

Physique Théorique de la Matière Condensée

Unité Mixte de Recherche CNRS/Université Pierre et Marie Curie UMR 7600, Paris



PRÉSENTATION GÉNÉRALE

Le Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (anciennement Physique Théorique de Liquides) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) mène une activité dédiée à la modélisation de systèmes complexes en géné-

ral, et à certaines problématiques autour du verre et de la transition vitreuse en particulier. L'activité s'articule dans plusieurs pôles de laboratoire autour de méthodes de physique statistique et de simulations classiques ou quantiques pour la description de propriétés structurales, thermiques ou

dynamiques de systèmes vitreux ou à relaxation vitreuse.

Depuis plusieurs années, les chercheurs impliqués ont effectué des travaux dans différents domaines de la recherche verrière allant des verres iono-covalents, comme les chalcogénures ou les oxydes, aux systèmes organiques. Parmi ces travaux,

les plus importants concernent :

- Une approche théorique de la rigidité et de la fenêtre de réversibilité observée dans certaines gammes de coordinences de verres.
- Une modélisation théorique de la transition vitreuse fondée sur le concept de "frustration géométrique" dans les liquides.
- L'étude par Dynamique Moléculaire des propriétés thermodynamiques et structurales des glaces amorphes, de la germane et des silicates naturels fondus.
- La modélisation par Dynamique Moléculaire ab initio de verres et liquides chalcogénures comme matériaux à changement de phase.

Les chercheurs impliqués sont Bertrand Guillot (Directeur de l'unité), Richard Kerner, Matthieu Micoulaut, Nicolas Sator, Gilles Tarjus et Pascal Viot.

En outre, le laboratoire participe régulièrement à l'organisation de conférences ou d'ateliers autour de la modélisation des verres ou des systèmes à relaxation lente comme par exemple :

- Conférence *Networks in physics and biology*, Orléans, juin 2004 (organisé par M. Micoulaut, Y. Vaills et M.F. Thorpe)
- Atelier *From gases to glasses in granular matter: Thermodynamic and hydrodynamic aspects*, CECAM, Lyon, juin 2005 (organisé par P. Viot et J. Talbot).
- Atelier *Glasses meet glasses: reconciling views*, CECAM, Lyon, juin 2007 (organisé par M. Micoulaut, N. Mousseau et A. Pasquarello).
- Atelier *Structure and properties of GeO₂ and germanate systems*, IPGP, juin 2007 (organisé par M. Micoulaut et P. Richet).

THÈMES SCIENTIFIQUES AUTOUR DU VERRE

RIGIDITÉ ET PHASE INTERMÉDIAIRE DANS LES VERRES FORMATEURS DE RÉSEAU

La découverte récente d'une fenêtre de réversibilité définissant une phase élastique inter-

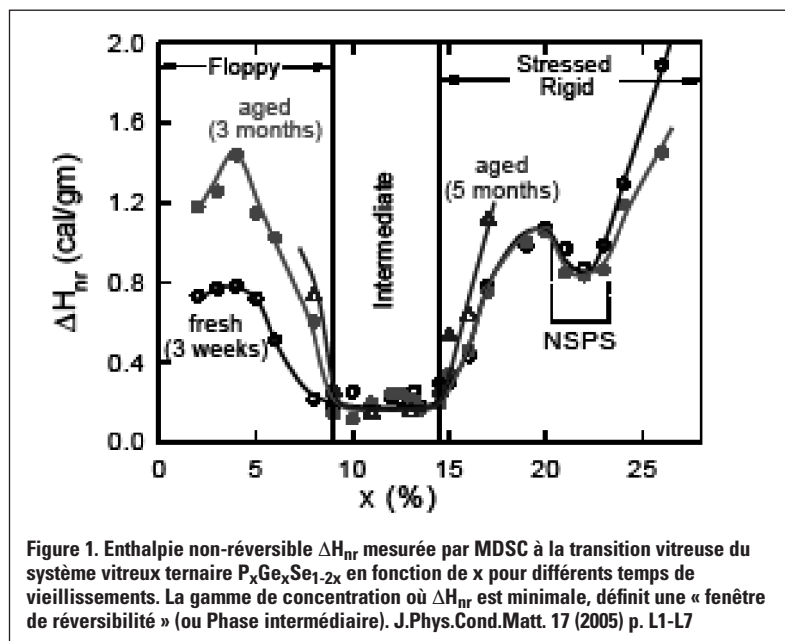


Figure 1. Enthalpie non-réversible ΔH_{nr} mesurée par MDSC à la transition vitreuse du système ternaire $P_xGe_xSe_{1-2x}$ en fonction de x pour différents temps de vieillissements. La gamme de concentration où ΔH_{nr} est minimale, définit une « fenêtre de réversibilité » (ou Phase intermédiaire). J.Phys.Cond.Matt. 17 (2005) p. L1-L7

médiaire entre les phases flexibles et rigides de verres chalcogénures formateurs de réseau (par exemple le système Ge-Se) a ouvert un nouveau champ d'investigation en physico-chimie des verres avec un potentiel d'applications technologiques indéniable.

Cette phase présente en effet des propriétés remarquables comme la quasi-absence de vieillissement dans la phase vitreuse, l'absence de contrainte au niveau microscopique, une transition vitreuse sans hystérèse, l'auto-organisation de sa structure qui peut disparaître sous l'effet de l'illumination, la densification du réseau vitreux. La théorie dite de Phillips-Thorpe a permis depuis longtemps de prédire à partir d'une analyse globale des contraintes de liaison interatomiques une seule transition de rigidité d'un réseau vitreux modifié structuralement à la coordinence moyenne de 2,4 (donc à 20% de germanium dans le système Ge-Se).

De récentes expériences sur la cinétique de la transition vitreuse dans les chalcogénures (mesures calorimétriques modulées, dites MDSC) et en spectroscopie Raman ont toute-

fois montré qu'il y avait en réalité deux transitions, définissant une phase intermédiaire. Cette découverte remet en cause le schéma théorique qui prévalait. De nombreuses questions théoriques et expérimentales demeurent donc pour comprendre la nature de cette phase.

Nous avons réalisé une construction statistique dans un système binaire pouvant présenter ces transitions et montré qu'il pouvait y avoir deux transitions définissant une phase intermédiaire. L'existence de cette phase est une conséquence de l'auto-organisation du réseau moléculaire pour éviter l'apparition de rigidité sur-contrainte. La construction a été étendue aux silicates binaires d'alcalins et d'alcalino-terreux.

En collaboration avec plusieurs équipes expérimentales, nous avons montré que dans les verres d'oxyde, les silicates binaires notamment, la transition de rigidité est observable à partir des mesures de constantes élastiques déduites de spectres Brillouin, et qu'elle pouvait être détectée également par des mesures calorimétriques MDSC à la transition vitreuse. Nous avons montré que l'augmenta-

tion de la taille du cation (du sodium vers le potassium) déplaçait la phase intermédiaire dans les silicates binaires vers les basses teneurs en alcalin et démontré que la brisure de contraintes mécaniques additionnelles (i.e. l'assouplissement de certaines interactions chimiques) pouvait expliquer ce résultat. Ces recherches ont été financées par un contrat bilatéral *Auto-organisation dans les verres d'oxyde* de 2002 à 2004, entre le CNRS et la National Science Foundation (Etats-Unis) impliquant l'Université de Cincinnati.

Des extensions en direction des électrolytes vitreux (par exemple $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$) ont été abordées et ont montré que la nature mécanique du réseau (flexible, intermédiaire, rigide) influence les possibilités de diffusion d'un ion au sein de la structure, également le comportement de la conductivité ionique avec la température.

TRANSITION VITREUSE

Malgré la somme impressionnante des travaux sur la transition vitreuse des liquides et des polymères, l'explication du ralentissement visqueux spectaculaire conduisant à cette "transition" est encore aujourd'hui très controversée. Nous avons développé depuis plusieurs années une approche théorique de la transition vitreuse fondée sur le concept de "frustration" dans les liquides, la frustration décrivant l'impossibilité pour l'ordre local caractéristique d'un liquide de s'étendre à grandes distances et de paver tout l'espace.

Nous avons entrepris une étude par simulation de la frustration dans un liquide de disques sur un plan hyperbolique où la frustration est introduite en "courbant" l'espace, notamment en considérant une surface de courbure négative constante (plan hyperbolique, voir figure).

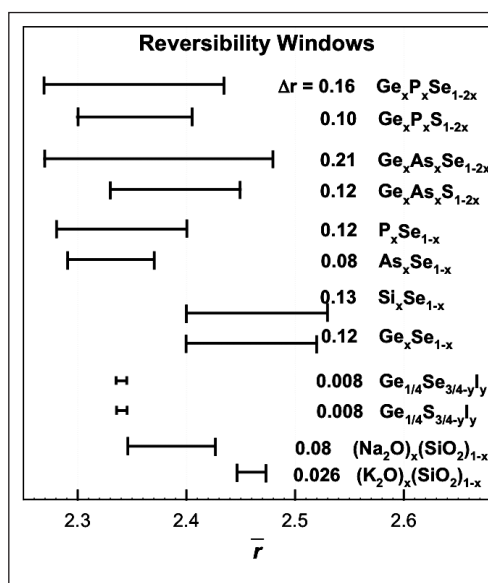


Figure 2. Fenêtres de réversibilité dans différents systèmes vitreux en fonction de la coordonnée moyenne du réseau. On voit clairement que cette fenêtre s'observe autour de la coordonnée moyenne de 2,4 prédite par la théorie de Phillips-Thorpe. JNCS 353 (2007) p. 1732

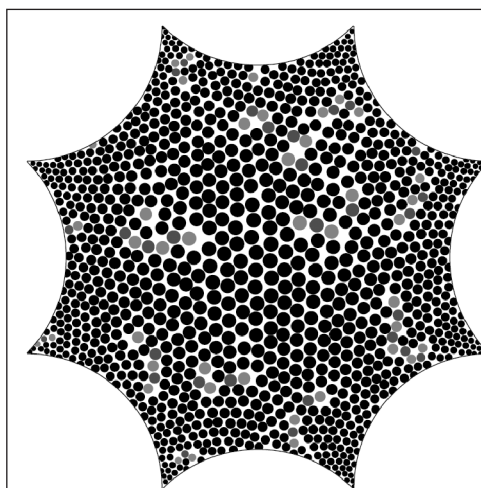


Figure 3. Système de particules évoluant sur le plan hyperbolique. Les particules colorées (en gris sur cette image) représentent des défauts topologiques (particules avec plus ou moins de six voisins) régissant le comportement du système lorsque la dynamique devient « vitreuse ». Thèse Fr. Sausset

L'intérêt de ce système-modèle est que l'on peut varier le rayon de courbure, et donc le degré de frustration. Nous avons démontré que le liquide forme un verre sur le plan hyperbolique et que le ralentissement de la relaxation avec l'abaissement de la température varie avec le degré de frustration. De plus, les hétérogénéités dynamiques présentes à basse température dans le liquide semblent être corrélées à la présence de défauts topologiques.

En lien avec plusieurs groupes expérimentaux, nous avons également cherché à répondre à plusieurs questions centrales concernant l'explication de la transition vitreuse. Deux des

points abordés ont été de savoir d'une part, si le ralentissement visqueux est principalement piloté par la densité ou par la température, et d'autre part, s'il existe une longueur de corrélation qui croît lorsque l'on approche la transition vitreuse. Sur ces deux points nous avons apporté des éléments importants de réponse. La collaboration se poursuit dans le cadre de l'ANR DynHet (2007-2010).

SIMULATIONS MOLÉCULAIRES D'AMORPHES, DE VERRS ET DE LIQUIDES SURFONDUS

Cette thématique s'inscrit dans la lignée des travaux menés au LPTMC depuis un certain nombre d'années sur des systèmes ioniques pour lesquels les

simulations moléculaires sont susceptibles de décrire les propriétés thermodynamiques et structurales à des conditions extrêmes de température et/ou de pression difficilement accessibles expérimentalement.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés aux systèmes d'intérêt géologique ou interstellaire (glaces amorphes, silice, silicates germane).

Concernant les glaces amorphes, notre étude a consisté à simuler par la méthode de dynamique moléculaire les différentes variétés de glaces amorphes et de suivre leur transformation structurale avec les conditions thermodynamiques. Un de nos objectifs était de clarifier un certain nombre de points qui restent controversés dans la littérature. La simulation permet aussi de montrer que la glace amorphe par déposition est thermodynamiquement distincte de la glace vitreuse, excepté au voisinage de la température de transition vitreuse. Cependant la température de déposition est un paramètre important pour comprendre les propriétés de cette glace amorphe. Ainsi une très basse température de déposition favorise la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes fortement distordu, qui ressemble (sans lui être identique) à celui présent dans la glace amorphe de haute densité.

Poursuivant une réorientation thématique vers des sujets intéressants la géologie, nous avons entrepris d'étudier par simulation de dynamique moléculaire, les propriétés des liquides magmatiques résultant de la fusion des silicates cristallins qui constituent la croûte et le manteau terrestre. Les silicates naturels sont composés par un certain nombre d'oxydes (majoritairement par 9 oxydes, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , et K_2O) et

sont classés, selon leur composition, en roches acides (parce que riches en silice comme le granite), basiques (plus pauvres en silice mais plus riches en magnésium, comme les basaltes des dorsales océaniques), ou ultrabasiques (très riches en magnésium et en fer comme l'olivine, principal constituant du manteau supérieur). Un de nos objectifs est d'obtenir pour les silicates simulés des propriétés thermodynamiques aussi proches que possible de celles mesurées pour des échantillons naturels de composition variée. Le but étant de pouvoir décrire de manière réaliste par simulation un liquide magmatique quelle que soit sa composition. C'est un enjeu important car pour l'instant, certaines données thermodynamiques (comme l'équation d'état) sur les roches naturelles fondues restent fragmentaires en termes de composition car leur température de fusion est généralement élevée ($>1200^\circ\text{C}$), et repose souvent sur des formulations empiriques qui interpolent les données ponctuelles de la littérature.

Nous avons développé un champ de force empirique qui reproduit de façon tout à fait satisfaisante les données thermodynamiques disponibles dans la littérature pour des compositions variées. Nos calculs suggèrent en outre, des équations d'état crédibles pour les liquides magmatiques et ce pour des pressions (100-400 kbar) encore rarement étudiées expérimentalement jusqu'à présent. La simulation permet aussi de caractériser la structure du liquide (oxygènes pontant et non pontant, coordinence des cations, distribution des angles de liaison,...) en fonction de la composition et de quantifier son évolution avec la pression, évolution encore mal connue malgré des progrès expérimentaux récents dans les

mesures in situ. La validation de ce champ de force est une étape importante, car elle ouvre la possibilité d'étudier quantitativement par simulation toute une classe de phénomènes se déroulant en profondeur comme le partage des éléments entre phase cristalline et liquide, l'apparition de bulles de CO_2 dans un magma sursaturé, ou bien la séquestration du carbone dans des roches carbonatées et sa mobilisation sous forme de CO_2 lors d'une fusion partielle de ces roches.

Un des autres systèmes étudié de manière numérique au laboratoire est l'oxyde de germanium (GeO_2).

Nous avons mis en évidence une hiérarchie de régimes de densification survenant dans la germane (l'amorphe GeO_2) et pointé les différences avec la silice. Ainsi, dans GeO_2 , la pression affecte en premier lieu les corrélations structurales à grande distance, visible en raison du déplacement du premier pic de diffraction dans le facteur de structure. Puis, la réduction des angles inter-tétraédriques favorise une augmentation de la densité. Ce dernier mécanisme est responsable de la densification permanente lors d'une décompression.

Pour des pressions encore plus importantes ($P > 30$ kbar), on assiste enfin à une conversion de l'environnement tétraédrique vers un environnement octaédrique du germanium. Il est à noter qu'une coordinence intermédiaire $\text{Ge}(5)$ apparaît et subsiste dans des systèmes densifiés de manière permanente. Par rapport à son analogue siliceux, l'oxyde de germanium semble avoir une sensibilité plus marquée pour ce changement structural sous pression. Enfin, une équation d'état du liquide a été proposée et la courbe de coexistence liquide-vapeur ainsi que son point cri-

tique ont été évalués, données qui font pour la plupart défaut dans la littérature expérimentale concernant GeO_2 .

COLLABORATIONS ACADÉMIQUES

Nationales

- C. Alba-Simionesco, Laboratoire de Chimie Physique (Université Paris 11).
- L. Cormier, G. Ferlat, Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (Université Paris 6).
- C. Massobrio (Institut de Physico-chimie des Matériaux de Strasbourg)
- S. Mossa, ESRF, Grenoble
- Ph. Sarda, (Interactions et Dynamique des Environnements de surface, Université Paris 11)
- P. Simon, M. Malki, Y. Vaills, Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CNRS Orléans)

Internationales

- P. Boolchand, Department of Electrical and Computer Science, University of Cincinnati, Etats-Unis
- G. Henderson, Geology Department, Toronto University, Canada.
- L.W. Hobbs, Department of Materials Science, Massachusetts Institute of Technology, Etats-Unis.
- Z. Nussinov, Los Alamos National Laboratory, Etat-Unis
- J.C. Phillips, Department of Physics and Astronomy, University of Rutgers, Etats-Unis.
- S. Kivelson, Department of Physics, University of Stanford, Etats-Unis.

QUELQUES PUBLICATIONS DU LABORATOIRE

Sur la rigidité des formateurs de réseau vitreux

- Fast ion-conduction and flexibility of glassy networks, D. Novita, P. Boolchand, M. Malki, M. Micoulaut, Physical Review Letters 98 (2007)

195501(1-4).

- Rigidity and intermediate phases in glasses driven by speciation, M. Micoulaut, Physical Review B 74 (2006) 184208(1-6).
- Correlation between floppy to rigid transitions and non-Arrhenius conductivity in glasses, M. Malki, M. Micoulaut, F. Chaimbault, Y. Vaills, Physical Review Letters 96 (2006) 145504(1-4).
- Direct evidence of rigidity loss and self-organization in silicates, Y. Vaills, T. Qu, M. Micoulaut, F. Chaimbault, P. Boolchand, Journal of Physics : Condensed Matter 17 (2005) 4889-4896.
- Ring statistics and rigidity transitions in network glasses, M. Micoulaut, J.C. Phillips, Physical Review B 67 (2003) 104204 (1-9).

Sur la transition vitreuse

- Temperature versus density effects in glassforming liquids and polymers: A scaling hypothesis and its consequences, C. Alba-Simionesco, G. Tarjus, Journal Of Non-Crystalline Solids, 352, p. 4888-4894, (2006).
- Disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glassforming liquids, G. Tarjus, D. Kivelson, S. Mossa, C. Alba-Simionesco, Journal Of Chemical Physics, 120, p. 6135-6141, (2004).
- An operational scheme to determine the locally preferred structure of model liquids, S. Mossa and G. Tarjus, J. Non-Crystal. Solids 352 (2006) 4847-4850
- Are defect models consistent with the entropy and specific heat of glass-formers ?, G. Biroli, J. P. Bouchaud, and G. Tarjus, J. Chem. Phys. 123, 044510 (2005).
- A model of immiscibility in $(1-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{Na}_2\text{O}$ glass based on spinodal decomposition, O. Mares, R. Kerner, Philosophical Magazine 84(6) (2004) 565-578

Sur les simulations moléculaires

- A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties, B. Guillot, N. Sator, Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, p. 1249, (2007).
- P. Sarda, B. Guillot, Breaking of Henry's law for noble gas and CO_2 solubility in silicate melt under pressure, Nature, 436 (7047), p. 95-98, (2005).
- Simulated structural and thermal properties of glassy and liquid germania, M. Micoulaut, Y. Guissani, B. Guillot, Physical Review E 73 (2006) 031504(1-11)
- Coordination and intermediate range order alterations in densified germania, M. Micoulaut, X. Yuan, L.W. Hobbs, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 1961-1965.

Revues thématiques

- Onset of rigidity in glasses: from random to self-organized networks, M. Micoulaut, J.C. Phillips, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 1732-1740.
- The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 , M. Micoulaut, L. Cormier, G.S. Henderson, Journal of Physics : Condensed Matter 18 (2006) R753-R784.
- The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: a review and critical assessment, G. Tarjus, S. Kivelson, Z. Nussinov, P. Viot, Journal of Physics: Condensed Matter 17 (2005) R1143.

CONTACT

Matthieu Micoulaut
mmi@lptl.jussieu.fr
Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée
Université Pierre et Marie Curie
CNRS UMR 7600
4, place Jussieu 75252 Paris
Cedex 05 France
Tel. 01-44-27-72-40
Fax. 01-44-27-51-00
<http://www.lptmc.jussieu.fr> ■