(\omega)$$

Densité d'états de vibration Partielle

$$g_{\alpha}(\omega_p) = g(\omega_p) \sum_{i \in \alpha} |V_i(\omega_p)|^2$$

$$\sum_{i \in \alpha} |V_I(\omega_p)|^2 = 1$$

ω_1

Exemple :

$$\left. \begin{matrix} V_{x,1}^1 \\ V_{y,1}^1 \\ V_{z,1}^1 \end{matrix} \right\} |V_{1x}(\omega_i)|^2 + |V_{1y}(\omega_i)|^2 + |V_{1z}(\omega_i)|^2 = P_1(\omega_i)$$

Contribution de l'atome 1
à
 $g(\omega)$

$V_{x,2}^1$
 $V_{y,2}^1$
 $V_{z,2}^1$

est

$$g_1(\omega_i) = g(\omega_i) P(\omega_i)$$

$V_{x,N}^1$

$V_{y,N}^1$

$V_{z,N}^1$

Exemple : verre CAS

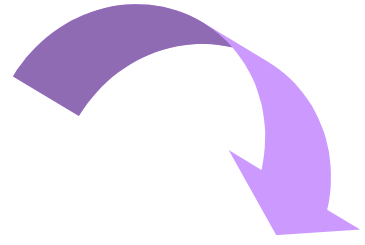
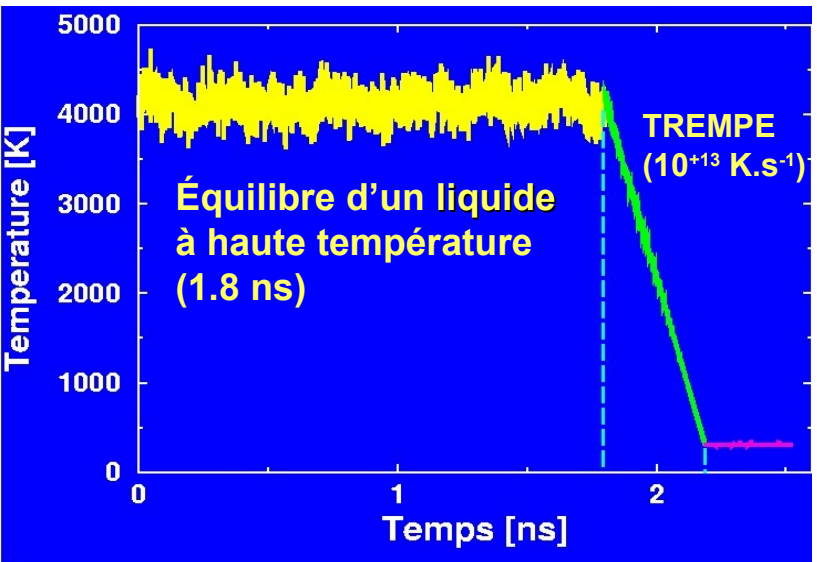
45

Thèse P. GANSTER (2004)

Exemple : verre CAS

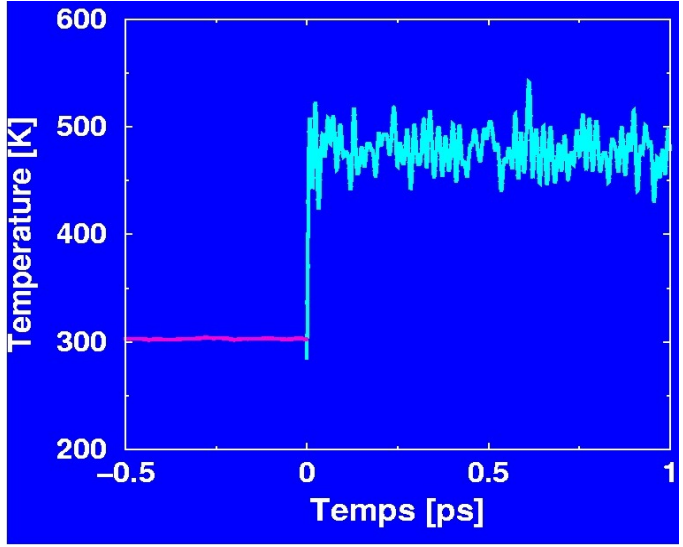
Génération de la structure amorphe

DM Classique



Poursuite de la dynamique avec CPMD

DM *ab initio*



- Modèle en DM classique
- Modèle en DM *ab initio*
- Validation du modèle de DM classique

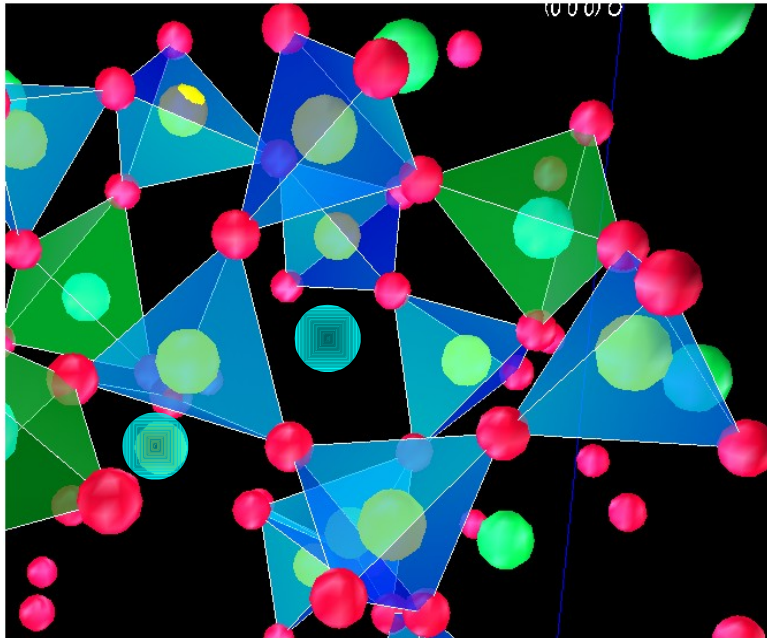
Systemes de 100 –200 atomes

Exemple : verre CAS

47

Structure du verre d'oxyde

67 % SiO_2 12 % Al_2O_3 21 % CaO



Si et Al : formateurs d'un réseau de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 connectés entre eux par des atomes d'oxygène dits pontants (OP)

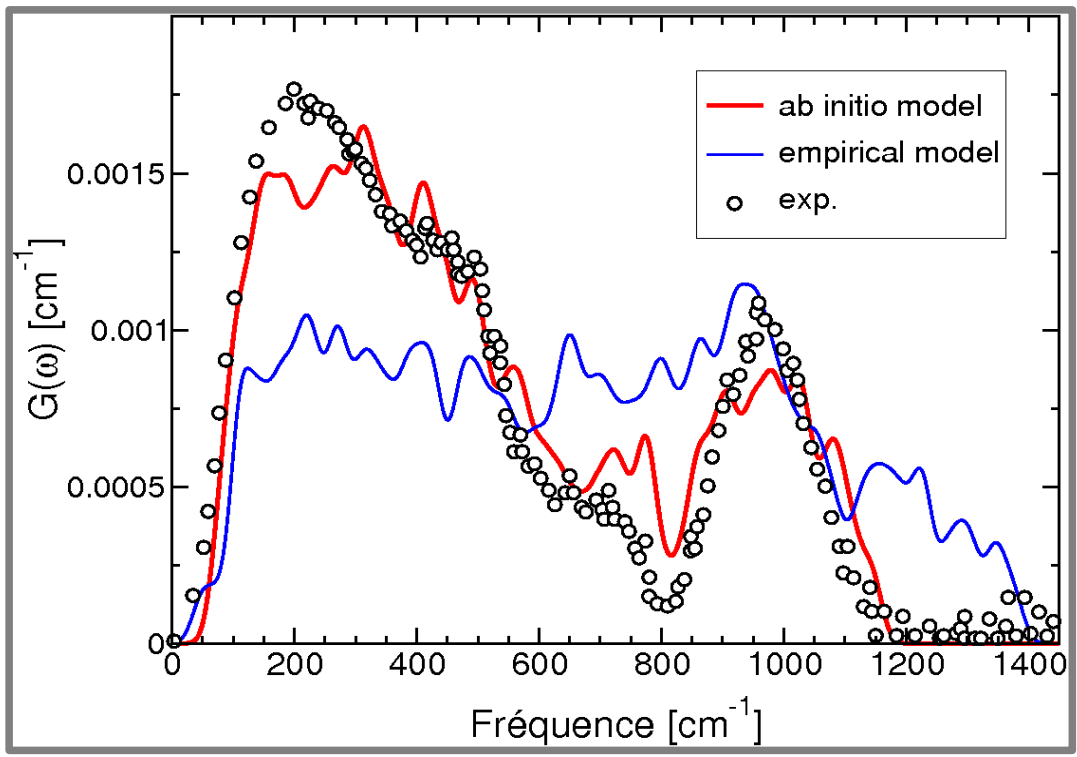
Ca : modificateur de réseau
⇒ brise la connection entre tétraèdres,
⇒ atomes d'oxygène non pontants (ONP)

compensateur de charge AlO_4^-

Exemple : verre CAS

Propriétés vibrationnelles (neutron)

Après optimisation des géométries (0K)



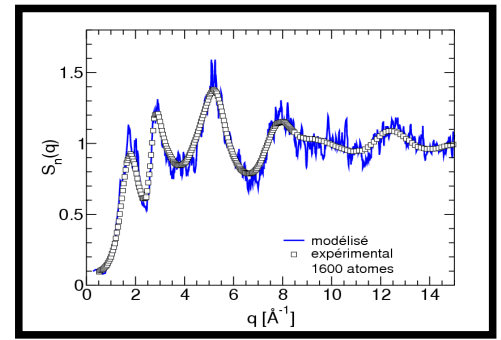
Comparaison diffusion inélastique des neutrons (ILL)

$$G(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \frac{\bar{b}_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} g_{\alpha}(\omega)$$

$\alpha = \text{Si, O, Al, Ca}$

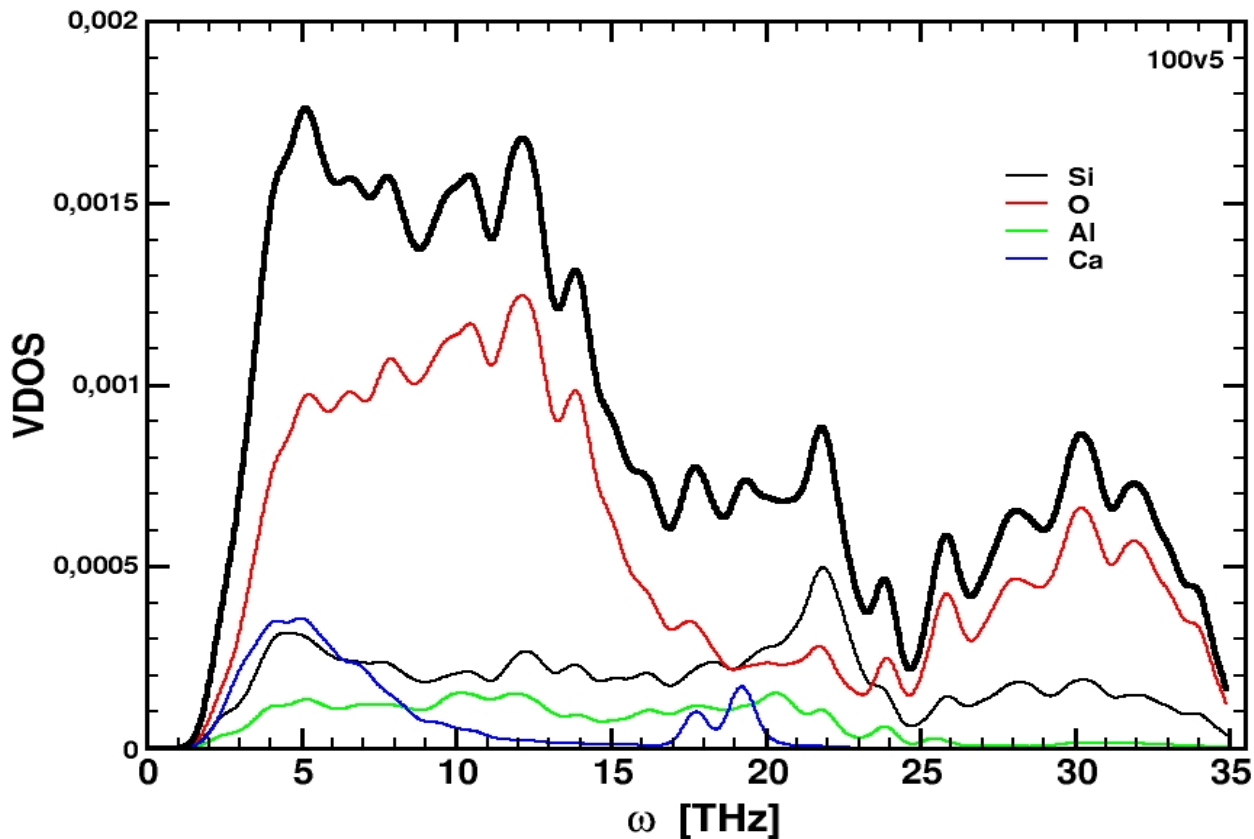
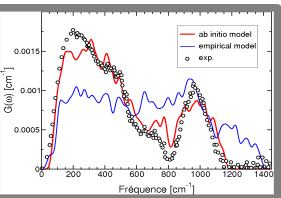
Modèles empiriques : bonnes propriétés structurales
Moins bonnes propriétés vibrationnelles

Modèles *ab initio* : bonnes propriétés vibrationnelles (bonne description des forces)



Exemple : verre CAS

Densités d'états de vibration partielles



Exemple : verre CAS

50

Analyse des états de vibration

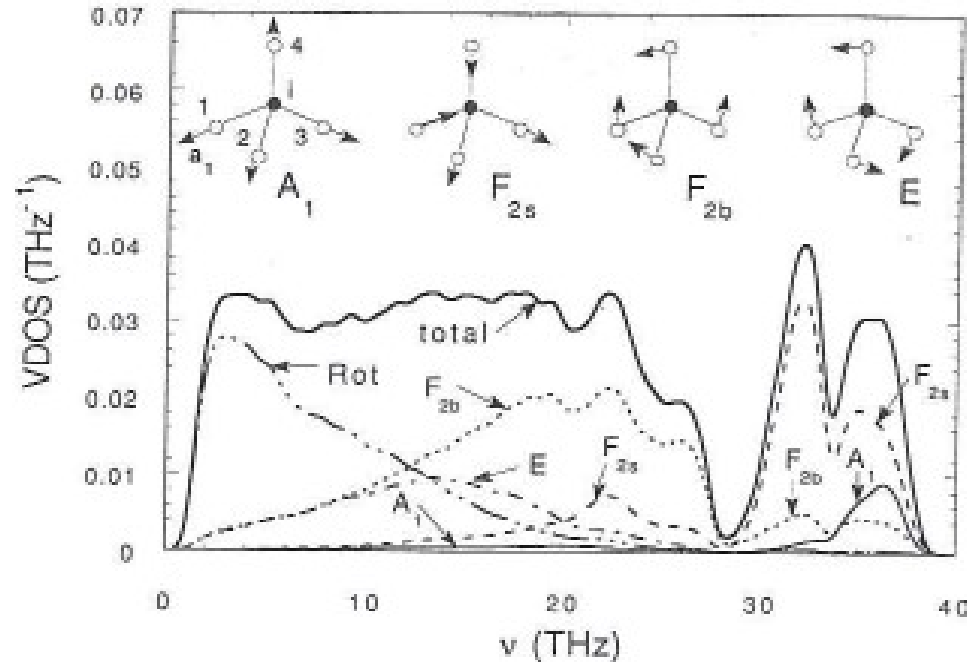


FIG. 15. The partial VDOS for the projections onto the vibrations of SiO_4 structural units: A_1 stretching (the solid gray line), F_2 stretching (the dashed line), F_2 bending (the dotted line), E bending (the dot-dashed line), solid-unit rotations (the triple dot-dashed line), and their sum (the black solid line) coinciding with the total VDOS. The atomic displacements in SiO_4 units for symmetric (A_1) and asymmetric (F_{2s}) stretching and also F_2 and E bending are shown schematically in the inset.

Mode de vibration de SiO_2
(tétraèdres SiO_4)

S.N. Taraskin and S.R. Elliott
PRB 56, 8605 (1997)

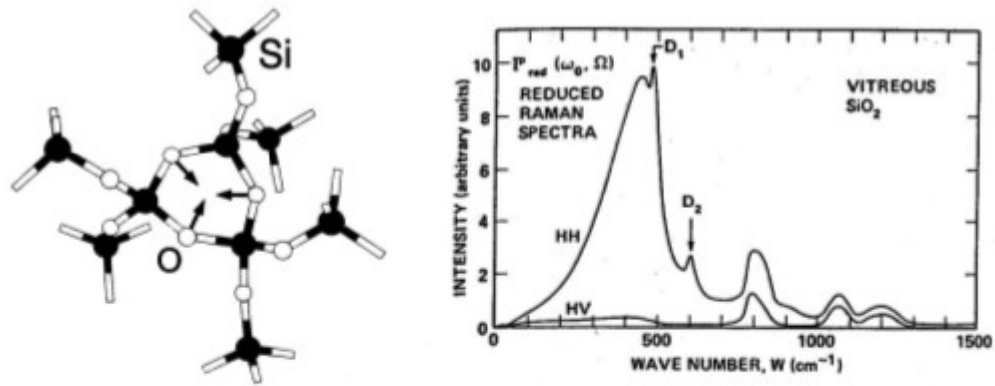
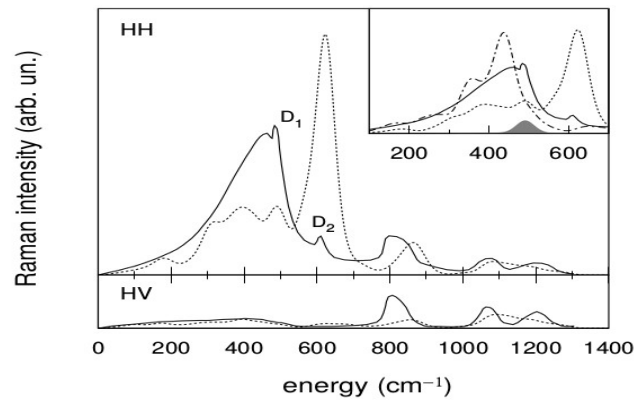
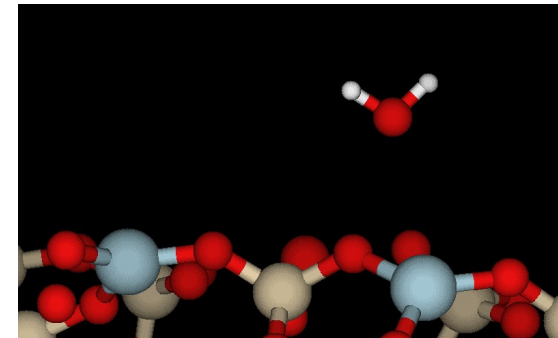
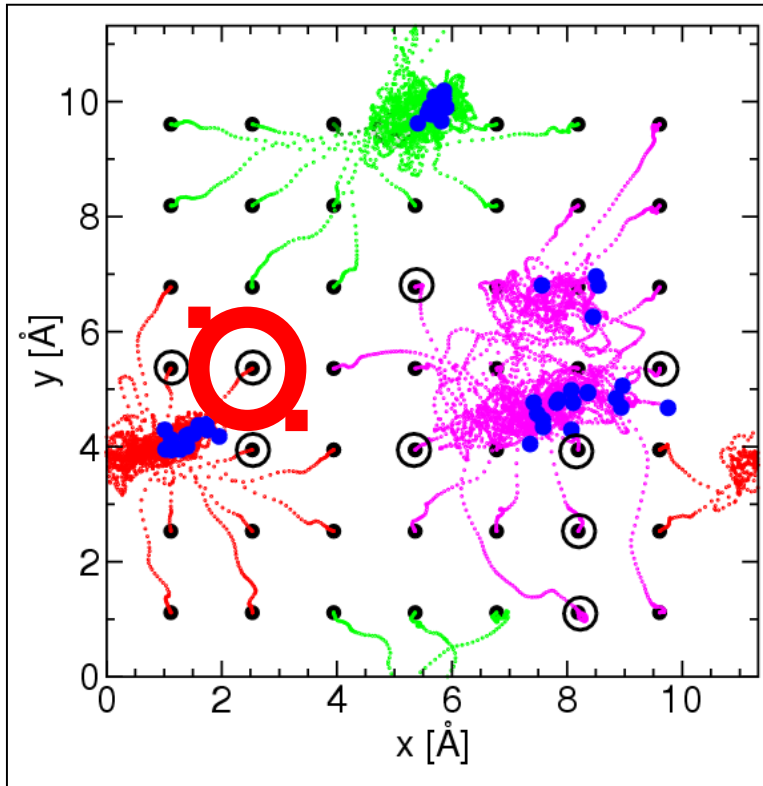


Figure 1.2: The breathing mode of oxygen atoms in three-fold rings is responsible for the D₂ line in the Raman spectrum of v-SiO₂ [6].



Exemple : verre CAS

52 Interaction avec H₂O



- Position initiale
- Position finale
- ⊙ Cas où il y a dissociation

Exemple : verre CAS

Interaction avec H₂O : réaction chimique

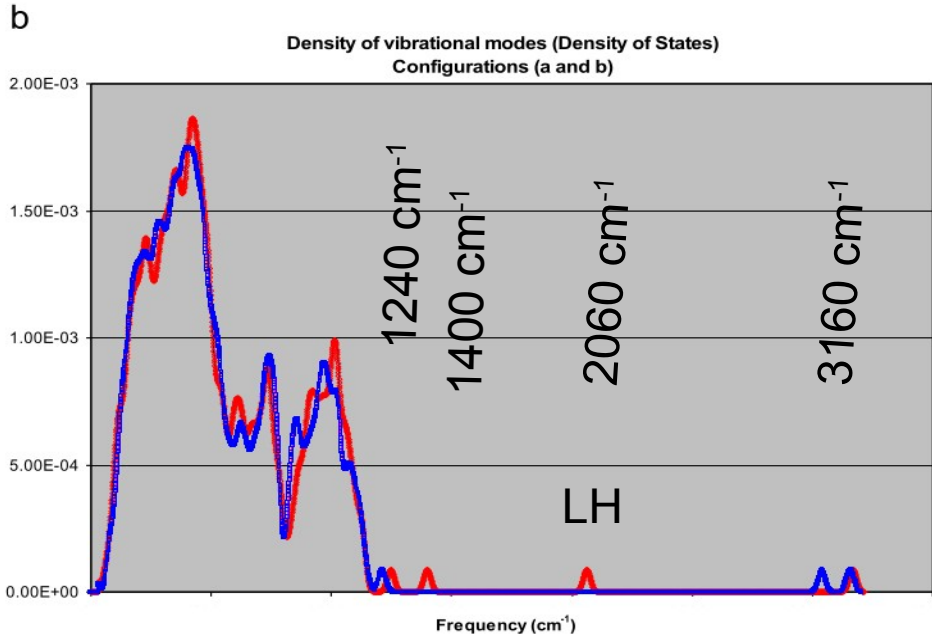
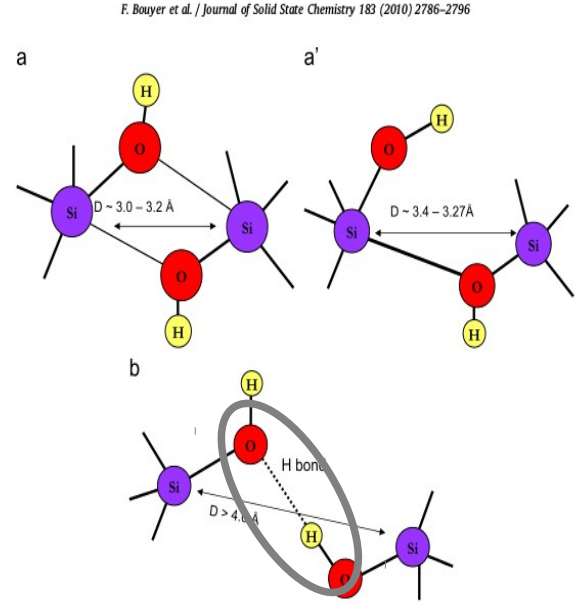
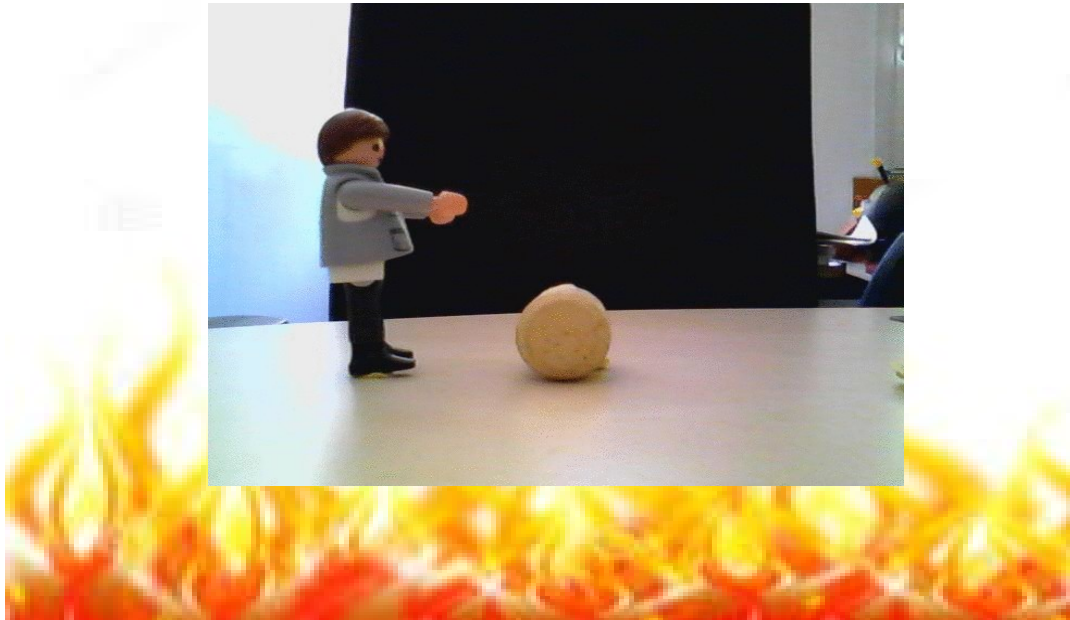


Fig. 2. Density of vibrational modes (density of states) for both configurations (a) and (b) (see Fig. 1).



F. Bouyer et al., J. Solid Stat. Chem. 183, 2786 (2010)

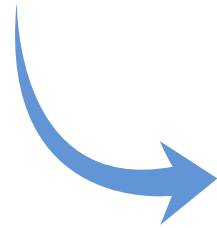
Phonons et ... Diffusion



Coefficient de diffusion

1^{ère} loi de Fick

$$J = -\mathbf{D} \nabla c$$



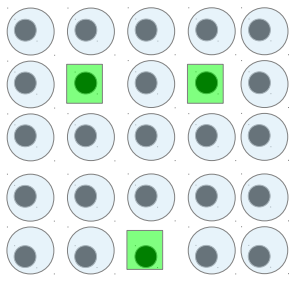
Autodiffusion

$$\sim \sum_{\text{def}} C_{\text{def}}(T) \cdot D_{\text{def}}(T)$$

$$C_{\text{def}} = \exp\left[\frac{\Delta S_f^i}{k_B}\right] \exp\left[\frac{\Delta E_f^i}{k_B T}\right]$$

Coefficient de diffusion

Concentration de défauts (mécanismes lacunaires)



- N_{tot} sites = $N + n$
- N atoms
- n vacancies

Entropie de configuration =
 Nombre d'Arrangement de n lacunes
 sur N_{tot} sites

$$C_{N_{tot}}^n = \frac{N_{tot}!}{n!(N_{tot}-n)!} = \frac{(N+n)!}{n!N!}$$

$$S_C = k_B \ln \frac{(N+n)!}{n!N!}$$

$$S_C = k_B N \ln \left[\frac{(N+n)}{N} \right] + k_B n \ln \left[\frac{N+n}{n} \right]$$

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$$

$$\Delta G = n \cdot H_f - T S_c - n T S_f$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = 0$$

$$H_f + k_B T \ln(c_v) - T S_f = 0$$

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - T S_f}{k_B T}\right)$$

Coefficient de diffusion

57

Concentration de défauts (énergie de formation)

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - T S_f}{k_B T}\right)$$

OK ? cf. cours de Maylise

Coefficient de diffusion

58

Concentration de défauts (entropie de formation)

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - T S_f}{k_B T}\right)$$

$$S_f = S_{f,conf} + S_{f,vib}$$



Nombre de façons de placer le défaut dans la maille élémentaire

Ex. : lacune dans Si : $S_{f,conf} = k_B \ln(3)$

Coefficient de diffusion

59 Concentration de défauts (entropie de formation)

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - T S_f}{k_B T}\right)$$

$$S_f = S_{f,conf} + S_{f,vib}$$



Désordre vibrationnelle du à l'introduction du défaut

Coefficient de diffusion

60 Concentration de défauts (entropie de formation)

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - T S_f}{k_B T}\right)$$

$$S_f = S_{f,conf} + S_{f,vib}$$



Désordre vibrationnelle du à l'introduction du défaut

Entropie vibrationnelle ?

Coefficient de diffusion

Concentration de défauts (entropie de formation)

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - TS_f}{k_B T}\right)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta(\frac{1}{2} + n)\hbar\omega}$$

Fonction de partition de n oscillateurs harmoniques quantiques

$$S = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\beta} \ln Z \right)$$

$$S = k_B \int [(n+1) \ln(n+1) - n \ln(n)] g(\omega) d\omega$$

où $n = \left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right)^{-1}$

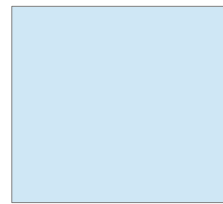
Coefficient de diffusion

Concentration de défauts (entropie de formation)

$$c_v = \exp\left(\frac{-H_f - T S_f}{k_B T}\right)$$

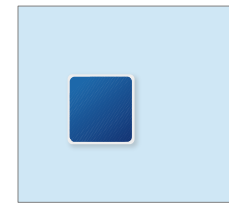
$$S_f = S_{f,conf} + S_{f,vib}$$

Structure sans défaut



$$g^0(\omega)$$

Structure avec défaut

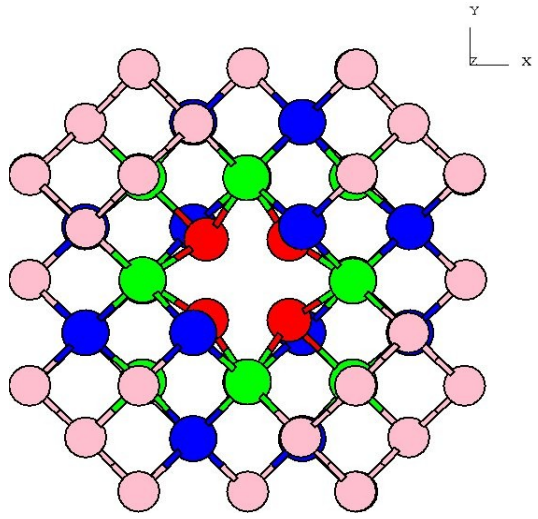


$$g^{\text{def}}(\omega)$$

$$\Delta S_{f,vib}^{\text{def}} = \int_0^{\infty} [g^{\text{def}}(\omega) - g^0(\omega)] \varphi(\nu) d\nu$$

$$\varphi(\nu) = \frac{h\nu}{2k_B T} \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) - k_B \ln \left[2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \right]$$

Entropie vibrationnelle

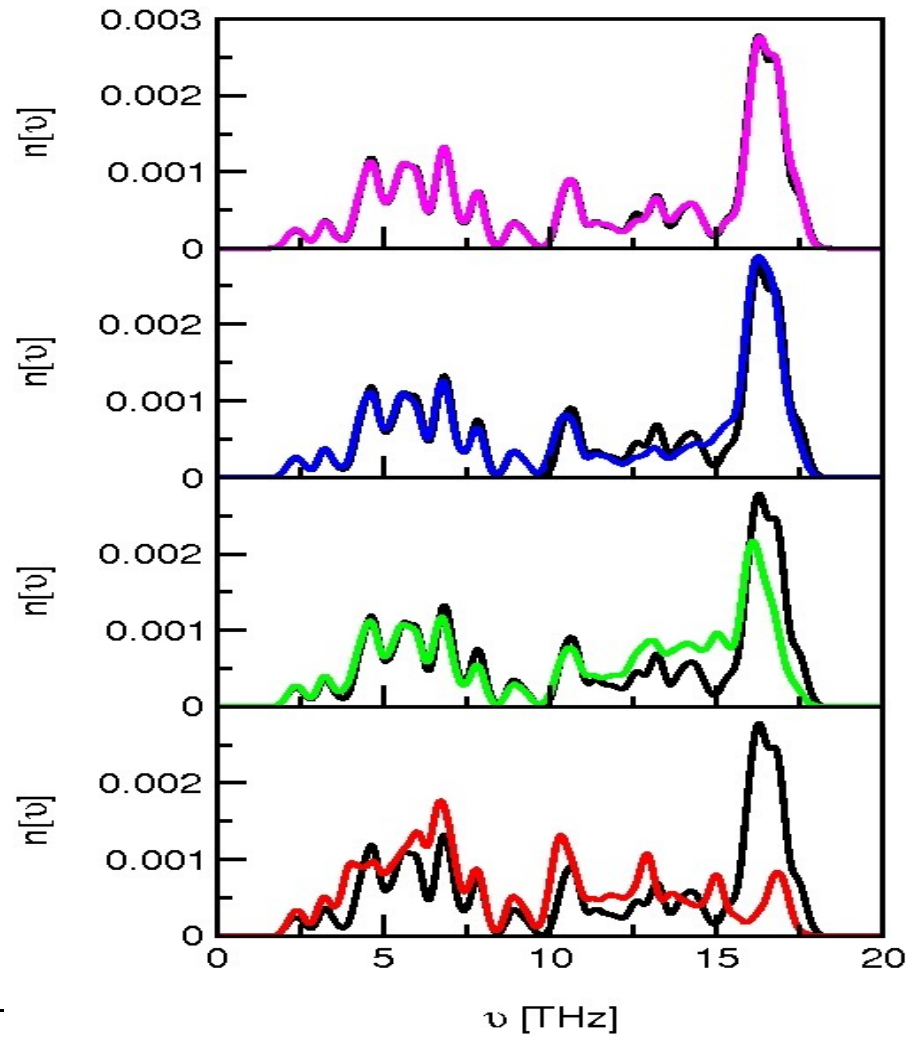


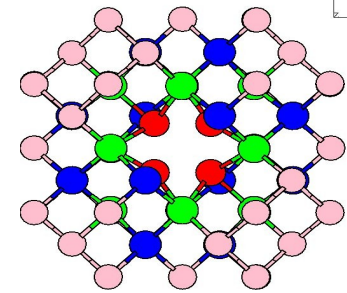
Toutes températures :

$$\Delta S_{f,vib}^{def} = \int_0^{\infty} [g^{def}(\omega) - g^0(\omega)] \varphi(\nu) d\nu$$

Limite haute température :

$$\Delta S_{f,vib}^{def} \approx 3 Z^{def} k_B \frac{\bar{\nu}^0 - \bar{\nu}^{def}}{\bar{\nu}^0}$$





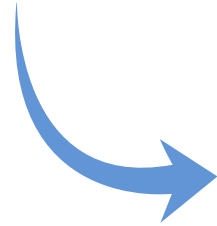
Coefficient de diffusion

64

Diffusivité et pré-facteur

1^{ère} loi de Fick

$$J = -\mathbf{D} \nabla c$$



Autodiffusion

$$\sim \sum_{\text{def}} C_{\text{def}}(T) \cdot \boxed{D_{\text{def}}(T)}$$

Diffusivité du défaut

$$D_{\text{def}}(T) = D_m^{\text{def}} \exp\left[\frac{\Delta E_m^{\text{def}}}{k_B T}\right]$$

Pré-facteur de diffusion

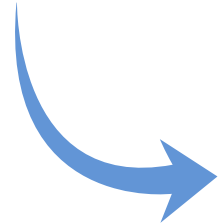
$$D_m^{\text{def}} = g^{\text{def}} f^{\text{def}} a^2 \boxed{v_0^{\text{def}}} \exp\left(\frac{\Delta S_{m,\text{vib}}^{\text{def}}}{k_B}\right)$$

Coefficient de diffusion

Diffusivité et pré-facteur

1^{ère} loi de Fick

$$J = -D \nabla c$$



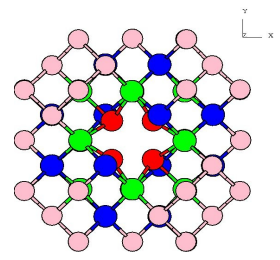
Autodiffusion

$$\sim \sum_{\text{def}} C_{\text{def}}(T) \cdot D_{\text{def}}(T)$$

Diffusivité du défaut

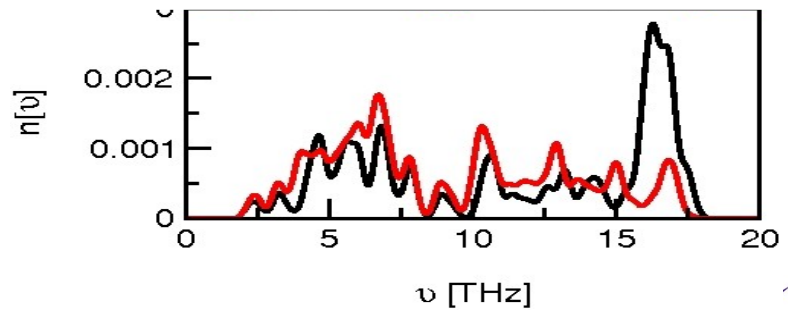
$$D_{\text{def}}(T) = D_m^{\text{def}} \exp\left[\frac{\Delta E_m^{\text{def}}}{k_B T}\right]$$

Fréquence de saut
= moyenne du spectre partiel des atomes premiers voisins



Pré-facteur de diffusion

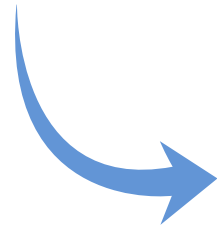
$$D_m^{\text{def}} = g^{\text{def}} f^{\text{def}} a^2 \nu_0^{\text{def}} \exp\left(\frac{\Delta S_{m,vib}^{\text{def}}}{k_B}\right)$$



66 Diffusivité et pré-facteur

1^{ère} loi de Fick

$$J = -D \nabla c$$



Autodiffusion

$$\sim \sum_{\text{def}} C_{\text{def}}(T) \cdot D_{\text{def}}(T)$$

Diffusivité du défaut

$$D_{\text{def}}(T) = D_m^{\text{def}} \exp\left[-\frac{\Delta E_m^{\text{def}}}{k_B T}\right]$$

Pré-facteur de diffusion

$$D_m^{\text{def}} = g^{\text{def}} f^{\text{def}} a^2 v_0^{\text{def}} \exp\left[\frac{\Delta S_{m,vib}^{\text{def}}}{k_B}\right]$$

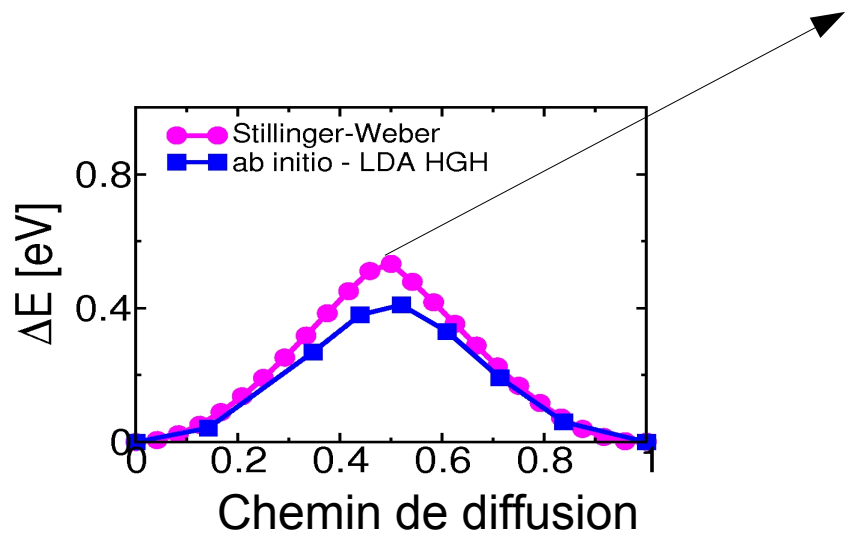
Besoin de connaître
L'état de transition

$$\Delta S_{m,vib}^{\text{def}} = (3Z^{\text{def}} - 1) \ln\left(\frac{\bar{v}^{\text{def}}}{\bar{v}^{\text{def}*}}\right)$$

Nombre d'atomes investis dans la migration
Du défaut

Coefficient de diffusion

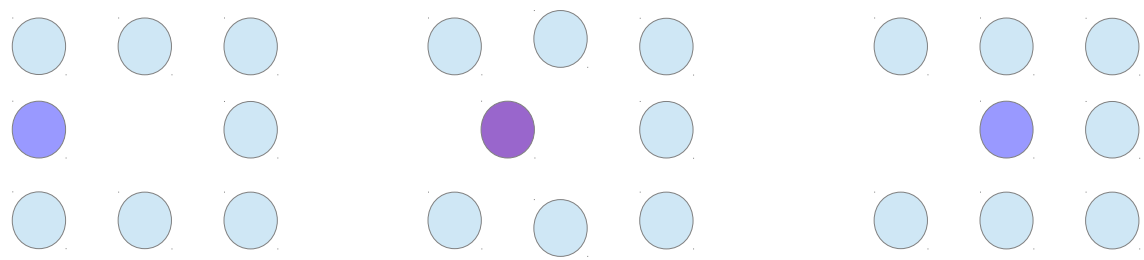
Diffusivité et pré-facteur



$$\Delta S_{m,vib}^{def} = (3Z^{def} - 1) \ln \left(\frac{\bar{v}^{def}}{\bar{v}^{def*}} \right)$$

Spectre de phonon
 Presente
 Une valeur
 Propre
 Negative

(point celle = position instable)
 → cf. methode ART

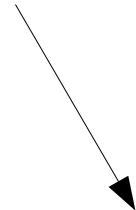
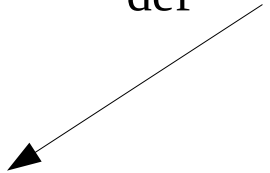


Coefficient de diffusion : phonons

$$J = -\mathbf{D} \nabla c$$



$$\sim \sum_{\text{def}} C_{\text{def}}(T) \cdot D_{\text{def}}(T)$$



$$C_{\text{def}} = \exp\left[\frac{\Delta S_f^i}{k_B}\right] \exp\left[\frac{\Delta E_f^i}{k_B T}\right]$$

$$D_{\text{def}}(T) = g^{\text{def}} f^{\text{def}} a^2 v_0^{\text{def}} \exp\left[\frac{\Delta S_{m,vib}^{\text{def}}}{k_B}\right] \exp\left[\frac{\Delta E_m^{\text{def}}}{k_B T}\right]$$

$$D(T, \epsilon) = f_v C_v (T, \epsilon) d_v (T, \epsilon) + f_i C_i (T, \epsilon) d_i (T, \epsilon)$$

Coefficient d'auto-diffusion total vs (T, ε)

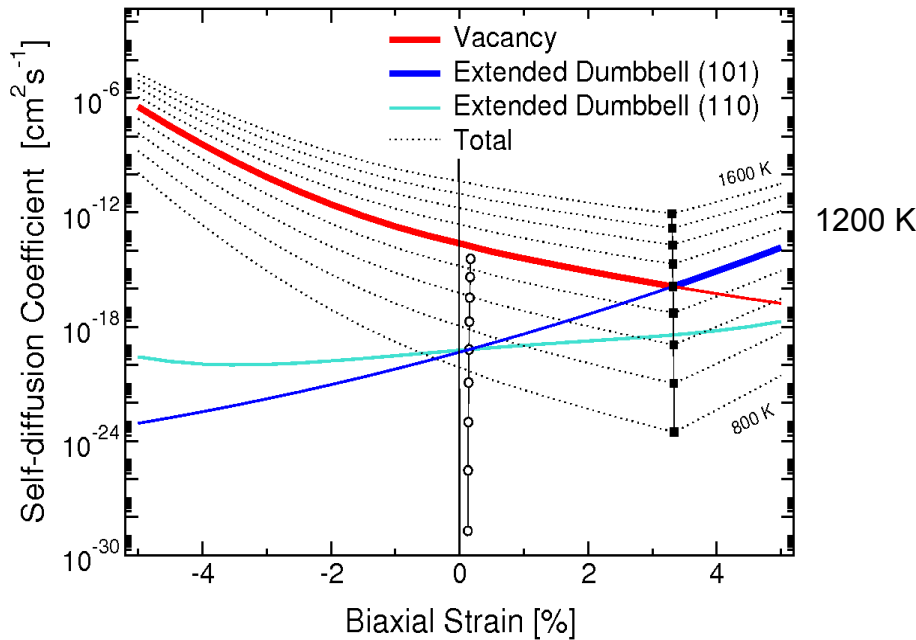
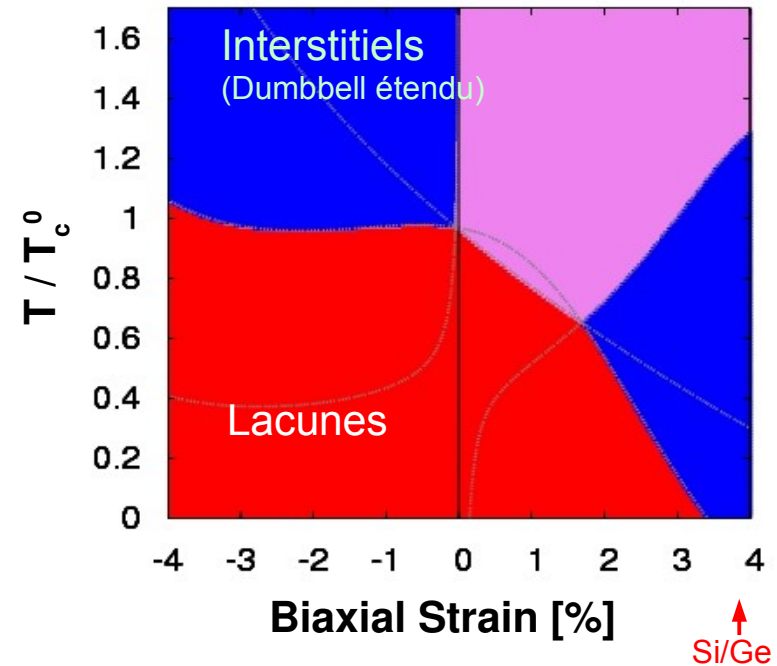


Diagramme de prédominance des mécanismes



Mécanismes de diffusion modifiés par la contrainte

P. Ganster, G. Trégliá, A. Saúl, Phys. Rev. B 79, 115205 (2009)

Conclusions

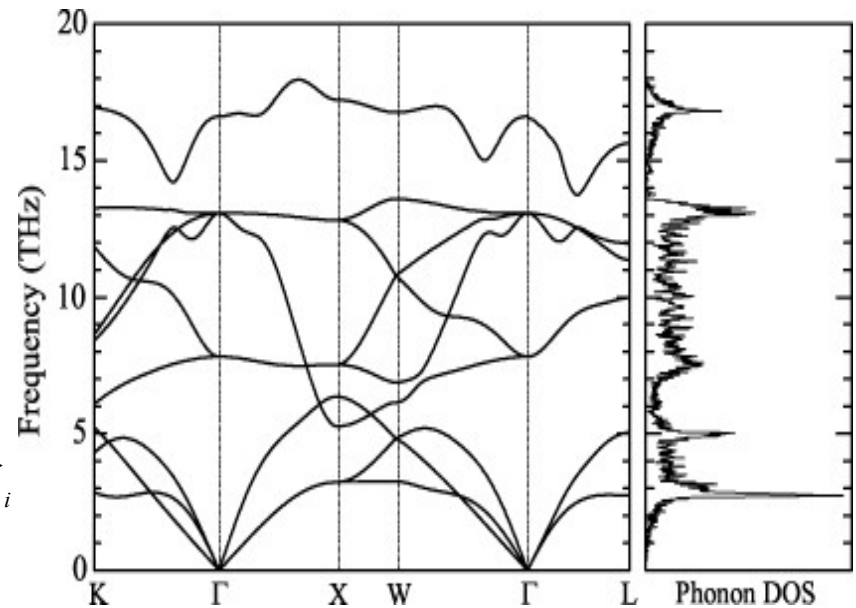
70

Ce qu'il reste à voir ...

Relations de dispersion (cristaux)

$$m_i \frac{d^2 u_i}{dt^2} = - \sum_j \Phi_{ij} u_j$$

$$\vec{K} \in \text{R.R.} \quad u_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} U_i e^{-i\omega t} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i}$$



$$\omega^2(\vec{K}) U_i = \sum_j \frac{\Phi_{ij} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{m_i m_j}} U_j$$

Conclusions

71

Ce qu'il reste à voir ...

Autre possibilité d'avoir accès aux phonons :

$$g(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \langle \vec{v}_{\alpha}(t) \cdot \vec{v}_{\alpha}(0) \rangle_{\alpha} e^{-i\omega t} dt$$

→ dynamique moléculaire de systèmes équilibrés à une température T

→ effets anharmoniques → systèmes hors équilibres

Intensité IR et Raman → constantes diélectriques et moments dipolaire
→ *ab initio*

Diffusion thermique

Conclusions

72

Ce qu'il reste à voir ...

Méthodes d'exploration des Surfaces d'énergie potentielles (ex. : ART)
→ chercher à sortir du bassin harmonique

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} \right|_{\mathbf{x}_0} = H(\mathbf{x}_0)$$

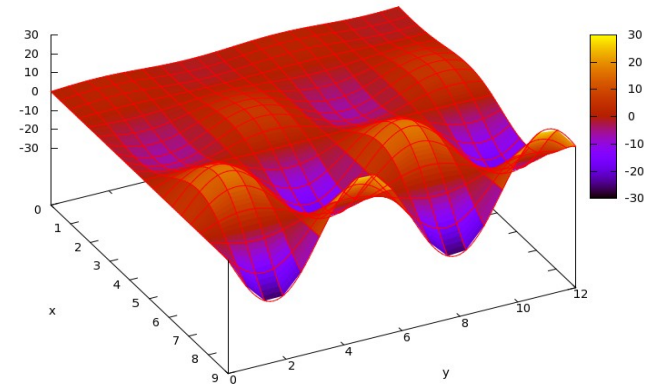
H is a matrix called "**Hessian**" .. diagonalization of H gives the spectrum of $H(\mathbf{x}_0)$
(spectrum is all eigenvalues obtained after diagonalization $\Sigma(H)$)

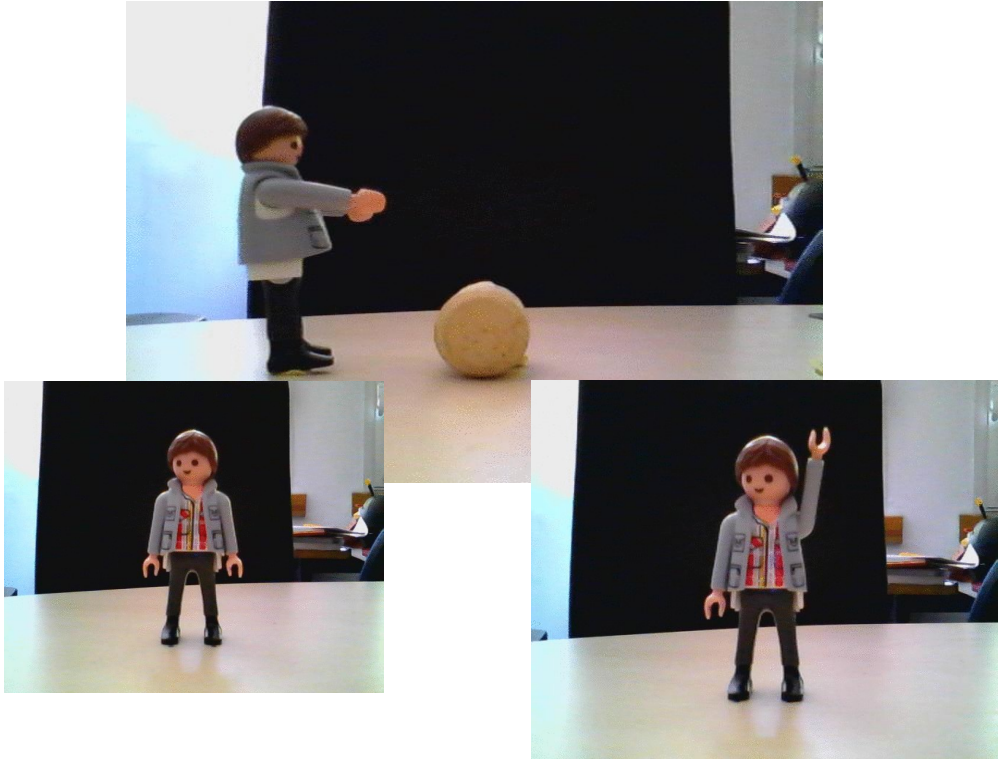
$$\begin{bmatrix} -1 & 3 & -1 \\ -3 & 5 & -1 \\ -3 & 3 & 1 \end{bmatrix}, \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

If all $\Sigma(H) < 0$ **Maximum**

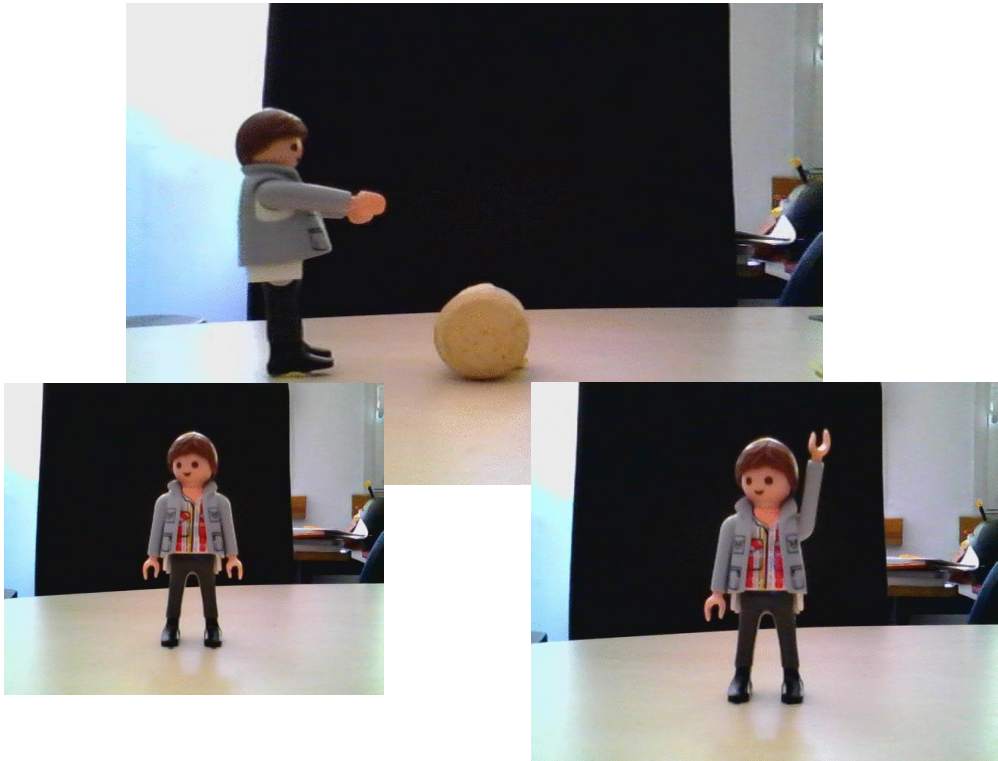
If all $\Sigma(H) >< 0$ **Saddle point** (All + except one
or All – exact one)

If all $\Sigma(H) > 0$ **Minimum** (harmonic approximation)





Merci pour votre attention



Merci pour votre attention

Autres grandeurs thermo à partir des phonons

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta(\frac{1}{2} + n)\hbar\omega} \quad \text{Where} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\beta} \ln Z \right) \longrightarrow S = k_B \int [(n+1) \ln(n+1) - n \ln(n)] g(\omega) d\omega$$

$$\text{where } n = \left(e^{\hbar\omega/k_{BT}} - 1 \right)^{-1}$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \quad C_v(T) = R \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right)^2} G(\omega) d\omega$$

Autres grandeurs qui peuvent être calculées à partir de $g(w)$