

Phonons dans la glace VII et VIII : courbes de dispersion et désordre hydrogène

Les glaces VII et VIII sont les phases dominantes de l'eau solide car elles sont stables sur une énorme plage de pression, entre 2 et 50 GPa, et il n'est pas improbable qu'on les trouve à l'intérieur de quelques exoplanètes. En collaboration avec le CEA et l'ESRF, les chercheurs de l'IMPIC ont déterminé les courbes de dispersion de phonons de ces phases. Les phonons sont des excitations collectives des vibrations moléculaires. Ils gouvernent la capacité à stocker de la chaleur, la conductivité thermique, et pour les systèmes métalliques, la supraconductivité dite conventionnelle. C'est donc, après la structure cristalline, la propriété la plus importante pour caractériser un solide. Ces résultats sont remarquables car ils montrent l'effet du désordre protonique sur la dynamique de réseau. Ils mettent également en évidence l'existence des gaps dans la dispersion de phonons de la glace VII qui ne sont pas possibles si on se base sur la structure cristallographique moyenne.

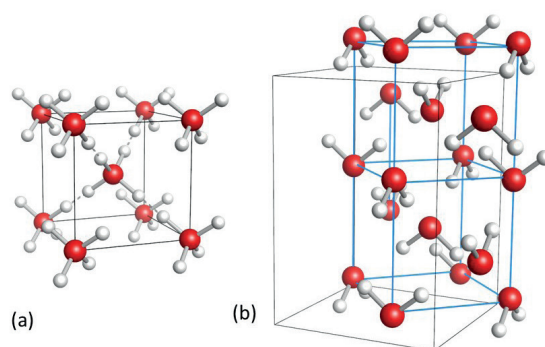


Figure 1

Structure de la glace VII (gauche) et VIII (droite) avec oxygène en rouge et hydrogène en blanc. Dans la glace VII, l'orientation des molécules est désordonnée ce qui donne 4 sites d'hydrogène autour de chaque oxygène, chacun occupé à 50% en moyenne. La glace VIII est la version ordonnée de la phase VII.

La détermination de courbes de dispersion s'était heurtée jusqu'ici à des difficultés considérables liées à l'obtention de monocristaux de ces phases, de taille suffisante et dans une orientation utile. Les chercheurs de l'IMPIC ont donc choisi une autre approche : ils ont créé des échantillons macroscopiques de ces phases en utilisant la presse « Paris-Edinburgh », « trempés » à 77 K à pression ambiante. Avec des échantillons de $\sim 100 \text{ mm}^3$, ils ont pu mesurer par diffusion inélastique de rayons-X à l'ESRF la densité d'état de phonons, ce qui présente la dispersion de phonons intégrée sur l'espace réciproque. À l'aide de modèles dynamiques basés sur des calculs *ab initio*, ils ont ensuite pu remonter à des courbes de dispersion individuelles (Fig. 2).

Un aspect intéressant de ce travail réside dans le fait que les deux phases sont des « couples » : la phase VII est la version désordonnée de la glace VIII (fig. 1), c'est-à-dire où l'orientation des molécules est aléatoire (mais obéissant les règles de Bernal-Fowler). Ces travaux permettent donc d'étudier l'effet de désordre orientationnel sur la dispersion des phonons sur un système assez simple comme la glace VII qui ne comporte que 2 molécules par maille élémentaire. Un résultat surprenant des calculs numériques vient de la prédiction de « gaps » à certains endroits de la zone de Brillouin. Ces gaps n'existeraient pas si on se basait sur la structure moyenne cristallographique, telle qu'elle est montrée en Fig. 1. Une analyse détaillée d'anciennes données obtenues sur un monocristal de glace VII en 1999 à l'ESRF par une équipe du CEA semble effectivement confirmer l'existence de ces gaps (points blancs dans la fig. 2) !

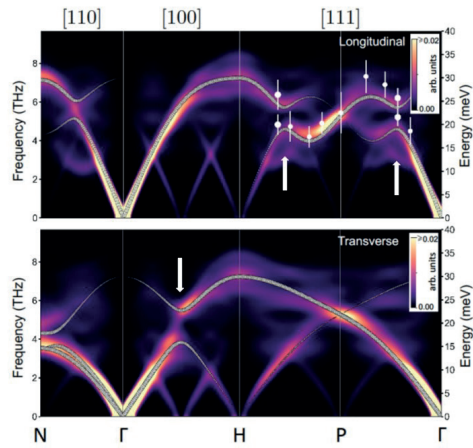


Figure 2

Dispersion de phonons dans la glace VII obtenu par une combinaison de mesures rayons-x et calculs ab initio (bandes colorées). On note l'existence de gaps (flèches) dans la direction [111] (en haut) et entre Γ et H (en bas). Les points blancs correspondent à des mesures sur monocristal. Les lignes blanches correspondent à un modèle classique « Born – von Kármán ».

Ce travail repose sur la combinaison très complémentaire de l'expérience et de la théorie permettant d'aborder pour la première fois la difficile question de la dispersion de phonons dans le système moléculaire désordonné qu'est la glace VII. Cette approche ouvre une voie pour déterminer les dispersions de phonons d'autres phases de l'eau solide, notamment les phases désordonnées, car elles sont toutes récupérables à pression ambiante et basses températures.

Référence

"Phonon dispersion and proton disorder in ice VII and VIII"
G. Radtke, S. Klotz, M. Lazzeri, P. Loubeyre, M. Krisch, S. Bossak
Physical Review Letters, 132, 056102 (2024)

Contacts

Guillaume.Radtke@upmc.fr, Stefan.Klotz@upmc.fr