



Apport de la dynamique moléculaire pour la caractérisation structurale de matériaux partiellement (dés-)ordonnés

Jean-Marc Leyssale, Baptiste Farbos, Nicolas Martin

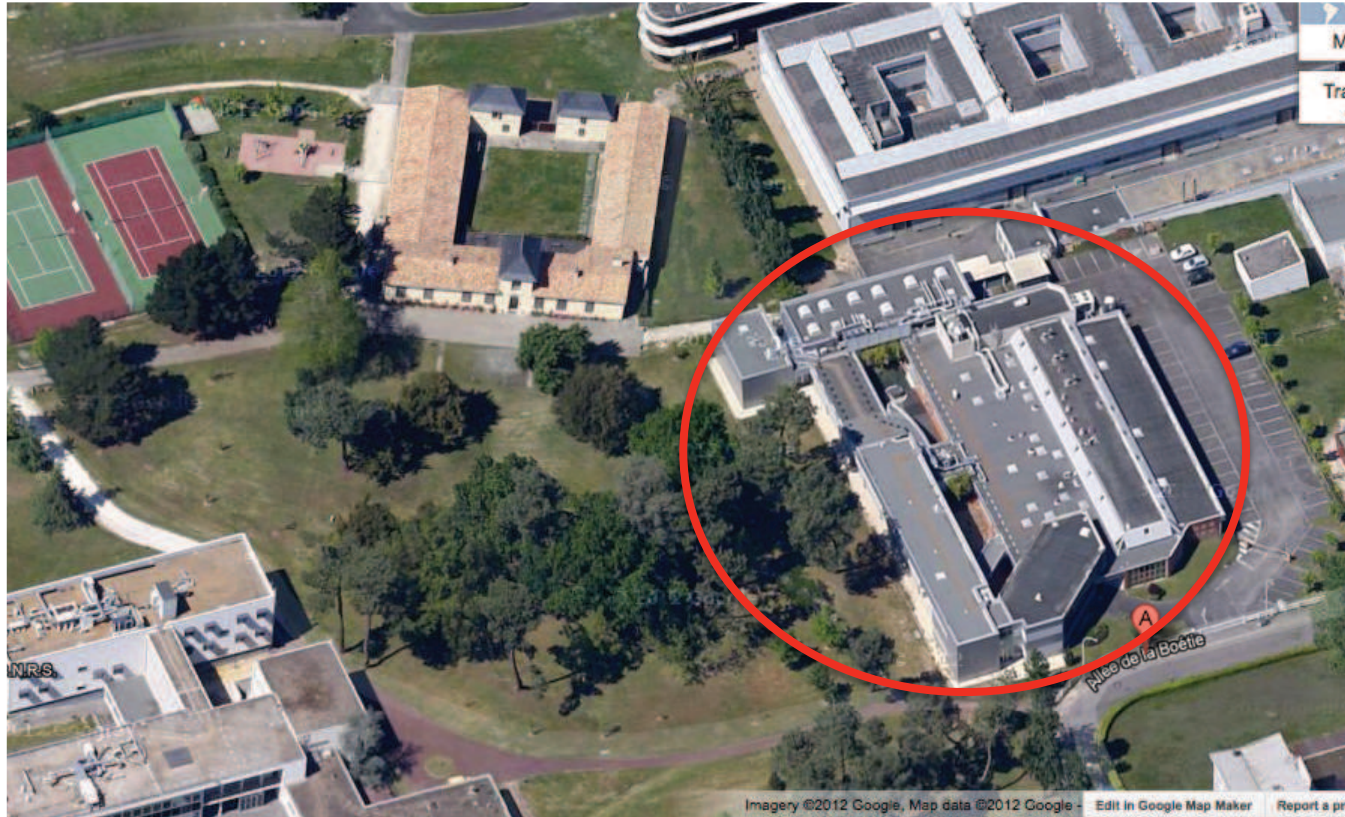
Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS)
UMR 5801 – CNRS – CEA – Herakles – Université Bordeaux 1
3 allée de la Boetie, 33600 Pessac

Contact: leyssale@lcts.u-bordeaux1.fr

Plan de la présentation

1. Contexte – matériaux composites thermostrostructuraux
2. Surface d'énergie potentielle – dynamique
moléculaire – modèles atomiques de matériaux
3. Trois exemples
 - a) Carbure de bore
 - b) Pyrocarbones
 - c) Interfaces carbone/céramique
4. Conclusion

Le LCTS



UNIVERSITÉ DE
BORDEAUX

Finalité : Elaboration, caractérisation et modélisation de nouveaux matériaux composites pour applications structurales en conditions « extrêmes » (haute température, contraintes mécaniques, atmosphères réactives, irradiation, etc...)

Applications visées

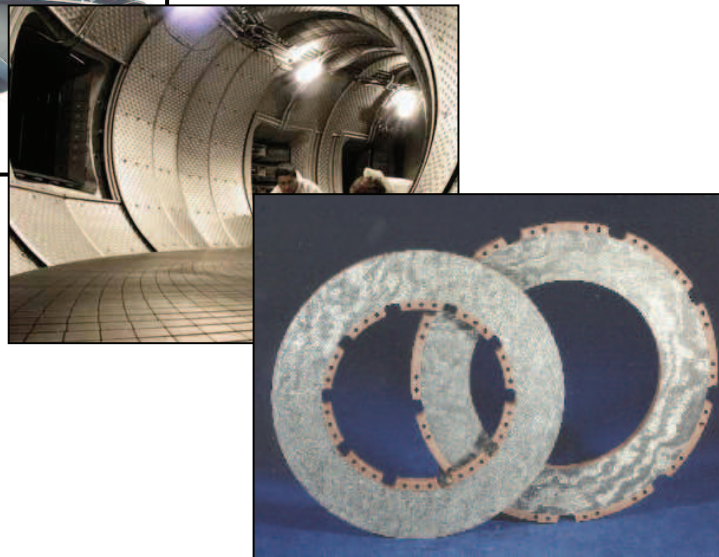


Composites à matrice céramique (CMCs)

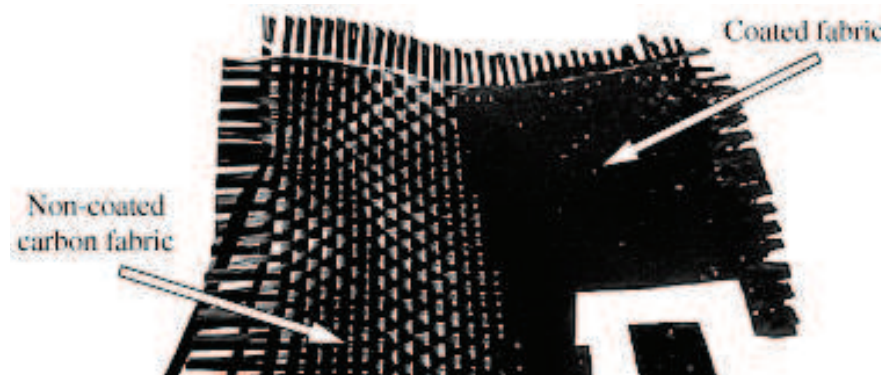
Propriétés mécaniques et thermiques à haute température; bonne résistance à l'oxydation

Carbone/Carbone (C/C)

Propriétés mécaniques et thermiques à très haute température; propriétés de friction; pauvre résistance à l'oxydation

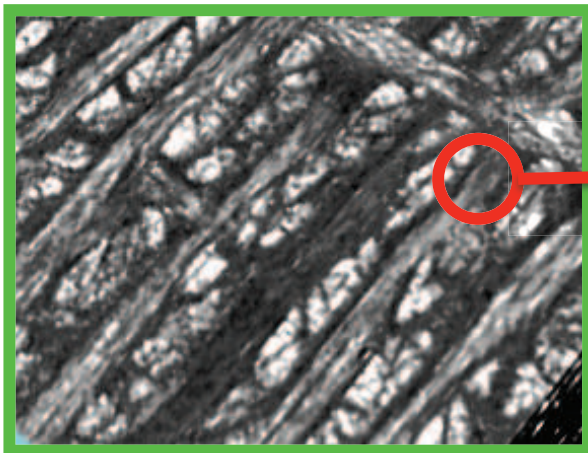


Matériau composite

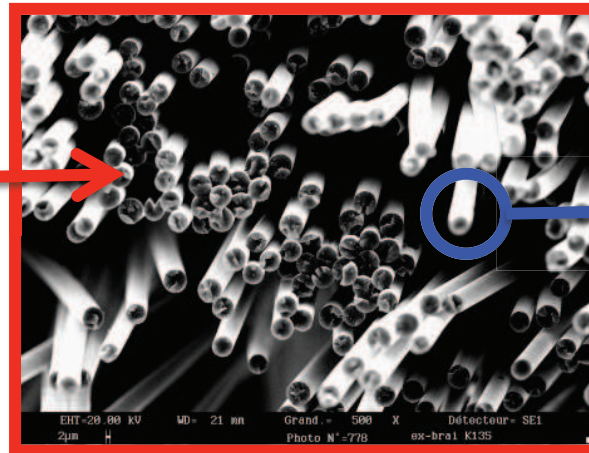


Un tissu de fils (composés de fibres) enrobé de matrice

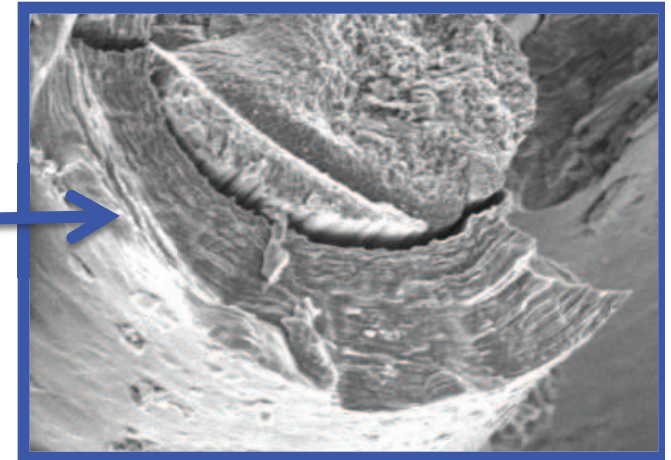
Ex: composite Carbone/Carbone



Tissus après dépôt de matrice

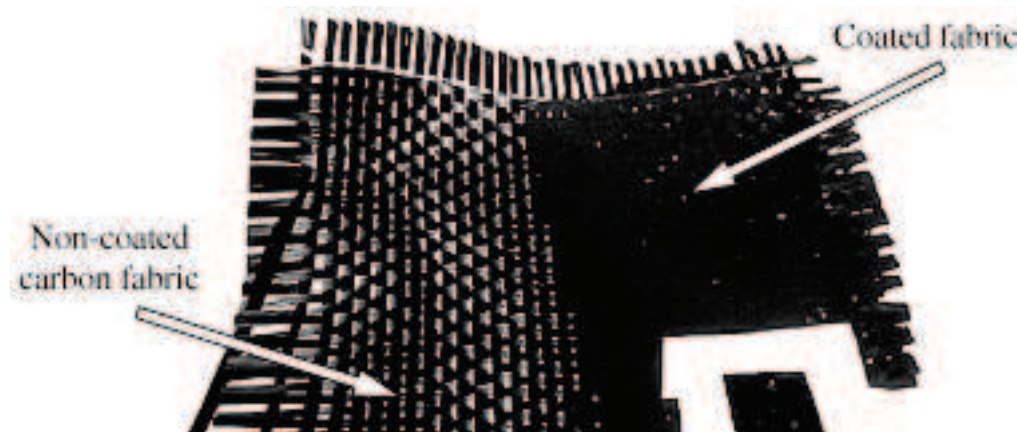


Fils



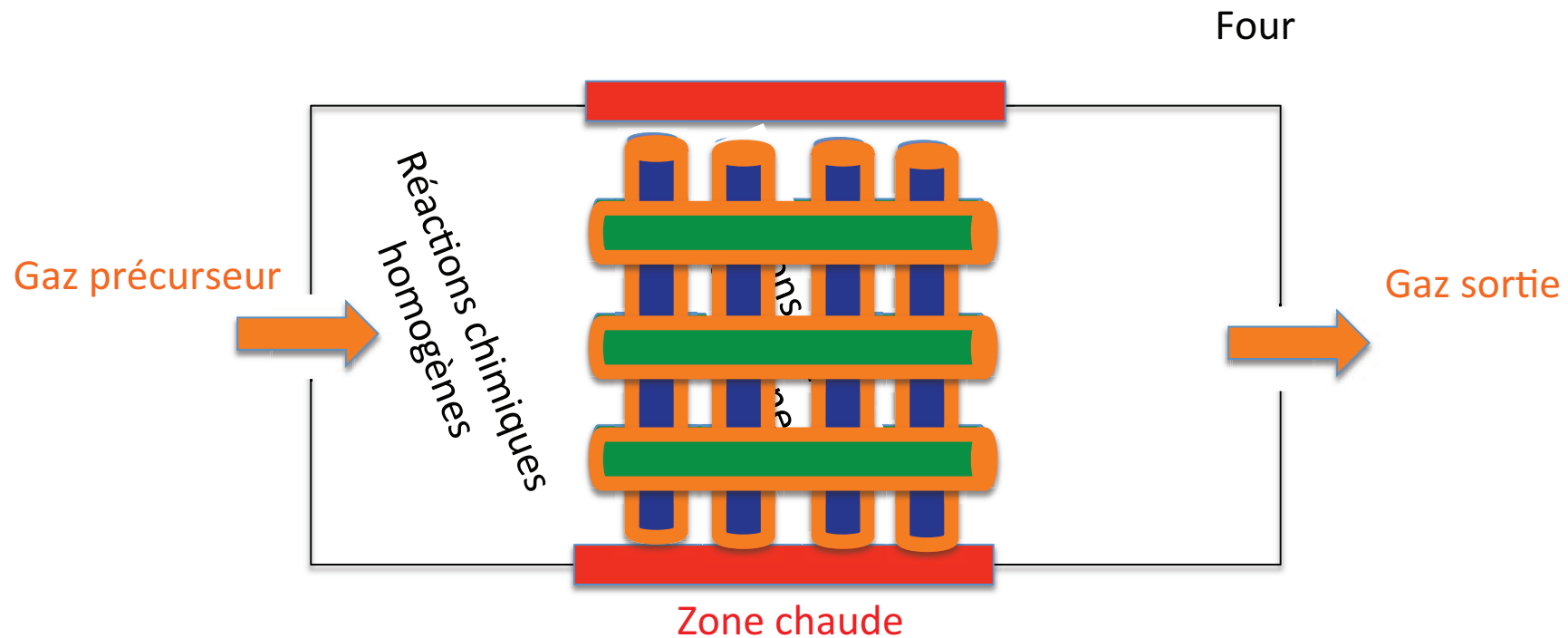
Fibre enrobée de matrice

Elaboration par dépôt chimique

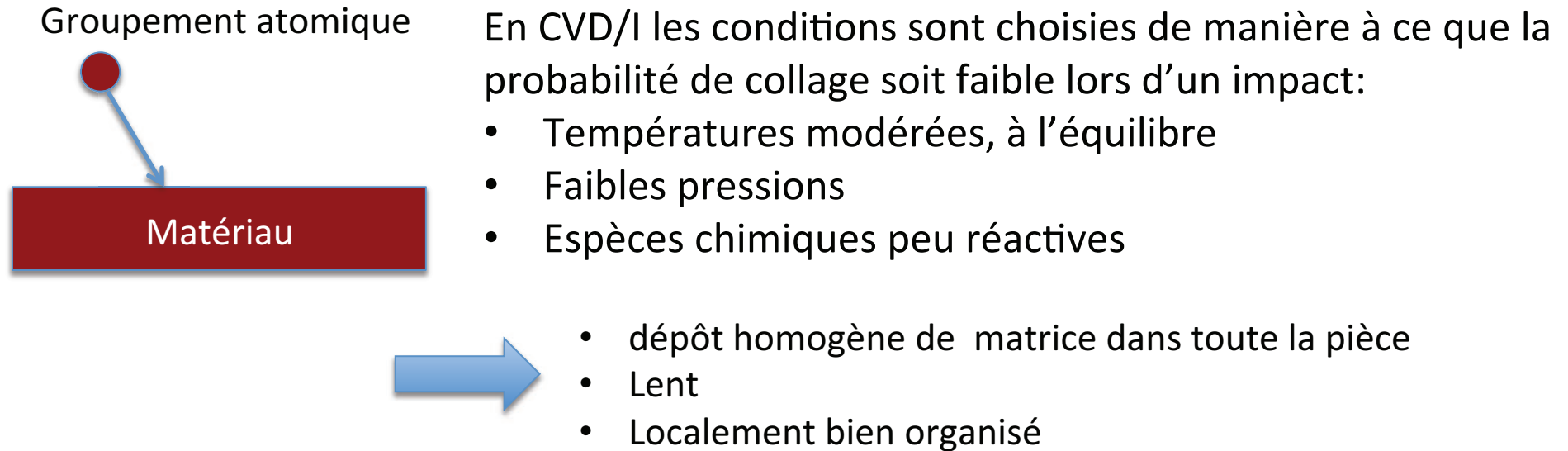


Un tissu de fils (composés de fibres) enrobé de matrice

Procédé CVD/CVI



Elaboration par dépôt chimique



Dépôt physique (PVD) :

Probabilité de collage = 1

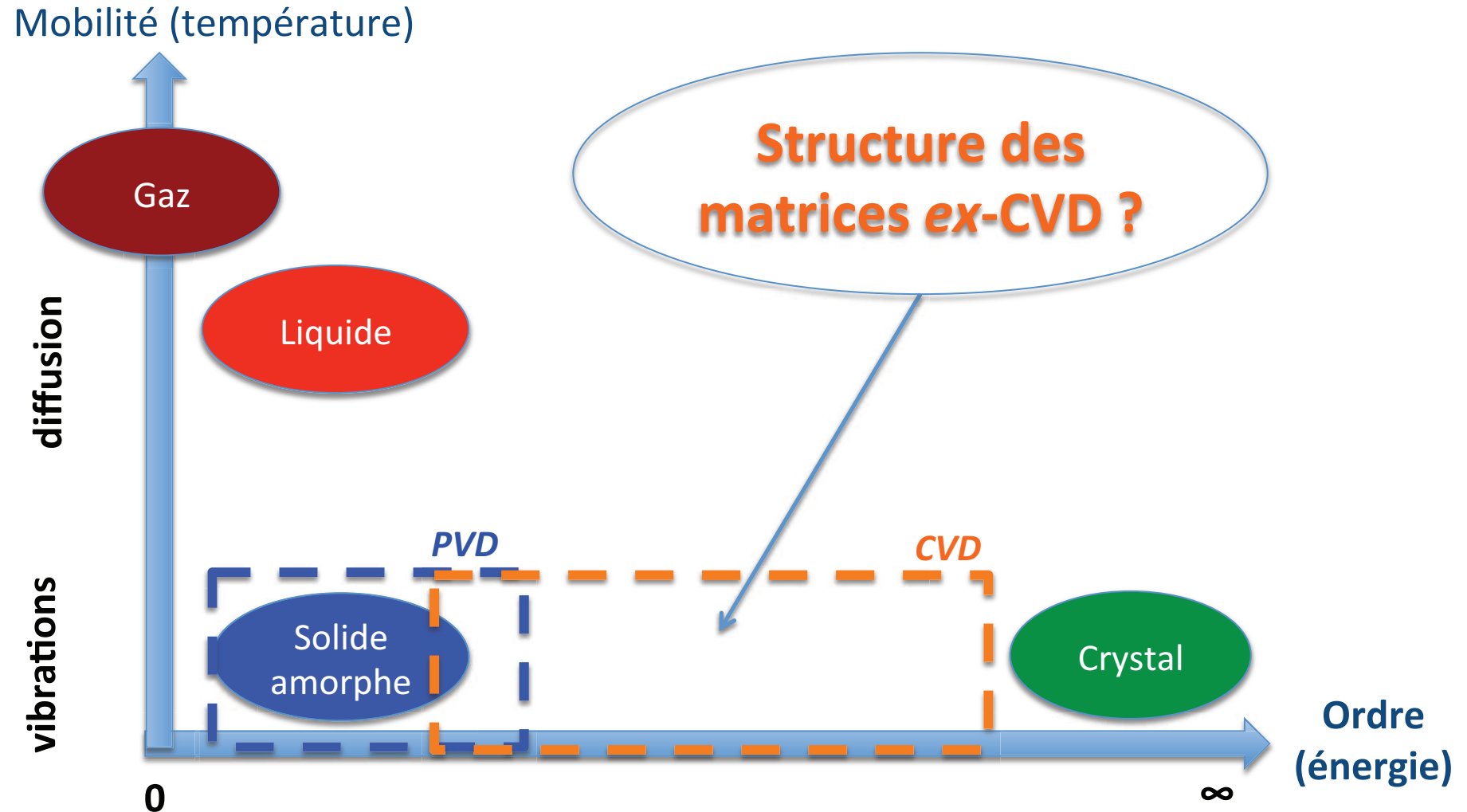
- Substrat froid
- Groupement déposé chaud et réactif
- Pressions plus élevées



- dépôt de surface (coatings)
- Rapide
- Structure amorphe

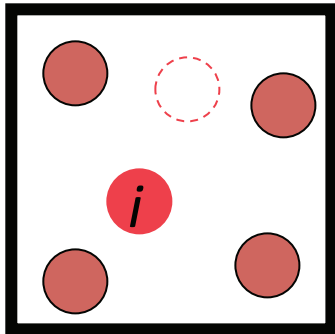
Ex: Condensation rapide d'un gaz sur substrat froid; trempe rapide d'un liquide

Des matériaux partiellement (dés)ordonnés



Construire un modèle atomique

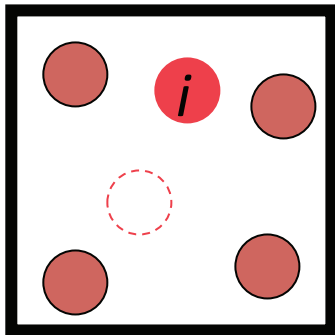
Reverse Monte Carlo



A

On dispose d'un jeu d'observables (calculables): n_{exp}
observables $\text{Exp}(i)$

On va modifier une configuration atomique avec une
approche Monte Carlo Metropolis + recuit simulé jusqu'à
ce que le modèle reproduise les observables (χ très
faible)



B

$$\chi = \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} W(i) \times (\text{Exp}(i) - \text{Mod}(i))^2$$

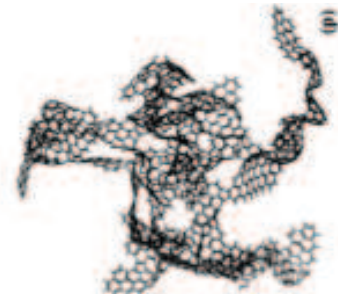
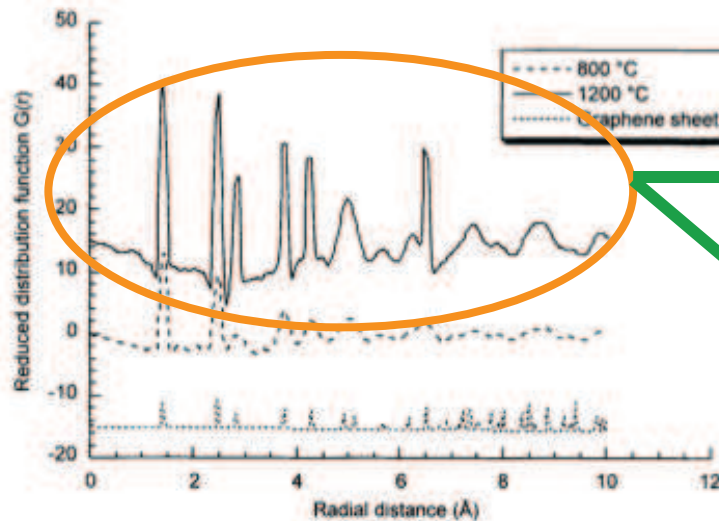
$$P_{A \rightarrow B}^{\text{acc}} = \min \left[1, \exp \left(-\frac{1}{T} (\chi_{\text{new}} - \chi_{\text{old}}) \right) \right]$$

A la convergence, le modèle reproduit $\text{Exp}(i)$

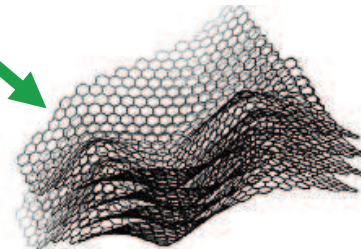
Construire un modèle atomique

Reverse Monte Carlo

- > Généralement basé sur les fonctions de distribution de paires ($g(r)$, $G(r)$) ou facteurs de structure ($S(Q)$)
- > Fonctionne assez bien pour les liquides et solides amorphes
- > Configurations parfois non réalistes au niveau des liaisons chimiques
- > Catastrophique pour les solides anisotropes
- > Non unicité des solutions



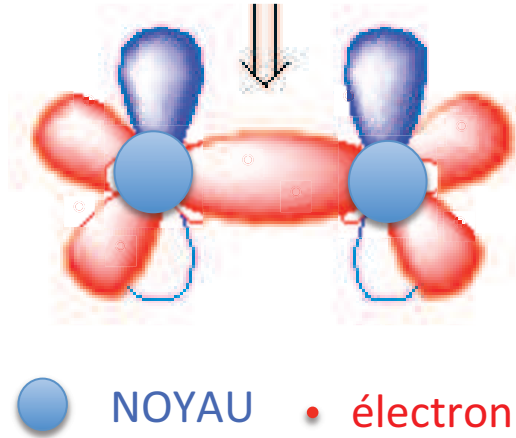
Acharya et al., Phil. Mag. B
79 (1999) 1499.



Smith et al, Carbon 42
(2004) 2041.

Approche premier principe

Ensemble de particules chargées en interactions



$$E_{tot} = \sum_{I=1}^M \frac{P_I^2}{2m_I} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^n p_i^2 + \sum_{I=1}^{M-1} \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_{IJ}} \\ + \sum_{I=1}^M \sum_{j=1}^n \frac{-Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{Ij}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}$$

Problème: les électrons obéissent aux lois de la mécanique quantique

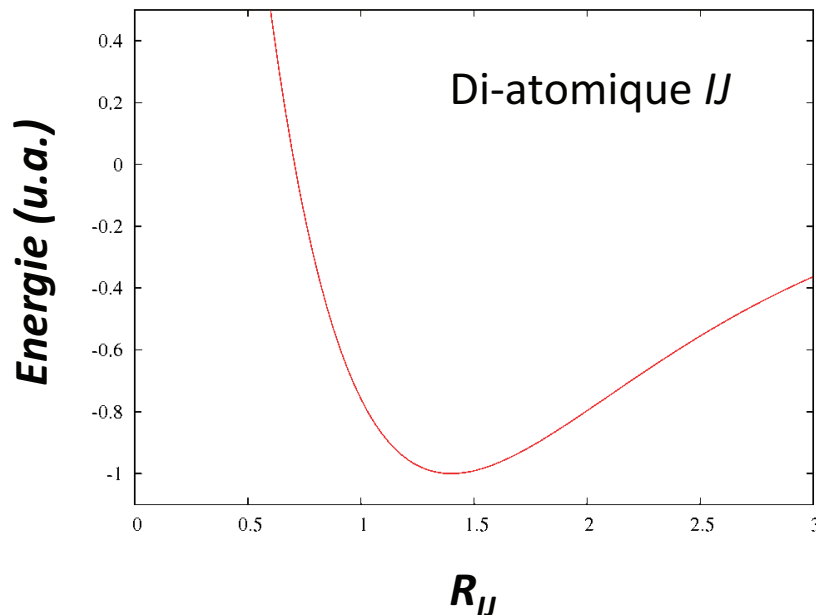
Parmi les em.....dement : $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$

On ne peut qu'accéder à la probabilité de présence de l'électron (module au carré de la fonction d'onde)

Cela complique fortement le calcul de E_{tot}

Liaison chimique (2)

Born-Oppenheimer : Les électrons s'adaptent instantanément à la géométrie des noyaux



Pour une position donnée (R^N) des noyaux on peut déterminer (approximativement) la fonction d'onde ψ et l'énergie électronique E_{el} :

$$H_{el} \psi_0(R^N, r^n) = E_{el}(R^N) \psi_0(R^N, r^n)$$

$$\text{où } E_{el}(R^N) = T_{el} + U_{NN} + U_{Ne} + U_{ee}$$

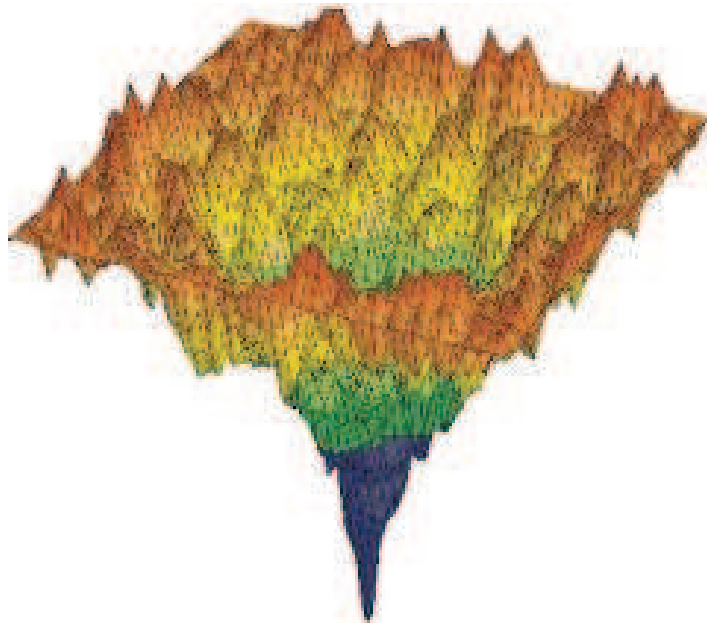
E_{el} donne l'énergie potentielle régissant le mouvement des noyaux

On peut également en déduire un « **champ de force analytique** »:

$$E_{el}(R_{ij}) = D_e (1 - \exp(-a(R_{ij} - R_{eq})))^2 + E_0$$

Surface d'énergie potentielle

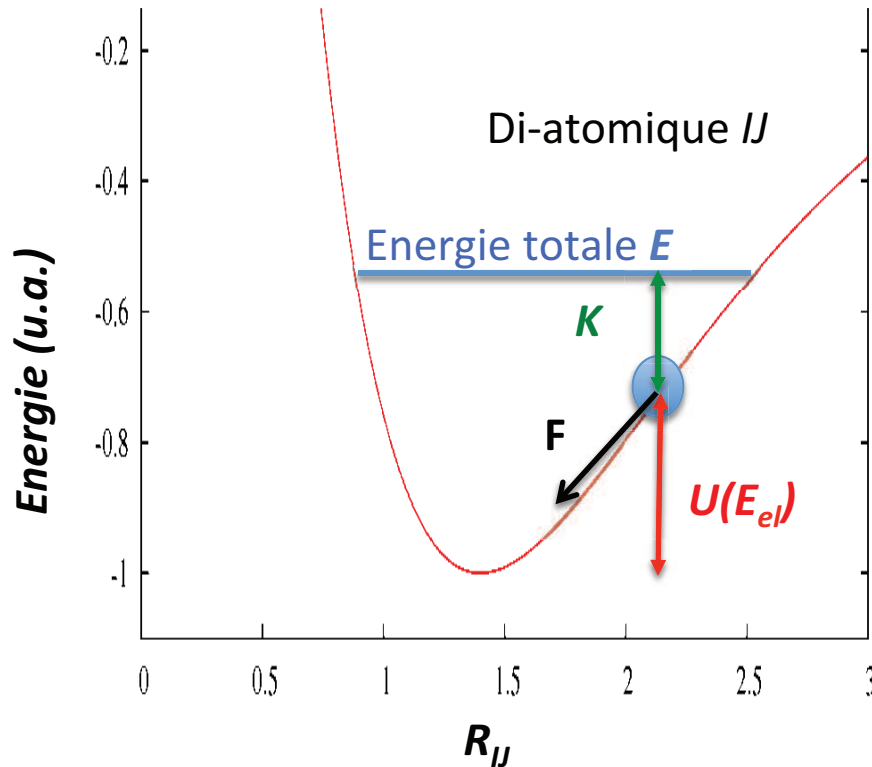
Surface d'énergie potentielle (2 degrés de liberté)



Système moléculaire de N atomes: $3N-6$ (ou 5) degrés de liberté

Ex: H_2O -> 3 degrés de liberté (H1-O; O-H2 et H-O-H)

Se promener sur une SEP



Dynamique Newtonienne : $E = U + K$
 $dE/dt = 0$

$$\mathbf{v}_I(t) = \frac{d\mathbf{r}_I(t)}{dt}$$

$$\mathbf{a}_I(t) = \frac{d\mathbf{v}_I(t)}{dt} = \frac{\mathbf{F}_I(t)}{m_I} = \frac{1}{m_I} \frac{-dU(t)}{d\mathbf{r}_I(t)}$$

Forme intégrale :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \Delta t^2$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \Delta t$$

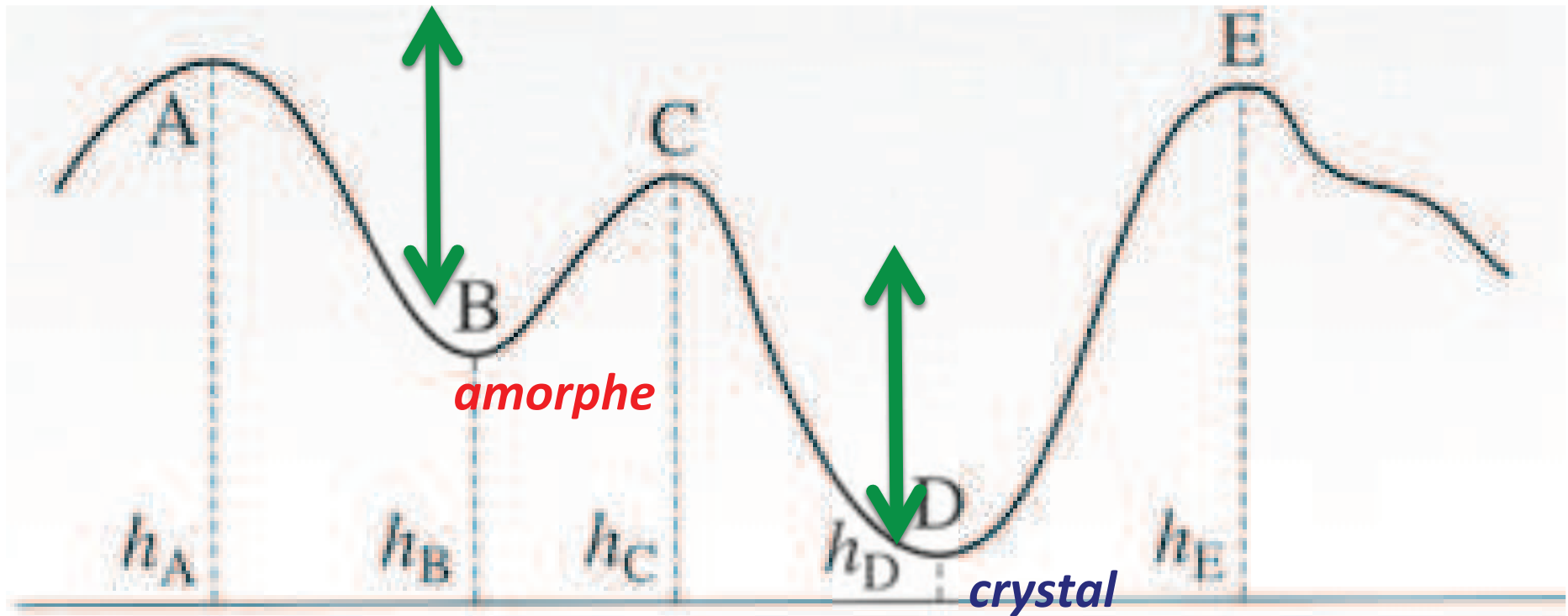
Si on connaît un jeu initial de positions et de vitesse et si on sait calculer l'énergie associée alors on peut générer la trajectoire du système



DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Recuit simulé

Simulation à température constante ($\langle K \rangle = \text{cte}$)

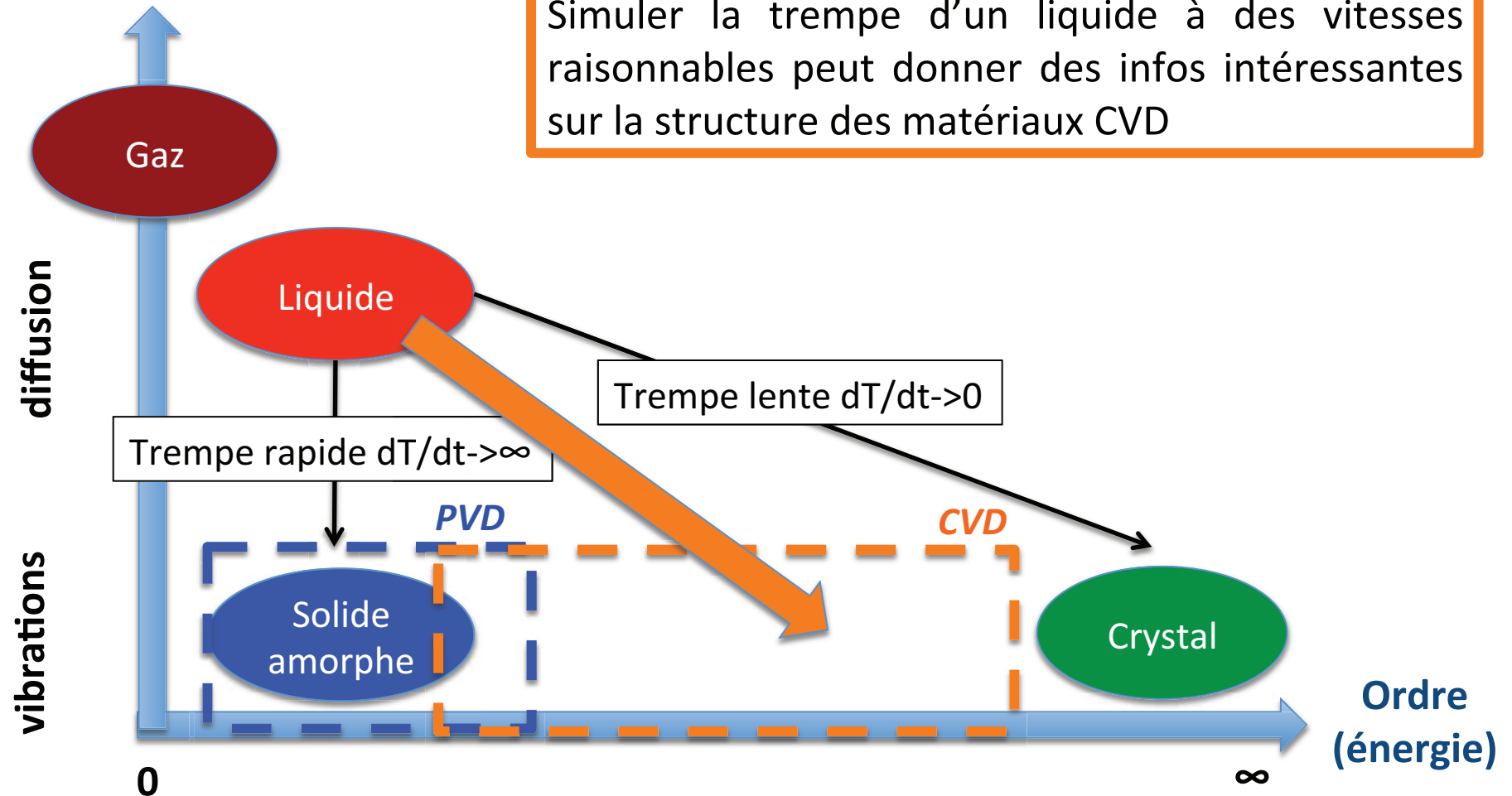


On part de K très grand $\rightarrow$ on passe toutes les barrières

Si on baisse K très lentement, on terminera en en D dans la limite $dK/dt \rightarrow 0$

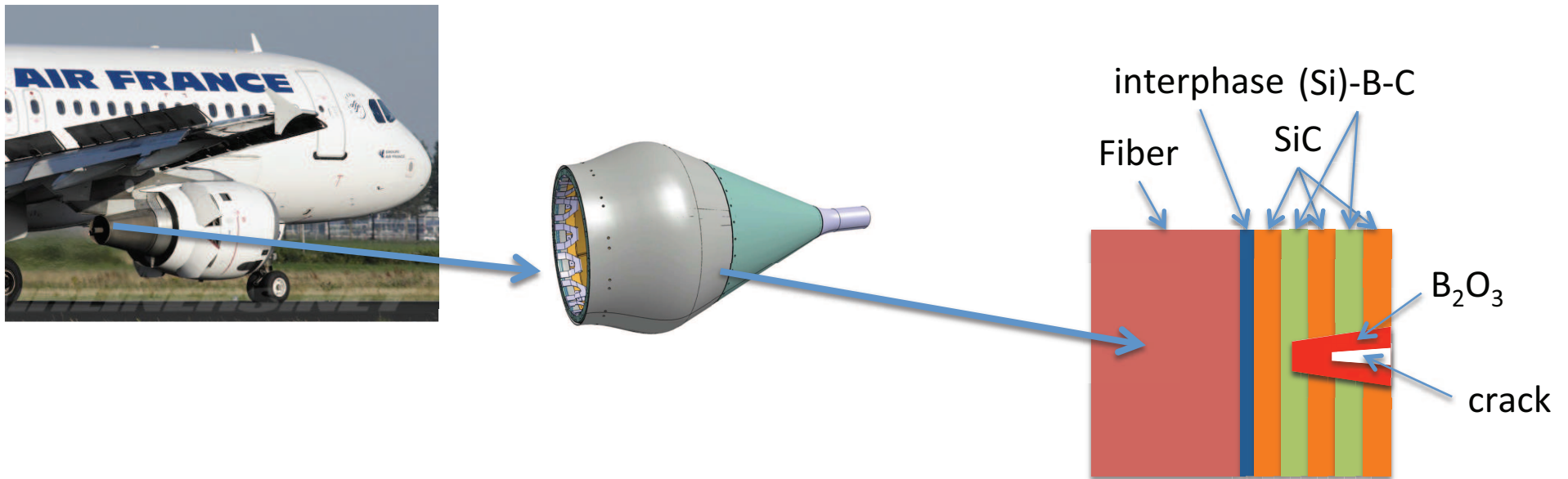
Des matériaux partiellement (dés)ordonnés

Mobilité (température)



Exemple 1: Matrices BC

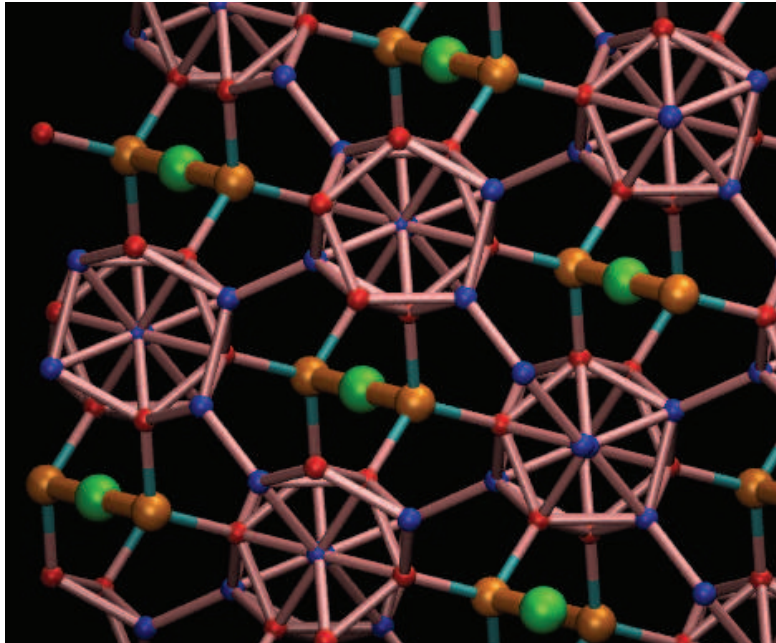
Intérêt : Matrices autocicatrisantes pour arrières corps composites



Amélioration de la durée de vie des CMCs

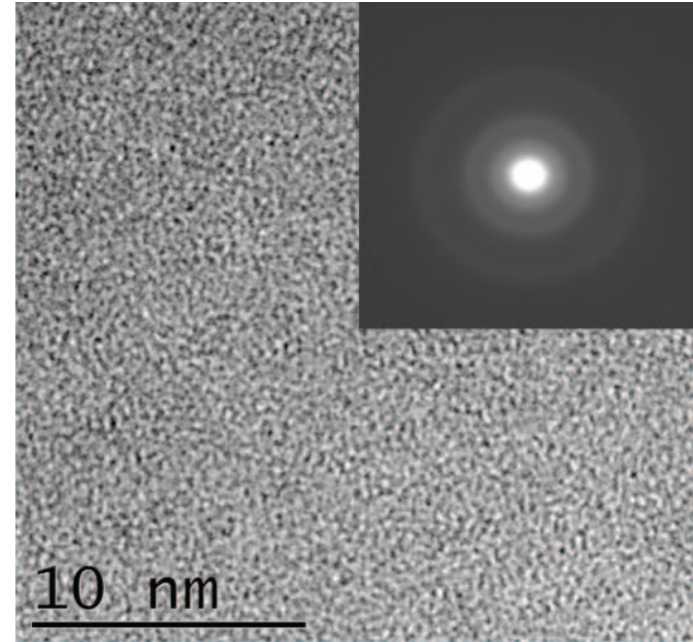
Matériau CVD .vs. cristal

Crystal B_4C



Maille : Icosaèdre $B_{11}C+CBC$
Densité: 2.52 g/cm³

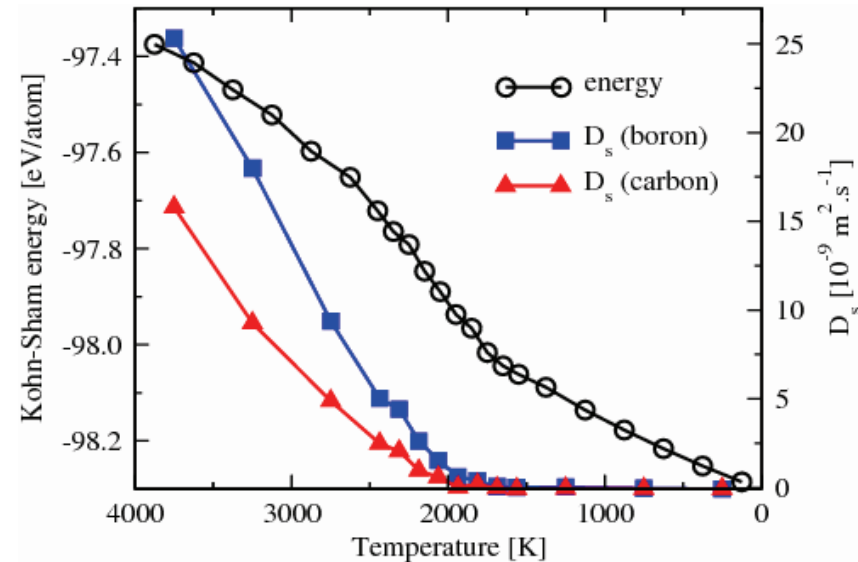
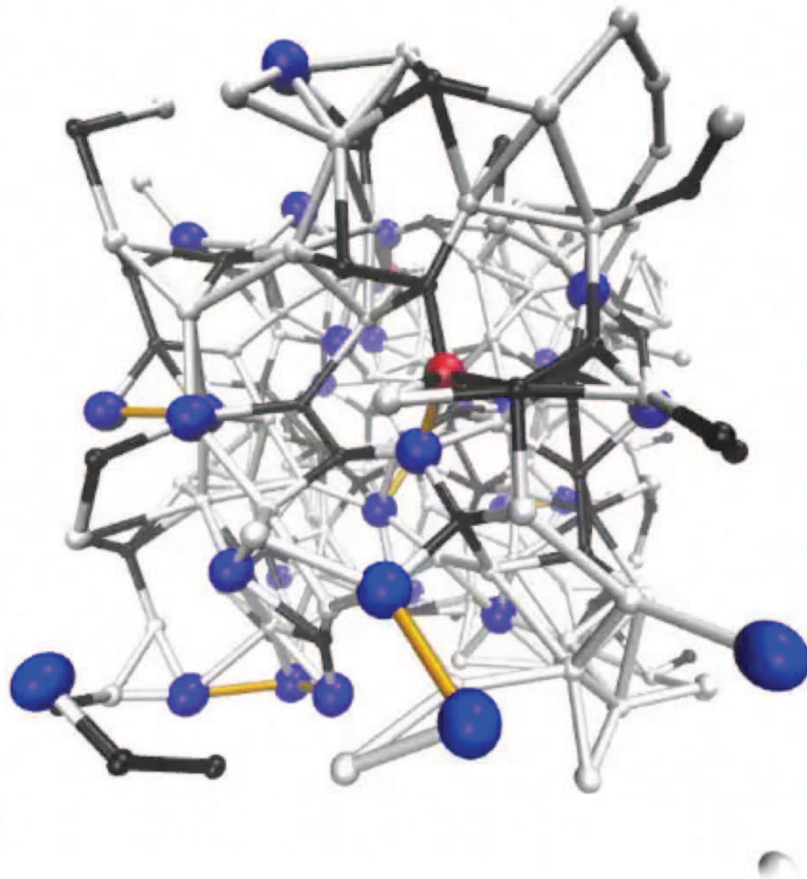
CVD- B_xC



Amorphe, $x = 2.47$, $d = 2.47$ g/cm³

Mais que reste-t'il du cristal dans le matériau CVD ?

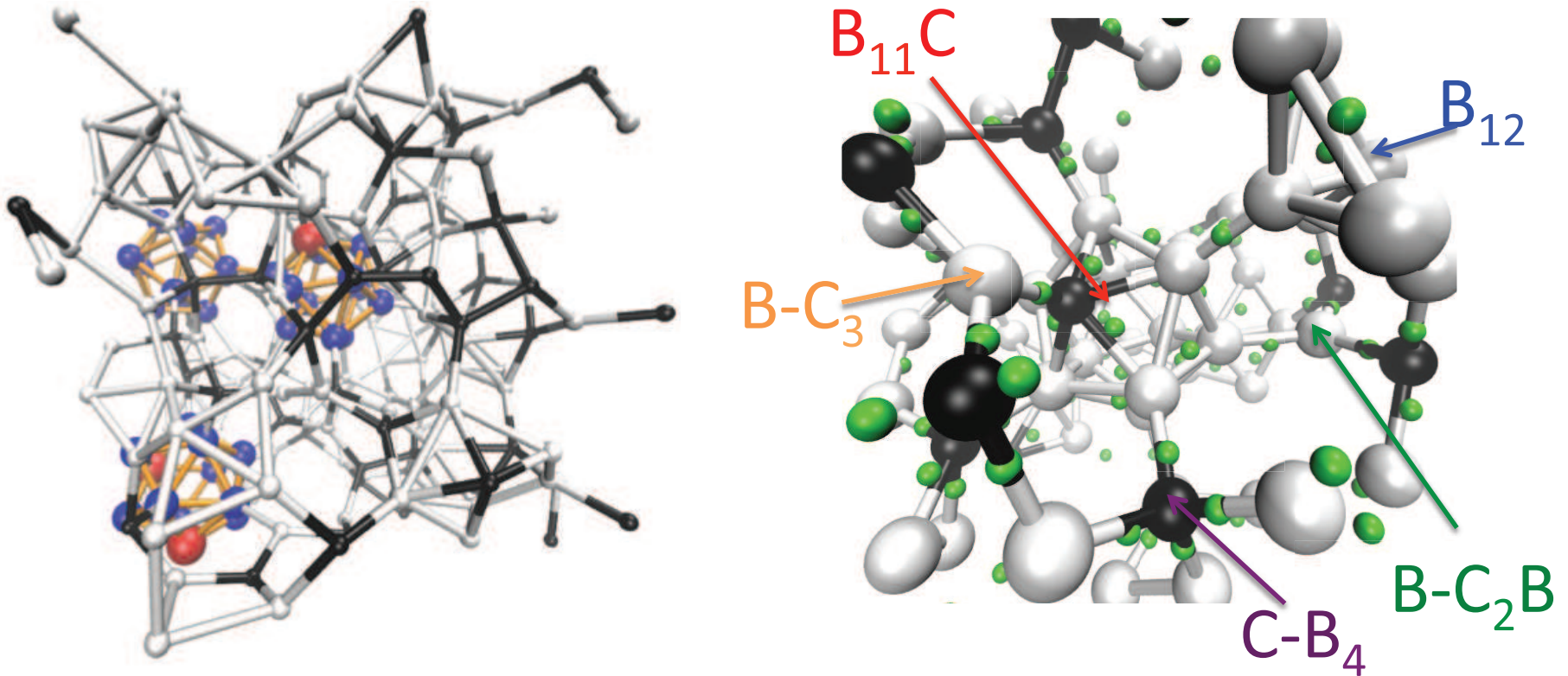
Simulation de trempe en MD ab-initio



216 atomes à densité et composition du matériau CVD

En fait MD type CPMD avec fonctionnelle BLYP, PPs de Goedecker, trempe ralentie entre 2500 et 1500 K (temps total simulé : ≈ 40 ps; 4 noeuds Avakas, wall clock time : ≈ 25 jours)

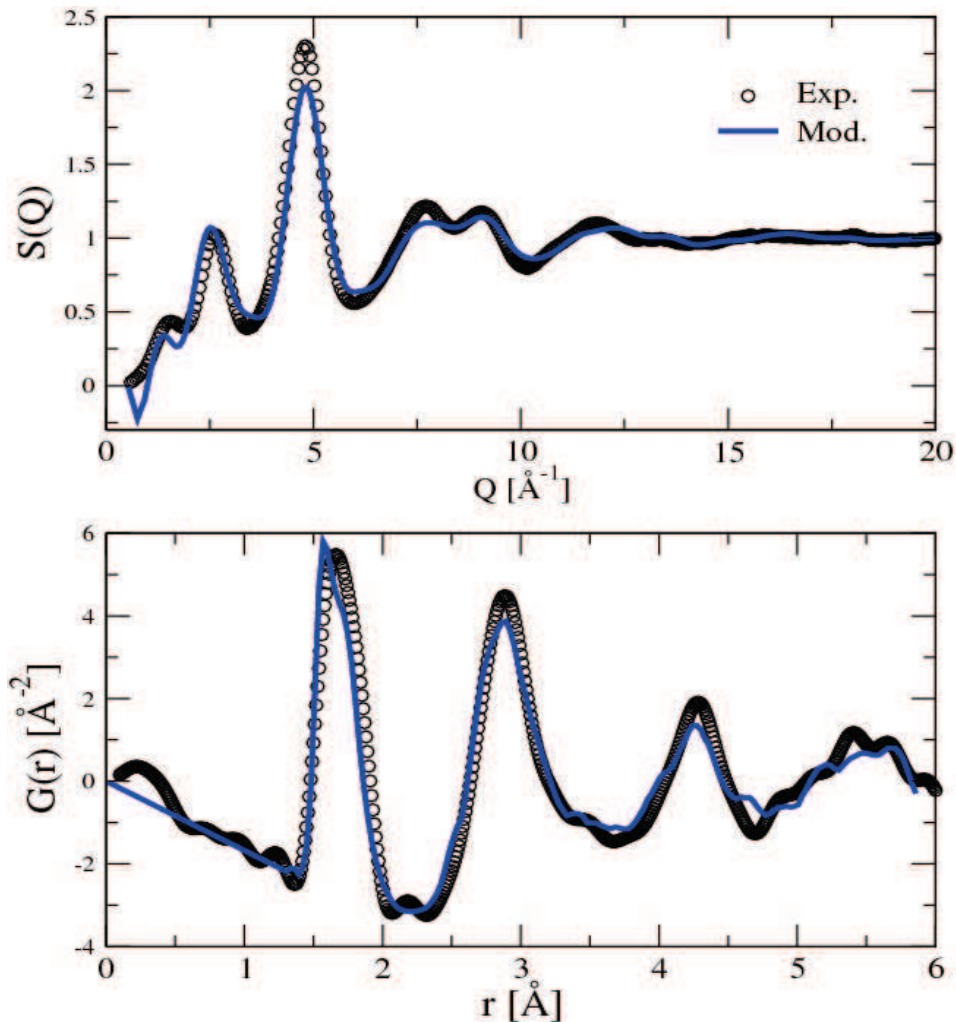
Structure du modèle



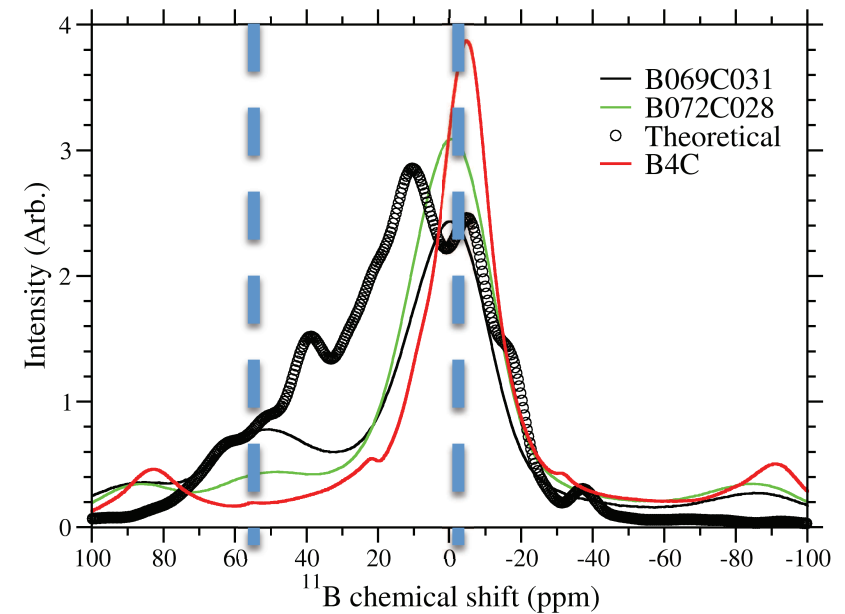
- Importante concentration d'icosaèdres (malgré la vitesse de trempe élevée)
- Pas de chaînes linéaires mais de nombreux bores tricoordonnés (BC_3 , BC_2B)

Confrontation à l'expérience

Neutrons (ILL)



^{11}B NMR MAS



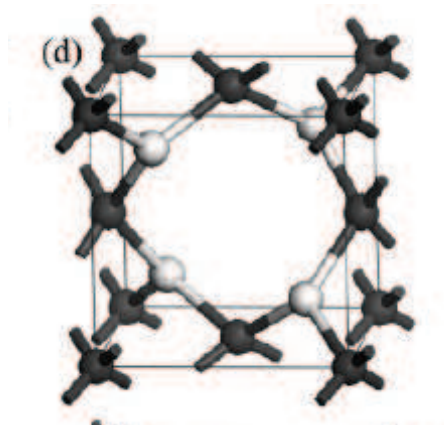
Neutrons: **Excellent accord**

RMN :

- **confirme le pic à 50 ppm du aux environnements BC_3 du bore**
- **Modèle trop désordonné**

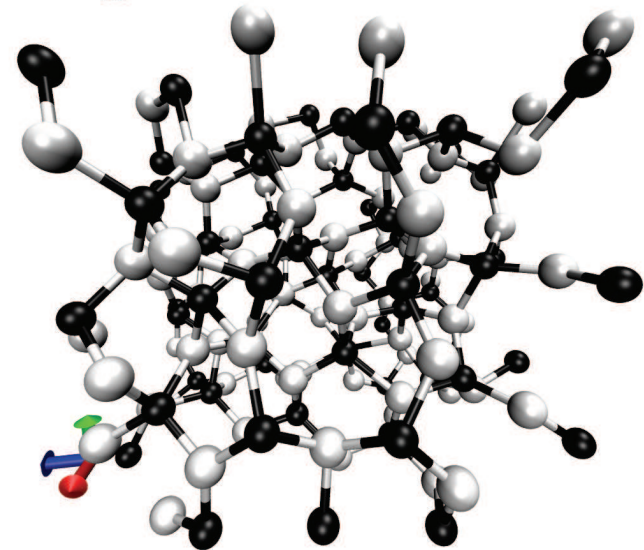
Ce que l'on a appris sur le matériau

- Il contient probablement une grande proportion d'icosaèdres riches en bore (de B_{12} à $B_{10}C_2$)
- Arrangés de manière désordonnée dans un amorphe riche en environnements BC_3 et CB_4
- Phase amorphe des cristaux B_4C_3 (dérivés de Si_3N_4) ?



Guo et al, J. Phys. Chem. B, 111, 13679 (2007)

Modèle amorphe idéal B_4C_3 obtenue en une nuit de calcul sur mon mac à partir d'un champ de force bricolé en une journée

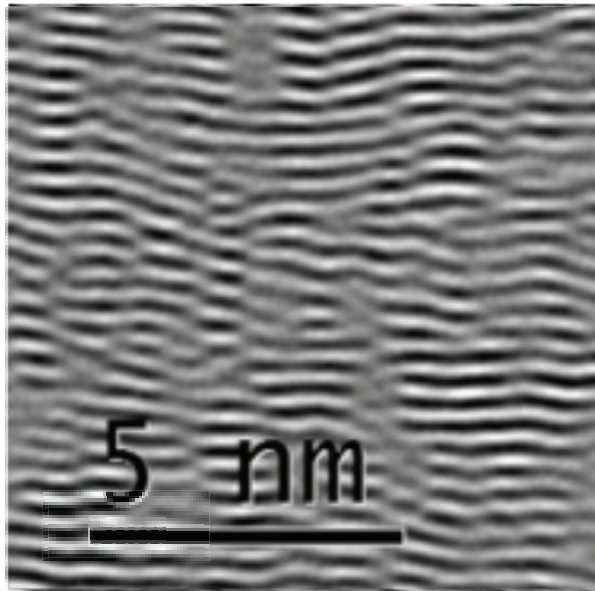


Explique la difficulté à cristalliser ?

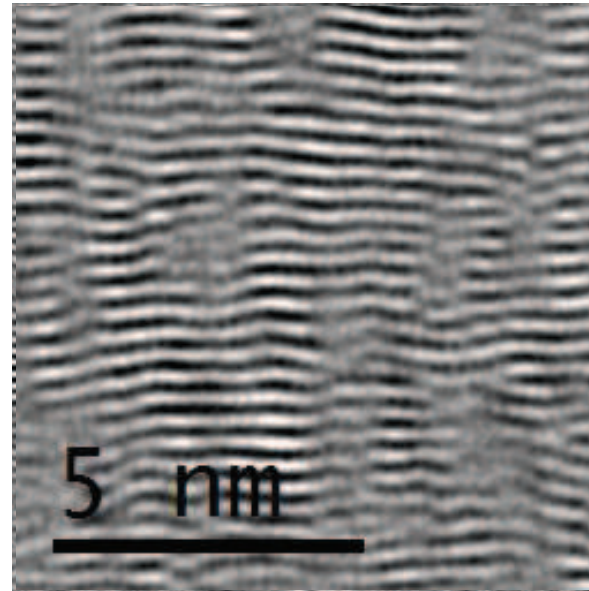
Exemple 2: pyrocarbones laminaires

Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM)

Laminaire Régénéré (LRe)



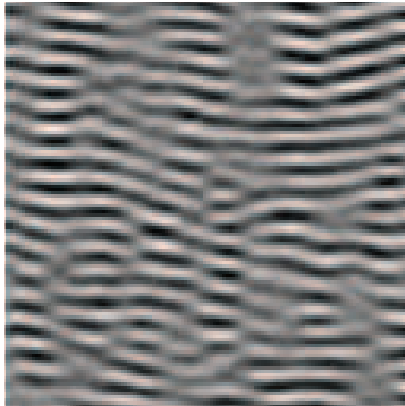
Laminaire Rugueux (LR)



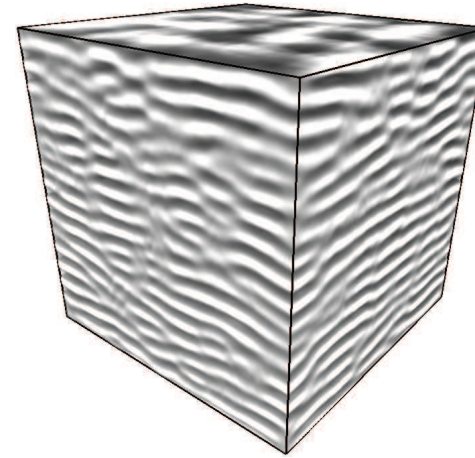
Deux matériaux fortement anisotropes, LRe semble légèrement plus désordonné

Quelle est leur structure ? Quelles-sont leurs différences ?

Trempe guidée par l'image



Collecte de descripteurs statistiques 2D



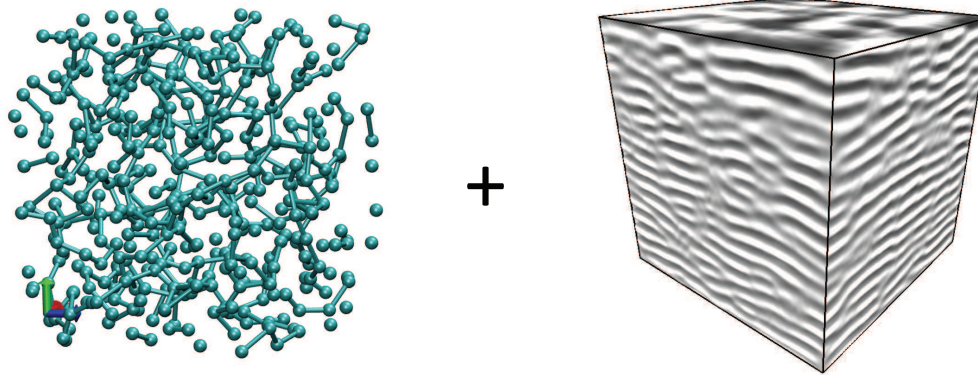
Synthèse d'une image 3D respectant la symétrie du système

Les lignes sombres sur l'image 2D
correspondent aux plans de
graphène dans le matériau



Les plans sombres sur l'image 3D
correspondent aux plans de
graphène dans le matériau

Trempe guidée par l'image



$$U_{REBO} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left[V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij}) \right]$$

$$U_{HRTEM}(eV) = k_{Im} \sum_{i=1}^N I(\mathbf{r}_i)$$

Trempe du liquide (décrit par un potentiel interatomique) soumis à un champ de potentiel défini par les niveaux de gris de l'image 3D

U_{HRTEM} permet d'obtenir un modèle constitué d'un empilement de plans compatibles avec les observations de microscopie

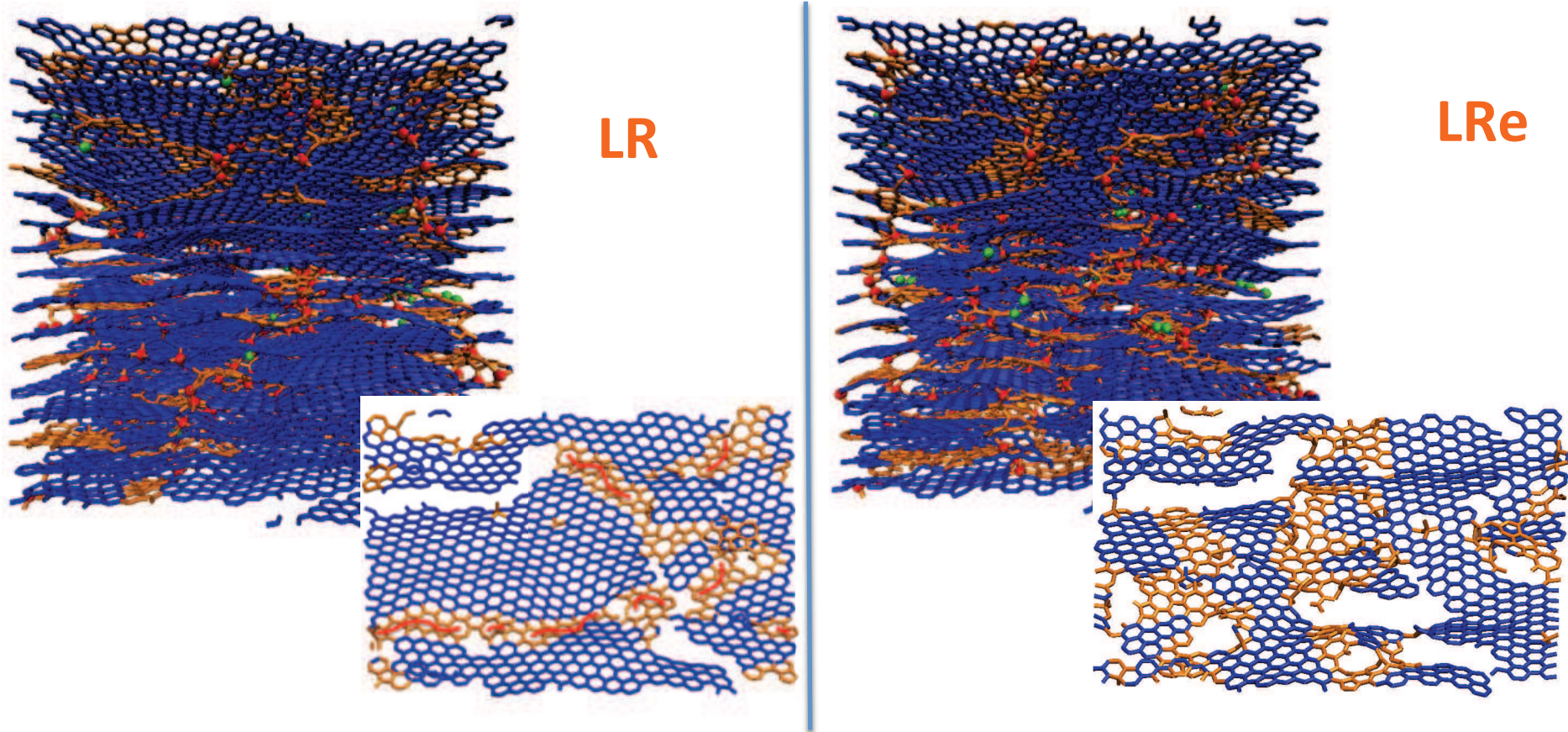
U_{REBO} permet d'obtenir des environnements atomiques raisonnables sur le plan chimique

(Re-)construction d'un modèle guidée par l'image (IGAR)



Environ 20000 atomes, temps simulé ≈ 5 ns ($\Delta t = 0.2$ fs), ≈ 5 jours sur un nœud d'Avakas (code parallèle openMP développé au labo)

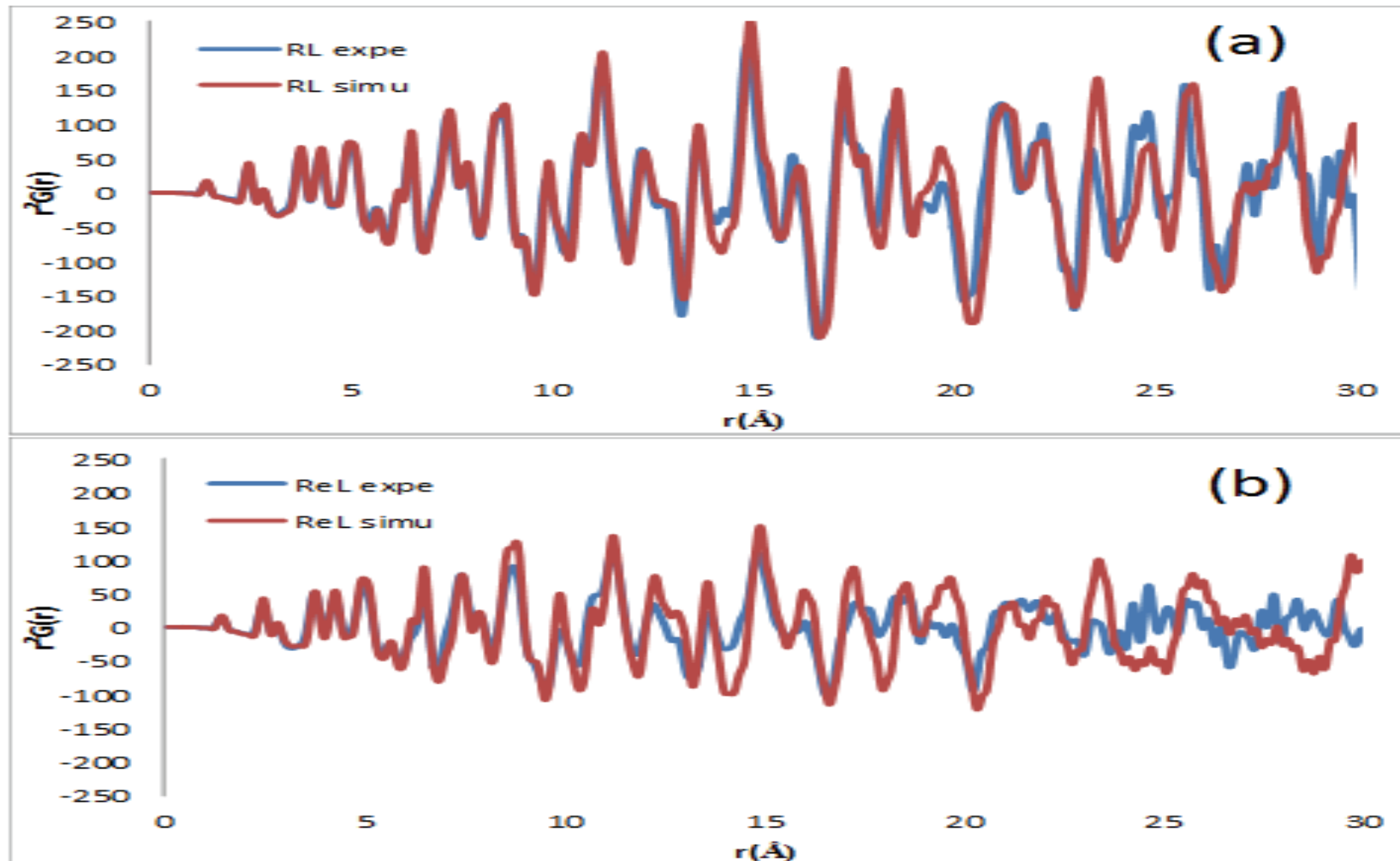
Modèles structuraux



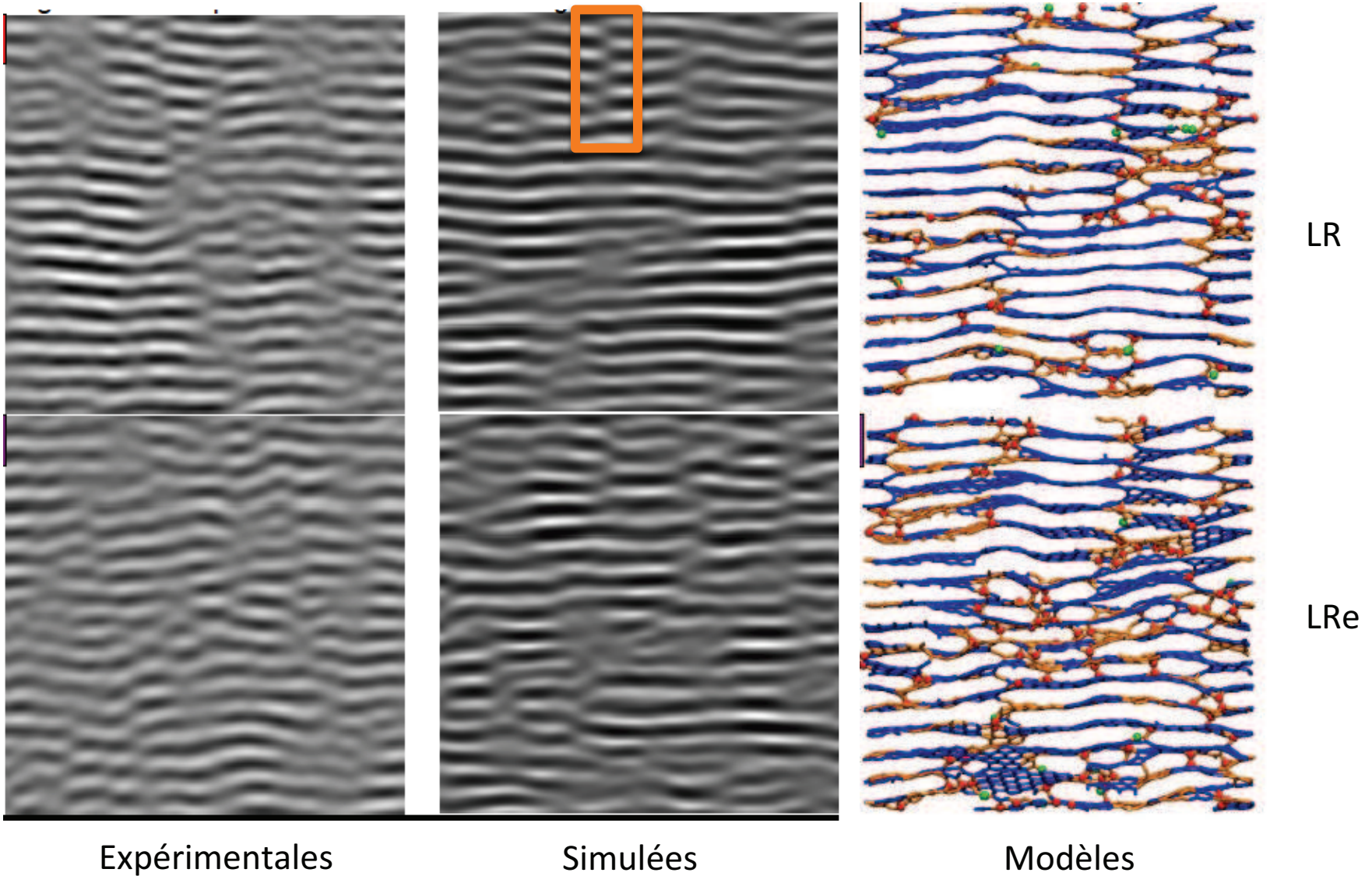
	sp^2	sp^3	C_5	C_6	C_7
RL	98.0	1.8	3.3	92.9	3.7
ReL	97.1	2.7	3.5	91.7	4.5

- Domaines hexagonaux nanométriques
- Paires et lignes C_5 - C_7 (joints de grains)
- Pas de C_5 isolés
- Dislocations (vis)
- **Plus de défauts pour LRe que LR**

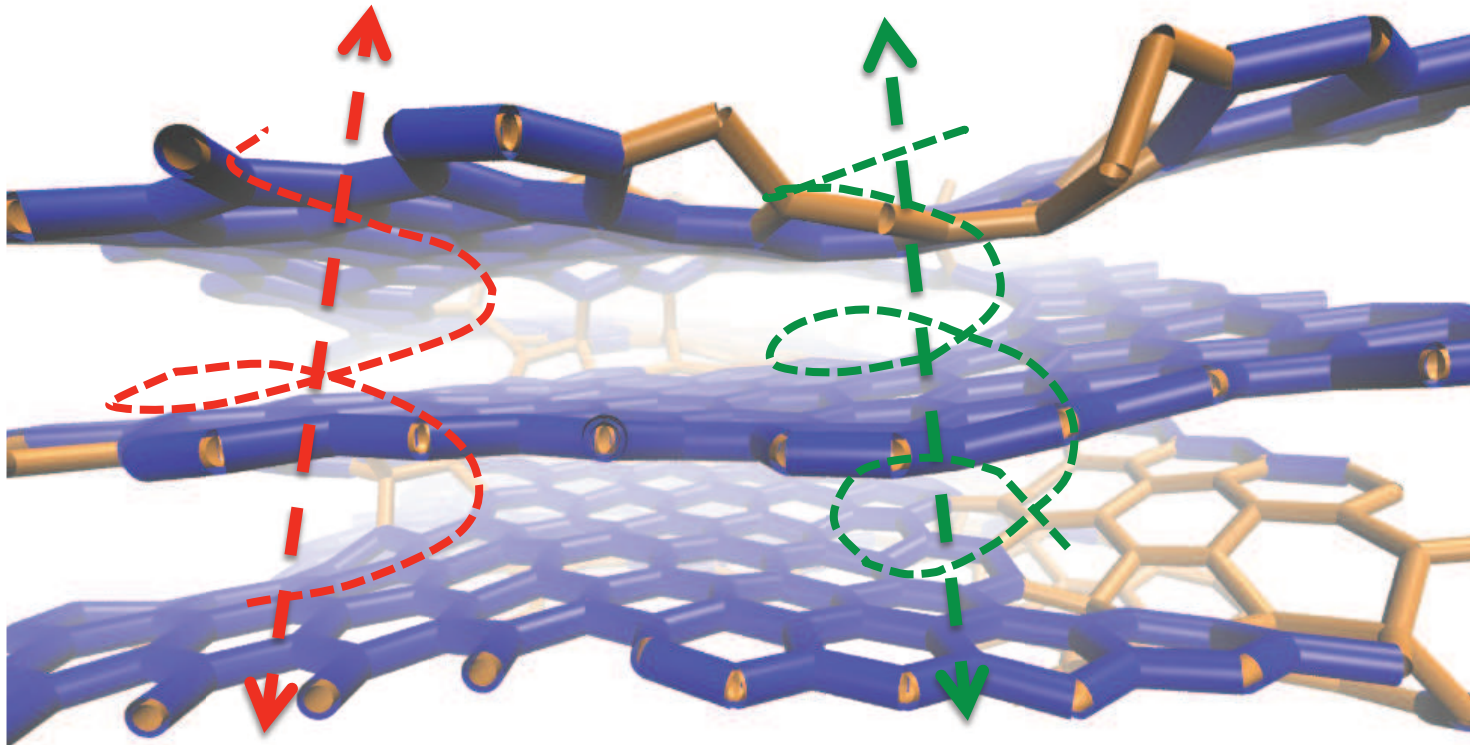
Validation – diffraction des neutrons



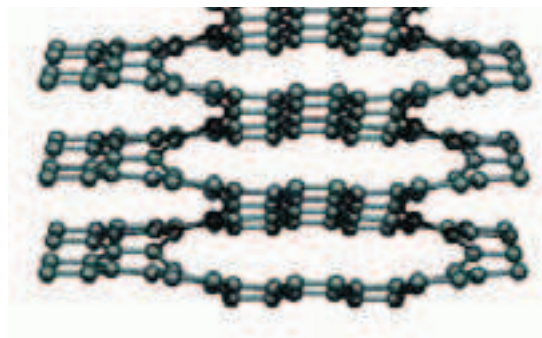
Validation – Images HRTEM



« Car Park Carbon »



Suarez-Martinez et al., Phys. Stat.
Sol. C, 2007

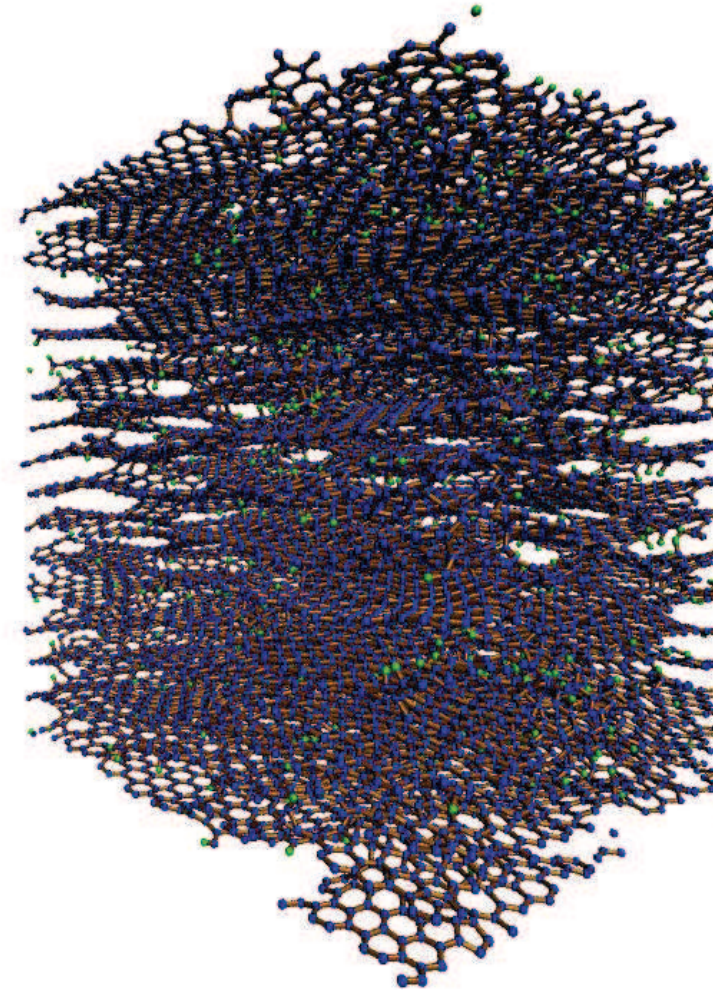


Et maintenant ...

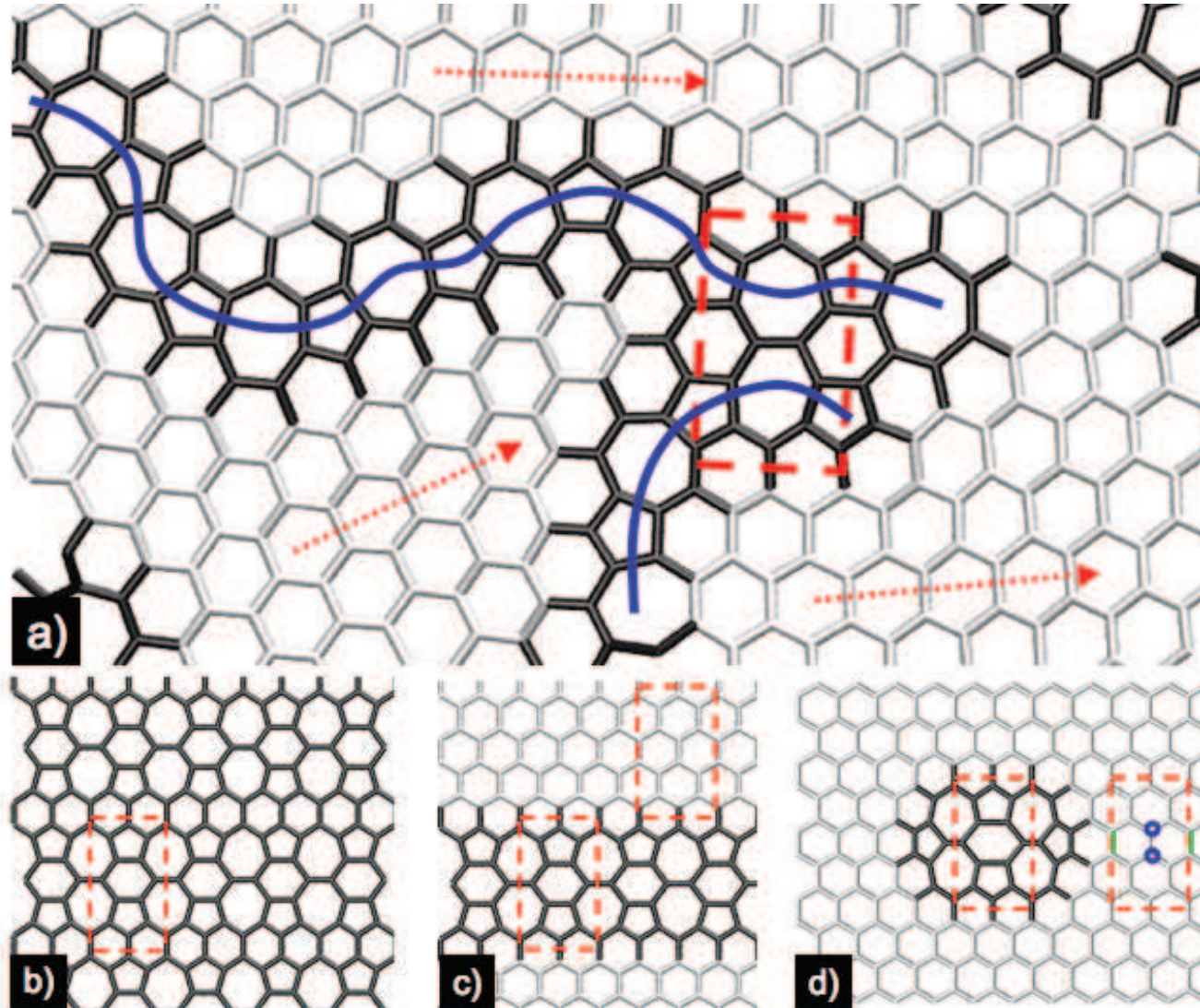
**On peut
calculer des
propriétés !**



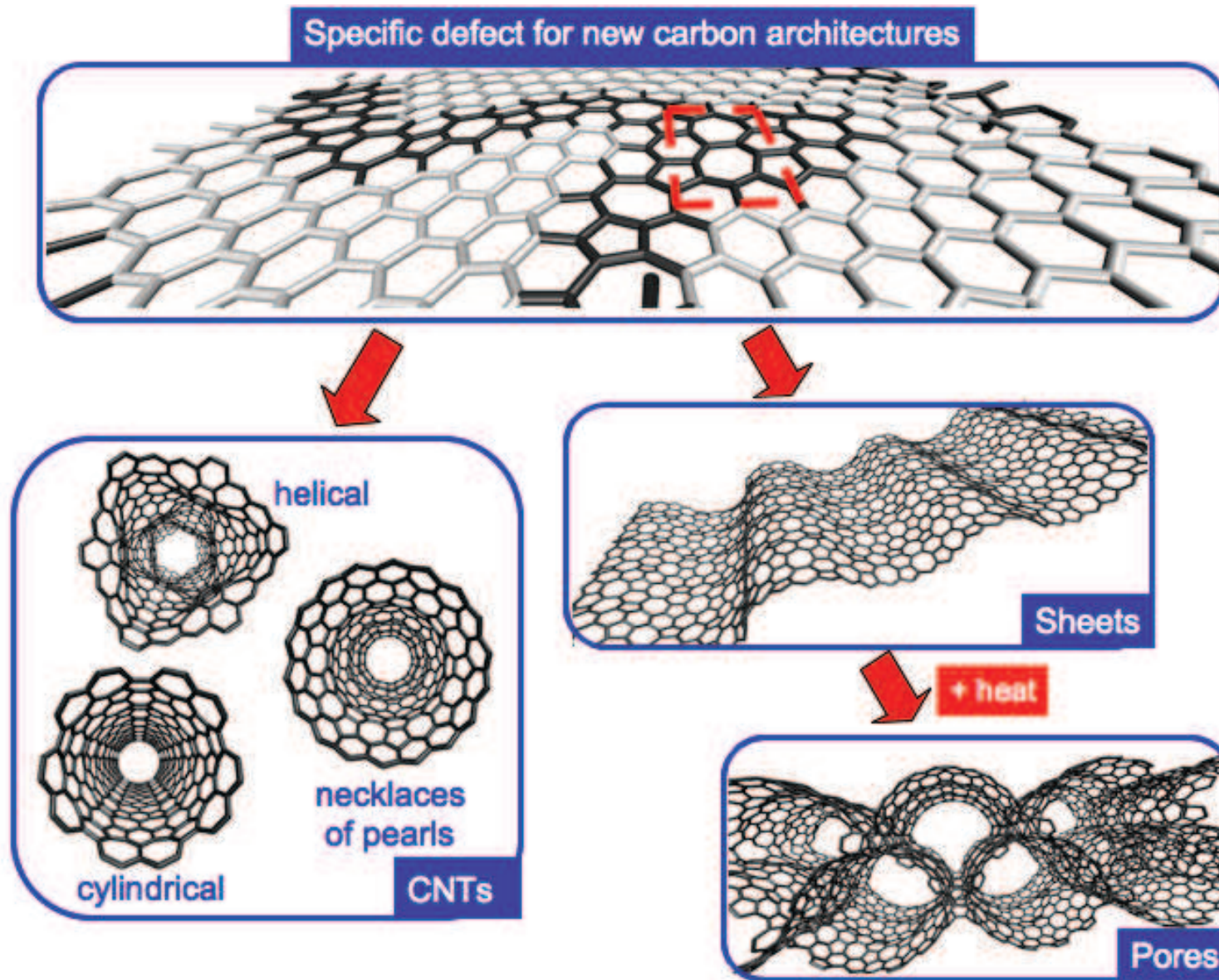
Test de traction



Nano conséquences ...



Nano conséquences ...



Interfaces carbone/céramique

Contexte : développement de nouveaux composites C/C à propriétés de friction améliorées

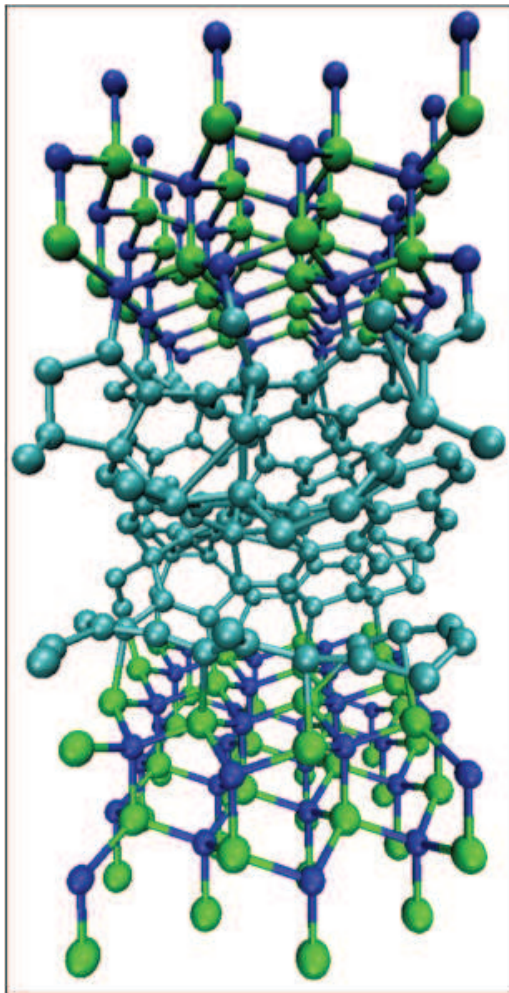
Une voie consistant à introduire des particules nanométriques de céramique dans la matrice est à l'étude au laboratoire

Thèse de N. Martin: générer des interfaces modèles par DM *ab-initio*



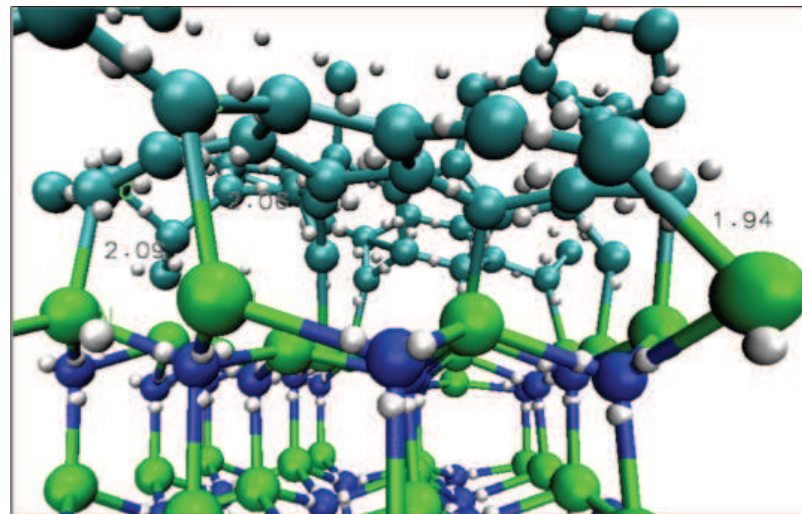
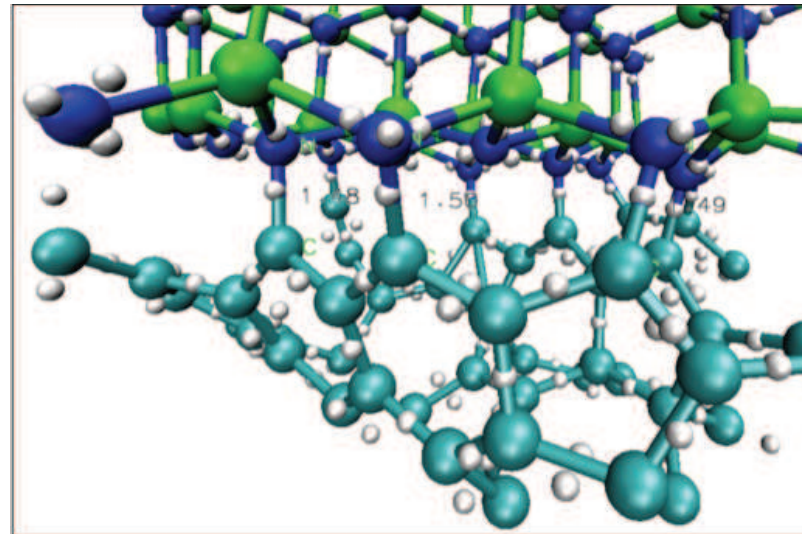
Un exemple: AlN/C

AlN coupé selon 001



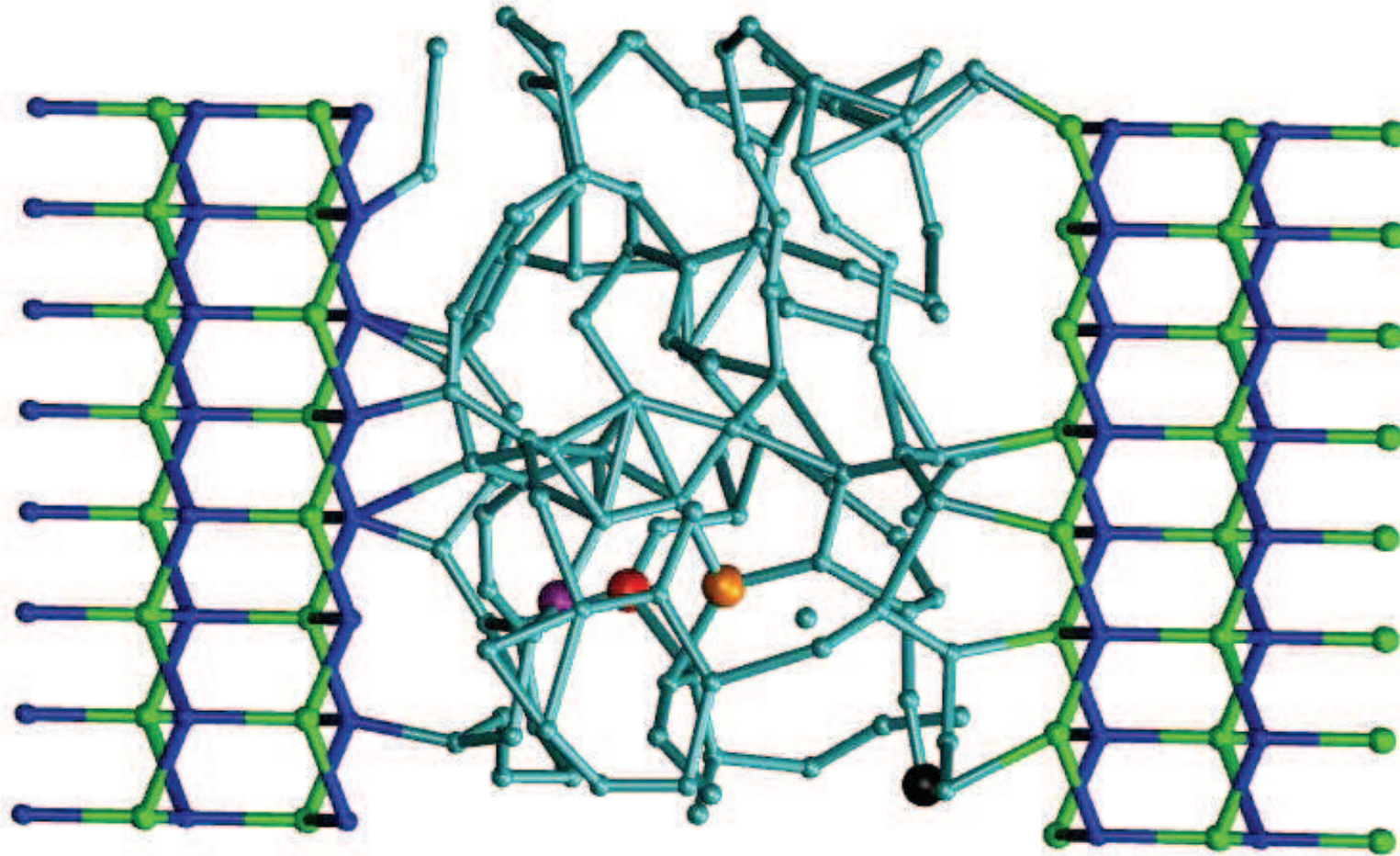
N term.

Al term.



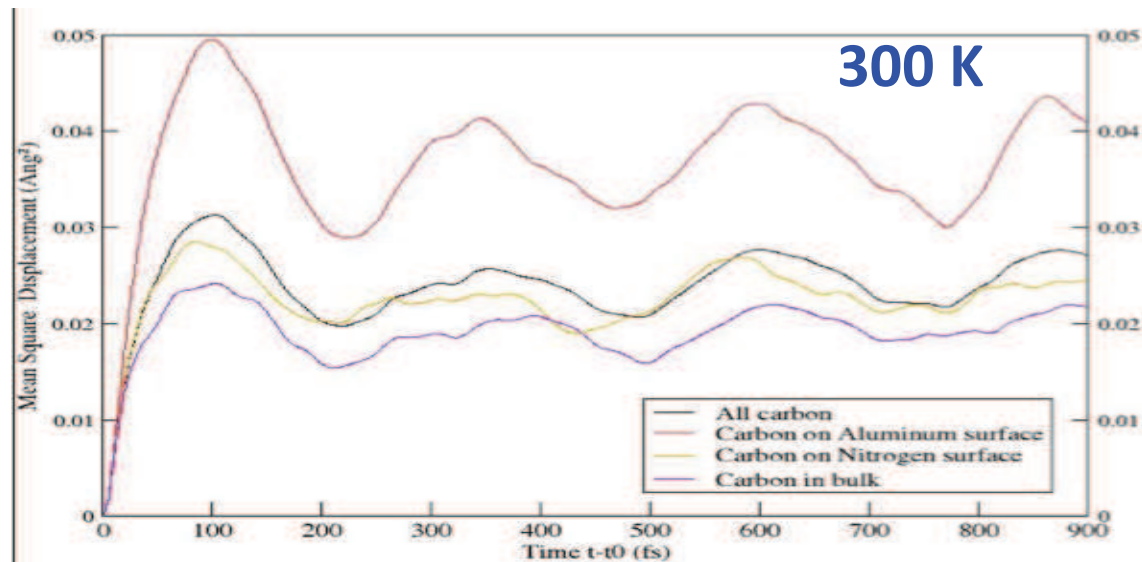
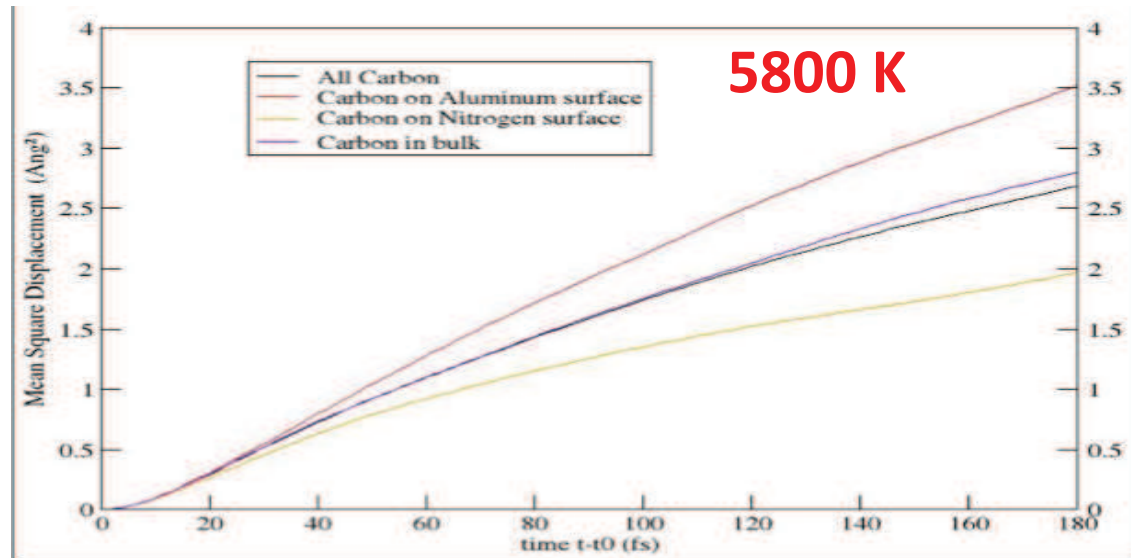
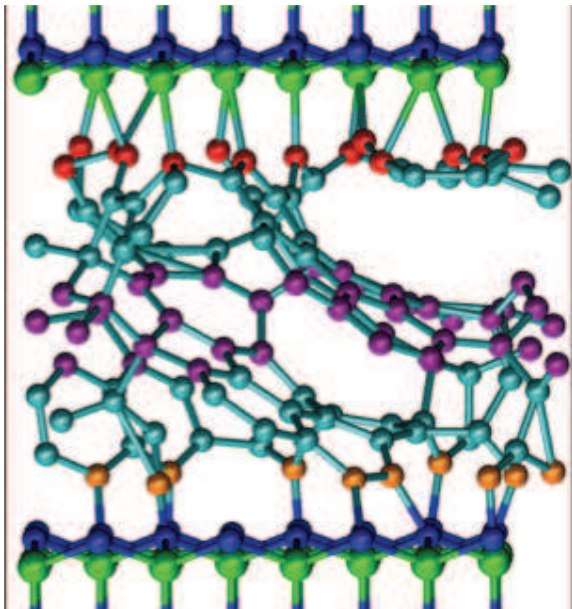
Observation de la trempe

AlN coupé selon 001



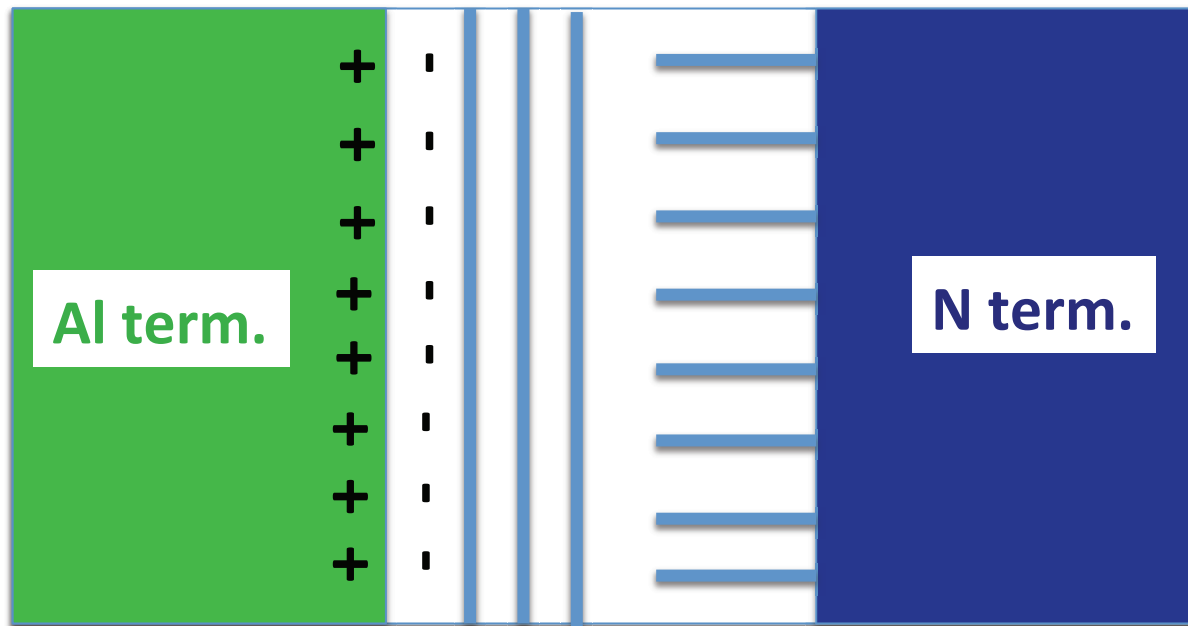
Observation de la trempe - mobilité

AlN coupé selon 001



Conclusion

AlN coupé selon 001

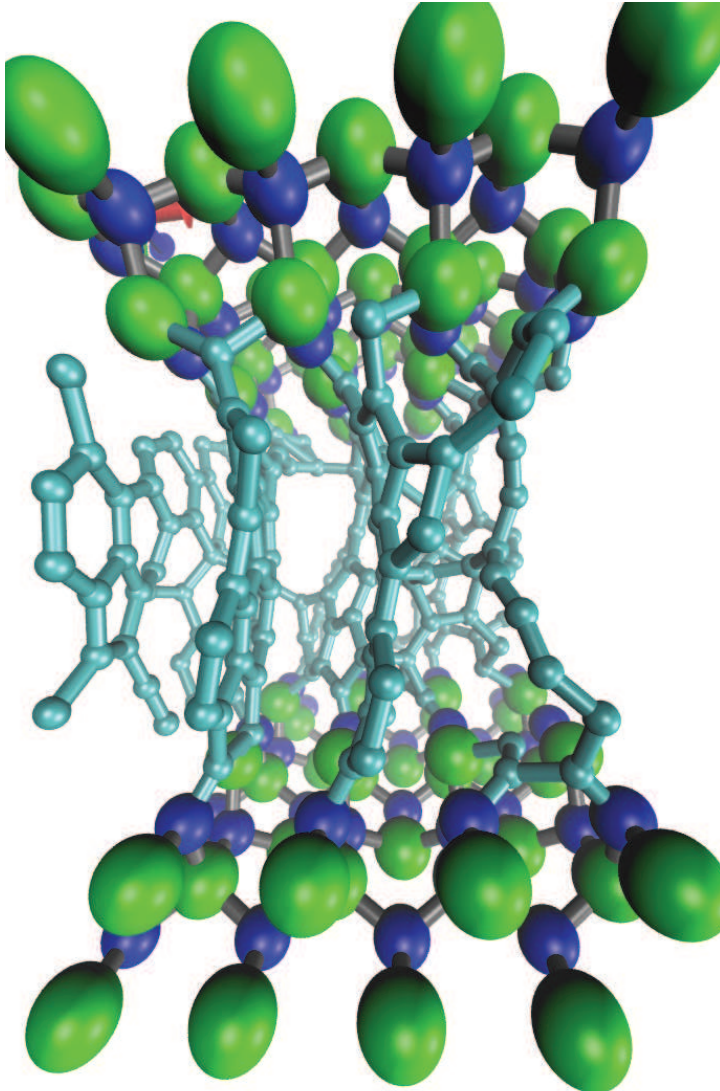


Liaisons ioniques « faibles »
orientées parallèlement à la
surface

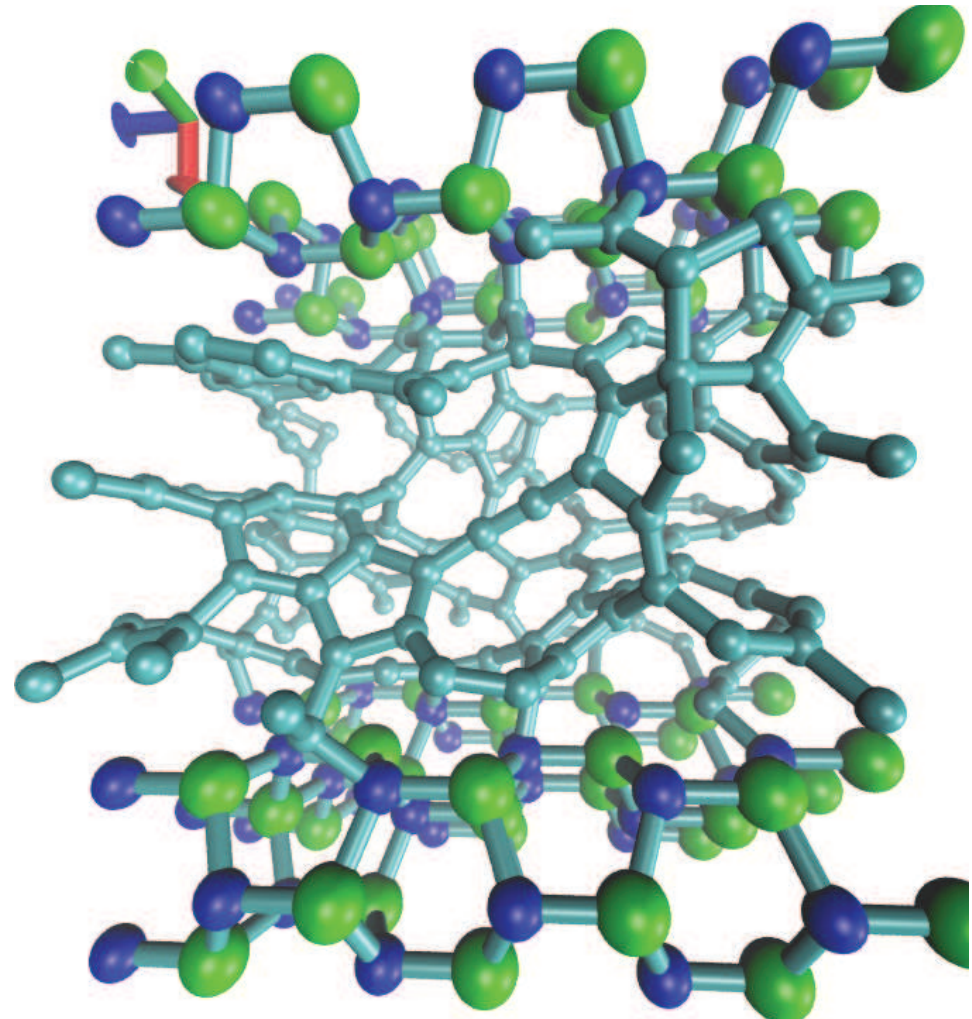
Liaisons covalentes fortes
orientées perpendiculairement à
la surface

Interfaces mixtes Al-N/C

AlN coupé selon 010

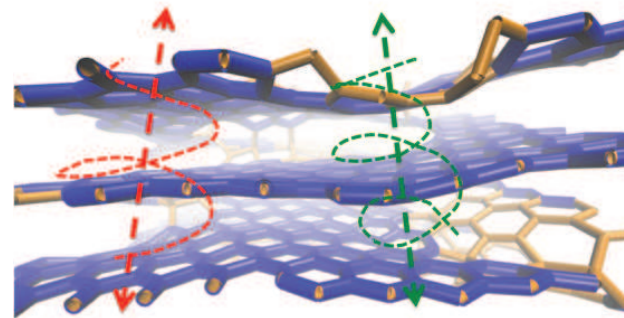
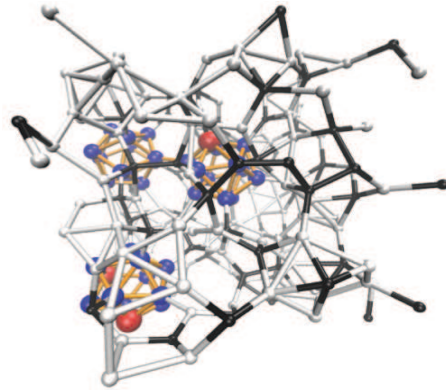


AlN coupé selon 100

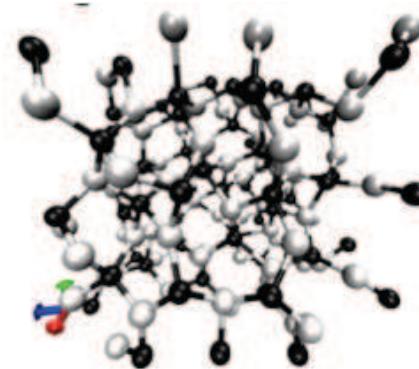
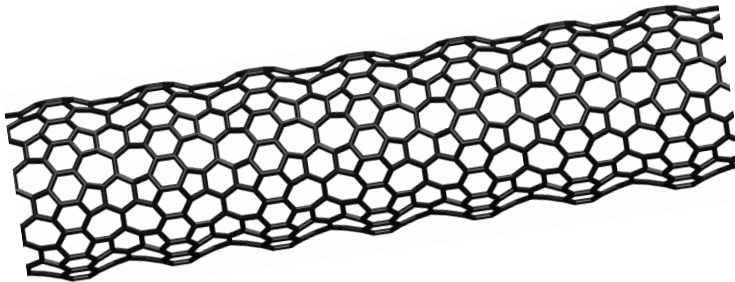


Conclusions

Les simulations peuvent permettre de comprendre la structure de matériaux complexes



De découvrir de nouvelles structures



D'expliquer certaines propriétés

(difficulté à cristalliser les BC_{CVD})

Pour en savoir plus...

- Leyssale, J.-M.; Da Costa, J.-P.; Germain, C.; Weisbecker, P.; Vignoles, G. L., *An image-guided atomistic reconstruction of pyrolytic carbons*, APPLIED PHYSICS LETTERS 2009, **95**, 231912.
- Weisbecker P.; Leyssale J.-M.; Fischer H. E.; Honkimäki V.; Lalanne M.; Vignoles G. L., *Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction*, CARBON 2012, **50**, 1563-1573.
- Leyssale, J.-M.; Da Costa, J.-P.; Germain, C.; Weisbecker, P.; Vignoles, G. L., *Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images*, CARBON 2012, **50**, 4388-4400.
- Leyssale J.-M.; Villesuzanne A.; Vignoles G. L., *Rippled nanocarbons from periodic arrangements of reordered bivacancies in graphene or nanotubes*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 2012, **136**, 124705.
- Pallier, C.; Leyssale, J.-M.; Bui, A.-T.; Weisbecker, P.; Fischer, H. E.; Gervais, C.; Truflandier, L.; Sirotti, F.; Teyssandier, F.; Chollon, G., *Local structure in amorphous boron carbide films prepared by CVD: an experimental and computational approach*, en préparation

Remerciements



Baptiste Farbos, Nicolas Martin, Gérard Vignoles, Patrick Weisbecker, Georges Chollon, Camille Pallier, Anh Thy Bui, René Pailier & Francis Teyssandier



Jean-Pierre da Costa, Radu Urs & Christian Germain



Lionel Truflandier



Henry Fischer



Christel Gervais



Antoine Villesuzanne

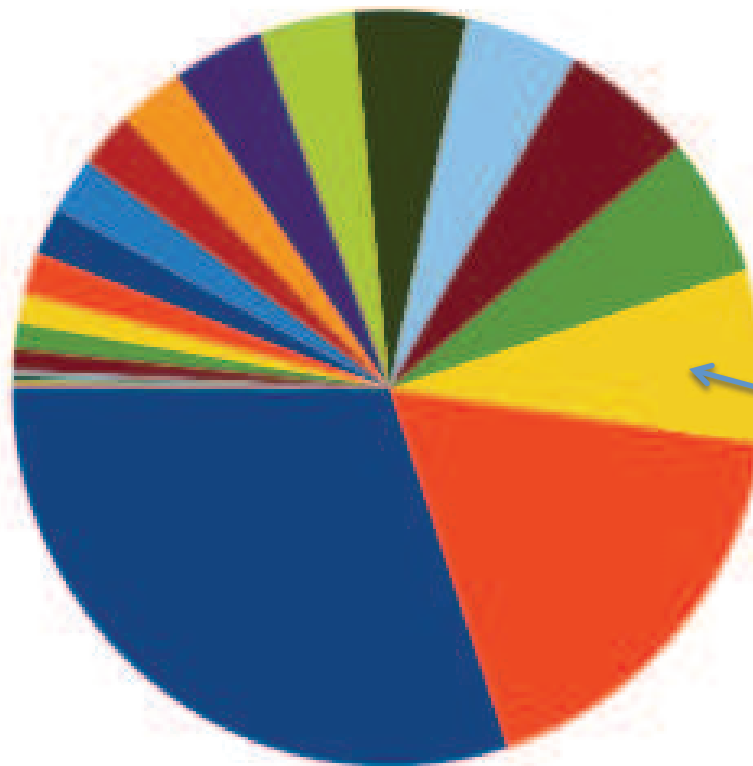


Sandrine Baud



Remerciements

LE MÉSOCENTRE !
LE MÉSOCENTRE !



Cette
présentation