HAL open science

Étude par dynamique moléculaire de spectres vibrationnels de verres de silice

Thi Thao To

▶ **To cite this version:**

Thi Thao To. Étude par dynamique moléculaire de spectres vibrationnels de verres de silice. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2007. Français. NNT : . tel-00282362v1

HAL Id: tel-00282362

https://theses.hal.science/tel-00282362v1

Submitted on 27 May 2008 (v1), last revised 25 Feb 2010 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4087

THÉSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCE DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Discipline : Laser, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

par

TO Thi Thao

* *

ÉTUDE PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DE SPECTRES VIBRATIONNELS DE VERRES DE SILICE

* *

soutenue le 20 décembre 2007, devant la comission d'examen :

Mme S. TURRELL	Président	Professeur	Université de Lille
Mr A. MIRGORODSKI	Rapporteur	Professeur	Université de Limoges
Mr V. TEBOUL	Rapporteur	Maître de Conférences	Université d'Angers
Mme C. ARFUSO	Examinateur	Maître de Conférences	Université du Mans
Mr D. BOUGEARD	Examinateur	Directeur de Recherche	Université de Lille
Mr K.S. SMIRNOV	Directeur de thèse	Chargé de Recherche	Université de Lille

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur Daniel BOUGEARD, directeur en place à mon arrivée, de m'avoir fait confiance et de m'avoir acceptée au sein de son Laboratoire ainsi que Monsieur Guy BUNTINX, pour m'avoir accueillie dans le Laboratoire.

De tout mon coeur, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur K.S. SMIRNOV, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'a encadrée au cours de ces trois années avec compétence et bonne humeur et Monsieur Daniel BOUGEARD, Directeur de Recherche au CNRS, pour leur patiences, disponibilités, engagements et conseils. Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude, mais il faut dire que j'ai en de la chance de travailler avec eux pendant trois années de thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur A. MIRGORODSKI, Professeur à l'Université de Limoges, et à Monsieur V. TEBOUL, Maître de Conférences à l'Université d'Angers, d'avoir bien voulu être rapporteurs pour juger ce travail.

Je tiens à remercier à Madame C. ARFUSO, Maître de Conférences à l'Université du Mans pour avoir accepter de faire partie de ce jury.

Je souhaite remercier Madame S. TURRELL, Professeur à l'USTL, pour son amitié, ses compétences, les discussions et pour sa participation à ce jury.

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire que j'ai pu côtoyer durant ces trois années pour l'accueil chaleureux. La liste des personnes serait trop longue à énumérer mais je pense à vous tous.

Je voudrais remercier le secrétariat pour les aides symphathiques.

Je tiens à remercier Benoît CRETON pour son accueil, son amitié et son aide pendant les jours de début.

Je tiens à remercier O. ROBBE, Maître de Conférences à l'USTL, et K. WOZNICA pour les discussions.

Je tiens à remercier Cyrille ALLET, Emilie DE PAEPE et Viviane BLOTIAU pour leur aide technique.

Merci à Erwan ANDRE, Laetitia DANGLETERRE, Alexandra DURAND et tous les thésards qui ont partagé avec moi cette période de ma vie, pour les aides dans la bonne ambiance d'amitié.

Je voudrais remercier à Monsieur Nguyen Ai Viet et Monsieur Nguyen Nhu Dat à l'Institut de Physique et d'Electronique, VietNam, pour leur soutien, leur confiance et leur support.

Enfin, je voudrais exprimer ma gratitude la plus profonde à mes parents et à mon frère qui ont fourni le soutien pendant mes études. Ils ont été une grande source d'encouragement.

A mes parents, mon frère et à tous ceux
pour qui ce traval a la signification.

Table des matières

1 Introduction. **1**

2 Méthode de la dynamique moléculaire. **5**

2.1 Introduction. 5

2.2 La dynamique moléculaire. 6

2.2.1 Equations du mouvement. 7

2.2.2 Algorithmes. 8

2.2.3 Conditions périodiques. 9

2.2.4 Potentiels. 11

2.2.5 Ensembles statistiques. 15

2.2.6 Déroulement des simulations DM. 16

2.3 Grandeurs observables. 18

2.3.1 Caractéristiques structurales. 18

2.3.2 Caractéristiques dynamiques. 20

3 Choix du modèle de potentiels effectifs. **31**

3.1 Introduction. 31

3.2 Modèles de potentiels. 34

3.2.1 Le potentiel BKS. 34

3.2.2 Le potentiel PMMCS. 34

3.2.3 Le potentiel VKRE. 35

3.2.4 Le potentiel GVFF. 36

3.3 Protocole des simulations. 37

3.4 Résultats et discussion. 40
3.4.1 Caractéristiques structurales. 40
3.4.2 Spectres vibrationnels. 43
3.5 Conclusions. 57

4 Etude de la dynamique de sous-structures dans un modèle de la silice amorphe. 63
4.1 Modèle de verre. 63
4.1.1 Taille du système 65
4.1.2 Potentiel. 65
4.1.3 Préparation des échantillons. 66
4.2 Résultats et discussion. 68
4.2.1 Masse volumique. 68
4.2.2 Caractéristiques structurales. 70
4.2.3 Ordre local et à moyenne portée : défauts et cycles. 71
4.2.4 Caractéristiques dynamiques. 72
4.3 Conclusions. 86

5 Verres à base de silice dopée par les ions Er^{3+}. 93
5.1 Introduction. 93
5.2 Modèles et protocole de simulation. 97
5.2.1 Modèle de potentiel effectif. 97
5.2.2 Modèle structural. 99
5.3 Résultats et discussion. 100
5.3.1 Structure de la matrice silicique. 100
5.3.2 L'environnement des ion Er^{3+}. 101
5.3.3 Sous-structures dans les structures de verres. 106
5.4 Conclusions. 110

6 Conclusions et perspectives. 117

A Paramètres utilisés dans ce rapport. 123
A.1 Paramètres du potentiel BKS. (Eq. 3.1, pp. 34.) 123

A.2 Paramètres du potentiel PMMCS, (Eq. 3.2, pp. 35). 123
A.3 Paramètres pour le potentiel VKRE, (Eq. 3.3, pp. 35). 123
A.4 Paramètres pour le potentiel GVFF, (Eq. 3.10 et 3.11 ; pp. 36 et 37, respectivement). 124

Chapitre 1

Introduction.

L'homme a commencé à fabriquer du verre il y a environ 5000 ans probablement en Mésopotami et en Égypte, où les articles en verre du fait de leur rareté étaient des objets de luxe. Depuis, les verres nous entourent en abondance et dans tellement de domaines que nous ne remarquons même plus son importance dans la vie moderne. Le verre sert à faire des récipients pour les aliments, les boissons, les produits ménagers, de beauté ou de santé. Il est partie intégrale de dispositifs d'éclairage, de matériel scientifique, médical et industriel. Par exemple, les verres de silice, à cause de leur transparence dans le domaine du visible, sont utilisés pour transporter un signal sans atténuation sur une grande distance (figure 1.1). Par des changements de formulation, de composition chimique et de processus de mise en forme il est devenu un produit de haute technologie irremplaçable aussi bien en bâtiment/travaux publics (isolation, vitrages intelligents et auto-nettoyants), dans l'industrie automobile, dans le stockage de déchets ou les télécommunications, *etc.*

A l'origine le verre était fabriqué à partir d'un mélange de sable (qui apporte la silice), de soude (qui apporte des ions sodium) et de chaux (qui apporte des ions calcium) chauffé à une température élevée pour le faire fondre. Il ne cristallise pas en refroidissant, mais conserve des propriétés de liquide visqueux avant d'atteindre un état rigide froid sans subir de changement structurel. Il est donc relativement facile à fabriquer à partir de matières premières abondantes et bon marché, et il peut être recyclé et réutilisé indéfiniment. Les liquides et l'air ne peuvent le traverser, mais la lumière y pénètre facilement. Il ne conduit pas l'électricité. Il peut être laminé, moulé, soufflé et coulé tandis qu'il est fondu.

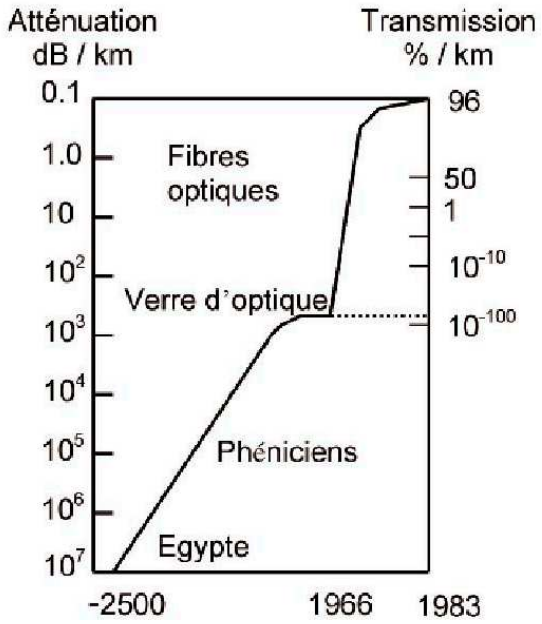


Fig. 1.1 – Amélioration de la qualité optique des verres au cours des siècles.

Un verre de silice est de la silice sous une forme non cristallisée. La silice SiO_2 est chimiquement stable ; dans la nature elle se présente sous forme de différents minéraux durs. Ce matériau amorphe ne contient pas d'ordre à grande distance. Ce désordre structural peut être visualisé en comparant une représentation de la cristobalite, une des formes cristallines de la silice, et une représentation d'un verre de silice. Dans les deux cas, les tétraèdres SiO_4 sont les briques de base de l'édifice mais dans le cas de la cristobalite on a un empilement régulier alors que dans le verre l'orientation mutuelle des tétraèdres est aléatoire (figure 1.2).

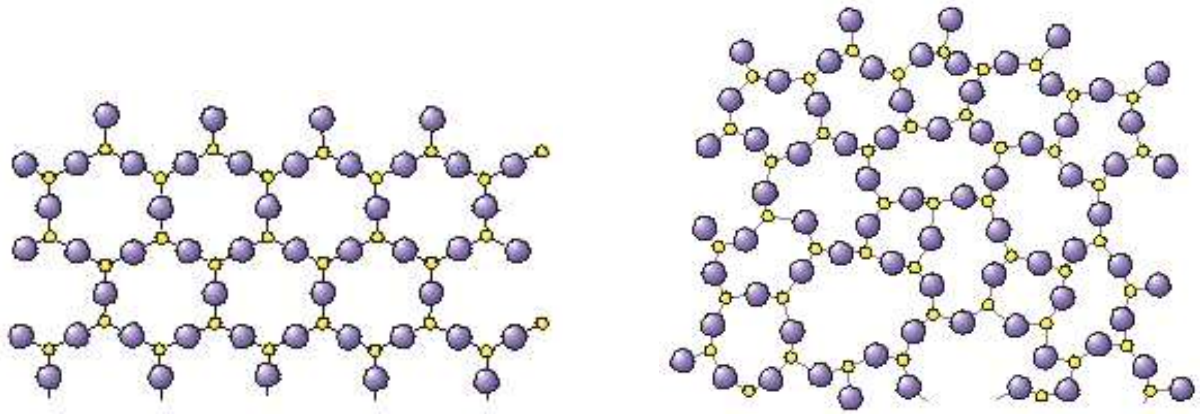


Fig. 1.2 – Structure ordonnée de la silice sous forme cristallisée et structure désordonnée de la silice vitreuse.

La nature amorphe des verres et l'absence d'ordre à longue distance limitent la qualité et la quantité d'information structurale que les méthodes usuelles utilisées en physique du solide sont susceptibles d'apporter. Par conséquent il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques d'analyse dédiées et les spectroscopies de vibration qui donnent accès à l'ordre local sont particulièrement puissantes dans ce domaine. Une autre approche permettant de comprendre la structure à l'échelle atomique est celle de la modélisation qui permet d'étudier l'influence de paramètres qui expérimentalement ne serait pas séparables mais que le calcul permet de traiter séparément pour en pondérer les influences mutuelles. Les méthodes de modélisation présentent par ailleurs l'avantage d'offrir une aide à l'interprétation des résultats expérimentaux qui sont en général assez complexes à cause du désordre présent dans les échantillons.

Le but de ce travail était d'utiliser la technique de la dynamique moléculaire pour étudier la structure mais surtout la dynamique de verres de silice en soutien aux apports de la spectroscopie et en particulier de la spectroscopie Raman. Dans ce but il a été nécessaire de générer un modèle de verre et de le comparer aux nombreux résultats déjà présentés dans la littérature. Cette étape comprend deux parties : le modèle structural et le modèle de potentiel. Après cette étape la dynamique moléculaire a été appliquée à ce modèle et l'ensemble a été validé par comparaison des caractéristiques structurales avec les résultats expérimentaux et théoriques connus avant d'entreprendre une étude détaillée de la dynamique vibrationnelle du modèle. Dans l'étape finale un nouveau modèle présentant un dopage par l'erbium a été étudié afin de mettre en évidence suivant la même méthode l'influence du dopant sur la matrice vitreuse et d'étudier la dynamique d'un système plus proche des verres utilisés dans les amplifications optiques possible à 1,5 μm dans une fibre dopée erbium car, cette longueur d'onde correspond à une fenêtre de transparence de la silice. De plus, l'erbium est utilisé comme pigment rose dans les verres, comme composant de filtres photographiques et comme agent dopant dans des amplificateurs laser en fibre ou guide d'onde optique ; par ailleurs il est utilisé comme co-dopant dans les lasers de puissance Er/Yb.

Ce rapport est donc organisé en cinq chapitres. Après ce premier court chapitre d'introduction présentant les grandes lignes du travail, les chapitres deux et trois présentent respectivement la méthode de la dynamique moléculaire et son application au calcul de modèles de verres puis la définition d'un modèle de potentiel permettant en particulier une étude fine de la dynamique. Dans le chapitre quatre sont présentés les principaux résultats de l'étude de quatre modèles de

matrice vitreuse. Enfin le chapitre cinq rassemble les principaux résultats obtenus sur un verre de silice dopé à l'erbium qui a été choisi pour ses applications importantes citées ci-dessous.

L'ensemble des principaux résultats résumés dans le chapitre final de conclusion souligne les potentialités de la dynamique moléculaire par l'étude de la dynamique des milieux désordonnées qui conduira au développement de nouvelles perspectives de recherche à court et moyen terme.

Chapitre 2

Méthode de la dynamique moléculaire.

2.1 Introduction.

Les simulations numériques permettent d'étudier un système à un niveau microscopique, voire atomique. Parmi ces méthodes, on peut distinguer celles utilisant les approches quantiques de celles utilisant les lois de la mécanique classique. Les premières sont très coûteuses en temps de calcul et malgré le développement constant des algorithmes numériques et de la puissance des ordinateurs, elles restent réservées à la description de systèmes contenant un nombre restreint d'atomes et sur un intervalle de temps relativement court (quelques picosecondes). Etant donné que l'étude de matériaux vitreux implique l'utilisation de modèles pouvant contenir plusieurs milliers d'atomes et que leur dynamique doit être suivie pendant plusieurs centaines de picosecondes (voire plusieurs nanosecondes), notre choix s'est porté sur une approche utilisant la mécanique classique.

Les méthodes classiques sont basées sur deux hypothèses :

- le comportement du système est gouverné par les lois de la mécanique classique,
- les interactions entre les particules du système sont décrites par des potentiels effectifs.

En mécanique classique un système de N particules considérées comme des points matériels est caractérisé par $6N$ variables : $3N$ relatives aux positions des particules q_i $(i = 1, \ldots, 3N)$ et $3N$ relatives aux moments associés p_i. Ces $6N$ coordonnées constituent l'espace des phases

et chaque position du système dans cet espace s'appelle "micro-état". Une grandeur quelconque peut alors être calculée en réalisant une moyenne de ses valeurs sur l'ensemble des micro-états. Il faut donc explorer l'espace des phases (en utilisant un modèle d'interaction entre particules) pour pouvoir calculer ces grandeurs. L'exploration de l'espace des phases peut être réalisée suivant deux approches : l'approche stochastique et l'approche déterministe.

Les méthodes stochastiques permettent d'explorer la partie configurationnelle de l'espace des phases. C'est typiquement le cas des simulations réalisées avec les méthodes Monte-Carlo. Dans sa version la plus simple, illustrée par l'algorithme de Metropolis [1], un des atomes du système est choisi au hasard et déplacé de façon aléatoire. L'énergie du système dans cette nouvelle configuration E_f est comparée avec l'énergie du système au point de départ E_i. Si $E_f < E_i$, la nouvelle configuration est acceptée, puis on répète le processus à partir de cette configuration. Si $E_f > E_i$, on calcule p tel que $p = \exp(-(E_f - E_i)/k_B T)$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. La quantité p est comparée à un nombre ζ tiré au hasard dans l'intervalle $[0,\ 1]$. Si p est inférieure à ζ, la configuration est rejetée ; sinon la configuration est acceptée et le processus réitéré. En utilisant les méthodes stochastiques, il est possible de calculer des grandeurs thermodynamiques et d'obtenir ainsi des informations sur la structure du système. Néanmoins, les configurations obtenues ne sont pas ordonnées dans le temps, ce qui exclut toute étude dynamique des systèmes.

Pour les méthodes utilisant la deuxième approche, les méthodes déterministes, la propagation du système dans l'espace des phases se fait en appliquant les équations classiques du mouvement des particules. Ces techniques sont souvent rassemblées sous le nom de Dynamique Moléculaire (DM) et elles permettent d'obtenir tant des caractéristiques structurales que des caractéristiques dynamiques relatives au système modélisé. C'est cette méthode qui a été utilisée dans les travaux présentés dans ce mémoire. La première partie de ce chapitre présente la méthode de la dynamique moléculaire, tandis que sa deuxième partie sera consacrée à la description des grandeurs que nous avons utilisées pour caractériser les systèmes étudiés.

2.2 La dynamique moléculaire.

Dans la dynamique moléculaire l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction est obtenue par la résolution numérique des équations classiques du mouvement. Il

existe plusieurs livres dans lesquels cette technique est présentée en détails [2–4]. Cette partie du chapitre contient une description succincte de la méthode DM telle qu'elle a été utilisée dans les travaux présentés.

2.2.1 Equations du mouvement.

Les équations du mouvement à résoudre dépendent des degrés de liberté pris en compte dans l'étude du système. Si tous les degrés de liberté sont pris en considération, on doit résoudre les équations des mouvements des atomes, ces derniers étant considérés comme des masses ponctuelles. Pour un système de N atomes ayant une énergie cinétique K et une énergie potentielle V, les équations du mouvement d'un atome i peuvent être obtenues à partir des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \dot{\mathrm{q}}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathrm{p}_i}, \\ \dot{\mathrm{p}}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathrm{q}_i}, \end{aligned} \tag{2.1}$$

dans lesquelles l'Hamiltonien $\mathcal{H}(\mathrm{q}, \dot{\mathrm{q}}) = K + V$ est une fonction des coordonnées généralisées $\mathrm{q} = (\mathrm{q}_1, \mathrm{q}_2, \ldots, \mathrm{q}_{3N})$ et de leurs moments conjugués $\mathrm{p} = (\mathrm{p}_1, \mathrm{p}_2, \ldots, \mathrm{p}_{3N})$.

Si les positions des atomes sont exprimées dans le repère cartésien, les équations (2.1) deviennent les équations du mouvement de Newton :

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}_i &= \frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i, \\ \mathbf{p}_i &= m_i \dot{\mathbf{r}}_i, \end{aligned} \tag{2.2}$$

où $\mathbf{r}_i = \{\mathrm{r}_{xi}, \mathrm{r}_{yi}, \mathrm{r}_{zi}\}$, $\mathbf{p}_i = \{\mathrm{p}_{xi}, \mathrm{p}_{yi}, \mathrm{p}_{zi}\}$ et m_i sont respectivement la position, le moment et la masse de l'atome i. $\mathbf{F}_i = \{\mathrm{F}_{xi}, \mathrm{F}_{yi}, \mathrm{F}_{zi}\}$ est la force totale exercée sur ce même atome et calculée comme :

$$\mathbf{F}_i = -\boldsymbol{\nabla}_i V \quad \text{où} \quad \boldsymbol{\nabla}_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y_i}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z_i}\mathbf{k}. \tag{2.3}$$

Ainsi, pour la description d'un système de N atomes en interaction, l'équation (2.2) nous conduit à résoudre $3N$ équations différentielles du second ordre.

2.2.2 Algorithmes.

Dans la méthode de la DM, la résolution des équations du mouvement se fait de manière discrète en utilisant la méthode des différences finies. Si à un instant donné t les positions, vitesses et accélérations d'une particule sont connues, on peut alors calculer les positions, vitesses et accélérations de cette particule à l'instant $t+\delta t$, où δt est le pas d'intégration. Pour réaliser les simulations de dynamique moléculaire, on a donc besoin d'algorithmes qui permettent une telle discrétisation temporelle des équations du mouvement et qui ont les caractéristiques suivantes :

- Ils doivent être rapides et demander un coût informatique le plus faible possible.
- Ils doivent permettre l'utilisation de grands pas d'intégration δt.
- Ils doivent satisfaire aux lois de conservation de l'énergie et du moment.
- Enfin, ils doivent être sous une forme simple et être facile à programmer.

Un algorithme souvent utilisé pour résoudre les équations du mouvement du type de l'équation (2.2) est l'algorithme de Verlet sous la forme de vitesse [5], qui est représenté par les deux équations suivantes :

$$\mathbf{r}_i(t+\delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2, \tag{2.4}$$

$$\mathbf{v}_i(t+\delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t+\delta t)], \tag{2.5}$$

où les vecteurs $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$ et $\mathbf{a}$ désignent respectivement les positions, vitesses et accélérations des particules.

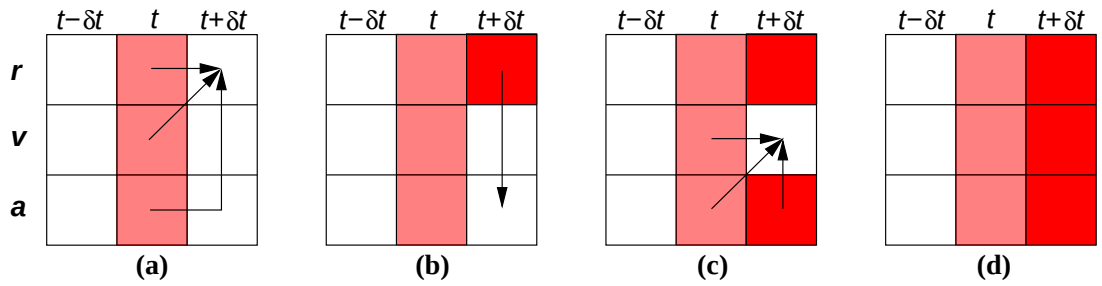


Fig. 2.1 – Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'un instant t à un instant $t+\delta t$, avec l'algorithme de Verlet sous la forme vitesse [5].

L'évolution d'un système de particules d'un instant t vers un instant $t+\delta t$, peut être décomposée selon les étapes schématisées sur la figure 2.1, où :

(a) A partir des positions, vitesses et accélérations des particules à l'instant t et de l'équation (2.4), on peut obtenir les positions des particules à l'instant $t + \delta t$.

(b) A partir des positions à l'instant $t + \delta t$ et du potentiel V, on peut obtenir via les équations (2.2) et (2.3) les accélérations des particules à l'instant $t + \delta t$.

(c) A partir des vitesses à l'instant t et des accélérations aux instants t et $t+\delta t$, l'équation (2.5) nous permet d'aboutir aux vitesses à l'instant $t + \delta t$.

(d) Nous avons maintenant en notre possession les positions, vitesses et accélérations à l'instant $t + \delta t$ ainsi nous pouvons retourner à l'étape **(a)** pour obtenir l'état du système au temps $(t + \delta t) + \delta t$.

Cet algorithme est stable, rapide et permet l'utilisation d'un grand pas d'intégration [6]. Par conséquent, il a été choisi pour l'intégration des équations du mouvement des atomes dans les systèmes étudiés.

2.2.3 Conditions périodiques.

Les systèmes modèles utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire peuvent contenir jusqu'à plusieurs dizaines de milliers, au maximum quelques centaines de milliers de particules. En comparaison, les systèmes réels contenant $\sim 6.02 \times 10^{23}$ particules par mole apparaissent comme infinis. Comme il n'est pas possible de considérer un tel nombre de particules lors de nos simulations, nous ne reproduisons qu'une portion du système réel placé dans un espace fini appelé boîte de simulation. Les paramètres de cette boîte (longueurs des cotés, forme, nombre d'atomes,...) correspondent aux caractéristiques du système étudié telles que maille élémentaire, composition chimique, densité, *etc.*. Néanmoins, un problème persiste.

Imaginons que l'on souhaite simuler le comportement d'atomes dans le volume d'un échantillon. Pour cela on va utiliser un système modèle de 1000 particules qui sont placées uniformément dans une boîte de simulation cubique. On a alors plus que la moitié des particules qui sont situées sur les surfaces de la boîte et qui possèdent un environnement différent de celui des particules situées au centre de la boîte de simulation. Les caractéristiques de ces particules seront donc différentes de celles situées au centre de la boîte. Pour éviter que les résultats ne soient biaisés par la taille finie du système et les effets de surface, on utilise des conditions périodiques aux frontières. La boîte de simulation (ainsi que les particules qu'elle contient) est dupliquée suivant

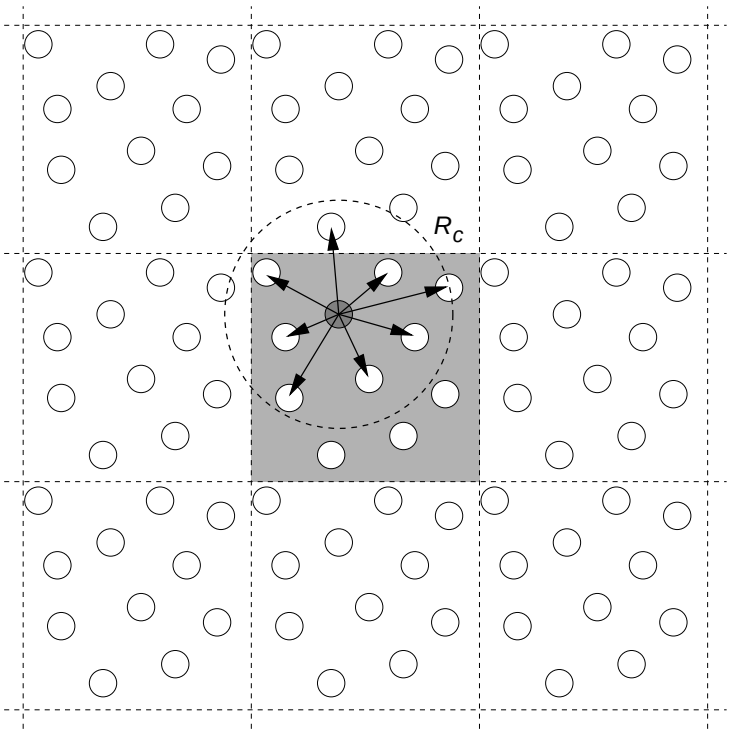


Fig. 2.2 – Application de conditions périodiques à la boîte de simulation (en gris) et aux particules (cercles) qu'elle contient. Les flèches montrent les interactions de la particule grise avec les autres particules compte tenu de l'utilisation de la convention de l'image la plus proche et du rayon de coupure R_c.

toutes les directions de l'espace, comme le présente la figure (2.2) pour un espace à deux dimensions. Lorsqu'une particule sort de la boîte de simulation par une des faces, l'image de cette particule entre dans la boîte par la face opposée, ce qui permet de garder un nombre constant de particules dans la boîte de simulation. Pour le calcul des interactions entre les particules de la boîte principale ainsi qu'entre les images des atomes dans les images de la boîte on utilise la convention de l'image la plus proche (CIP). Comme la plupart des interactions interatomiques sont des interactions à courte portée (*vide infra*), parmi toutes les distances entre l'atome i et l'atome j et ses images j', on ne prend en compte que la distance la plus courte. De plus, pour diminuer le nombre d'interactions à calculer, on utilise un rayon de coupure R_c au-delà duquel les interactions ne sont pas prises en compte. On notera que la CIP ne peut pas être utilisée dans le cas des interactions à longue portée. Une méthode pour calculer l'énergie et les forces dues à ces interactions est discutée dans la partie suivante.

La forme de la boîte de simulation peut varier suivant les systèmes étudiés. Pour les liquides

ou les solides amorphes, on adopte la forme cubique dont les conditions périodiques génèrent un milieu isotrope. Par contre, pour une structure cristalline les conditions périodiques doivent refléter la symétrie translationnelle du cristal et les conditions périodiques sont donc appliquées dans le système d'axes cristallographiques. Durant la simulation d'un tel système deux systèmes d'axes sont employés : le calcul des positions, vitesses et forces se fait dans le système d'axes cartésiens tandis que l'application des conditions périodiques aux frontières est réalisée dans le système d'axes cristallographiques. Par conséquent, le passage entre les coordonnées cartésiennes ($\mathbf{r}$) et cristallographiques ($\mathbf{q}$) se fait à chaque pas de simulation par :

$$\mathbf{r} = \mathbf{P}\,\mathbf{q} \quad \text{et} \quad \mathbf{q} = \mathbf{P}^{-1}\,\mathbf{r}, \tag{2.6}$$

où $\mathbf{P}$ est la matrice de transformation entre les deux systèmes d'axes.

2.2.4 Potentiels.

Le comportement du système est défini par les interactions entre les atomes du système. Tous les résultats des simulations par la DM classique ainsi que leur fiabilité vont donc dépendre des potentiels effectifs. Le rôle de ces potentiels est de reproduire l'énergie potentielle V qui est de façon générale une fonction complexe des $3N$ coordonnées des atomes. Dans le modèle de potentiel effectif cette fonction est décrite sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \approx V_0 + \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \ldots, \tag{2.7}$$

où V_0 est une constante et les termes suivants représentent les contributions dépendant des coordonnées d'un atome, d'une paire d'atomes, d'un triplet, etc. Le terme $v_1(\mathbf{r}_i)$ représente l'action d'un champ extérieur sur l'atome i alors que les autres termes désignent des interactions interatomiques. La longueur du développement (équation (2.7)) ainsi que la forme fonctionnelle des potentiels effectifs v_l, $(l = 1, \ldots)$ peuvent varier d'un système à l'autre et dépendent du type d'interactions prises en compte.

Il existe plusieurs façons de grouper les fonction v_l. La façon la plus souvent utilisée est de réunir les fonctions pour représenter les interactions entre atomes des groupes stables (molécules) – interactions intramoléculaires – et entre les molécules – interactions intermoléculaires –. De

façon générale, les fonctions potentielles des premières interactions décroissent très rapidement avec la distance entre atomes. On dit que ce sont des interactions à courte portée. D'autre part, les potentiels intermoléculaires peuvent contenir des fonctions qui diminuent avec la distance comme $1/r^k$ où $k \leq 3$. Ce type d'interactions s'appelle des interactions à longue portée.

Le choix de modèles de potentiel effectif pour les systèmes étudiés est présenté dans le chapitre suivant en détails. Quasiment tous ces modèles contiennent une fonction décrivant les interactions électrostatiques entre les particules du système. Ces interactions sont généralement exprimées à l'aide d'un potentiel (V_{EL}) dont la forme est présentée dans l'équation (2.8)

$$V_{EL} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \tag{2.8}$$

où r_{ij} représente la distance entre deux atomes de type i et j, q_i et q_j sont les charges de ces atomes. Les interactions électrostatiques sont donc des interactions à longue portée et le problème du calcul de leur énergie est dû au fait que la somme dans l'équation (2.8) converge très lentement et que, comme on ne peut pas prendre un nombre infini de termes dans (2.8), la valeur de V_{EL} va fortement dépendre de l'endroit où la somme a été tronquée. Par conséquent, une simple utilisation du rayon de coupure défini précédemment pour diminuer le nombre d'interactions va produire une erreur importante (et controlable) et il nous faut une autre méthode pour calculer les interactions électrostatiques. La technique de calcul de l'énergie et de forces électrostatiques utilisée dans ce travail est basée sur la méthode de la sommation d'Ewald [7] présentée ci-dessous.

Supposons dans une boîte cubique de côté L un système de N particules, chacune ayant une position $\mathbf{r}_i$={r_{ix},r_{iy},r_{iz}} et une charge q_i (avec $\sum_i q_i$=0). En appliquant les conditions périodiques à cette boîte, chaque particule i possède une infinité d'images chacune à la position $\mathbf{r}_i$+$\mathbf{n}L$ où $\mathbf{n}$={n_x,n_y,n_z}, (n_x,n_y,n_z=0,±1,±2,±3,...). L'énergie électrostatique de ce système peut être écrite sous la forme :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N}{}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}. \tag{2.9}$$

Le prime pour la somme sur j signifie que l'on exclut j=i pour $\mathbf{n}$=0 ($\mathbf{n}$={0,0,0}). L'énergie U

peut être écrite comme une somme de trois termes $U = U_D + U_R - U_S$, avec

$$U_D = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}{}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}\mathrm{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|), \tag{2.10}$$

$$U_R = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}\mathrm{erf}(\alpha|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|), \tag{2.11}$$

le terme U_D est appelé énergie de l'espace direct, le terme U_R énergie de l'espace réciproque ; le terme de correction U_S sera discuté plus tard. Dans les équations (2.10) et (2.11), $\mathrm{erf}(x)$ est la fonction d'erreur définie par

$$\mathrm{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi})\int_0^x e^{-t^2}\mathrm{d}t \quad \text{et} \quad \mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x). \tag{2.12}$$

En choisissant une valeur assez grande du paramètre α on peut faire converger le terme U_D assez rapidement. Ainsi, seules les interactions pour lesquelles $\mathbf{n}$=0 y seront comptées. L'énergie obtenue par sommation dans l'espace direct prend alors la forme suivante :

$$U_D \simeq \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}\mathrm{erfc}(\alpha r_{ij}). \tag{2.13}$$

Le terme U_R peut être considéré comme l'énergie d'une particule de charge q_i interagissant avec un potentiel $\varphi(\mathbf{r})$:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_j}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}\mathrm{erf}(\alpha|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|). \tag{2.14}$$

Ce potentiel électrostatique $\varphi(\mathbf{r})$ est lié à la distribution de charge correspondante par l'équation de Poisson :

$$-\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}), \tag{2.15}$$

ce qui permet par double différentiation de l'équation (2.14) de calculer la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ à l'origine du potentiel $\varphi(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{N} q_j e^{-\alpha^2|\mathbf{r}-(\mathbf{r}_j+\mathbf{n}L)|^2}. \tag{2.16}$$

Cette densité de charge peut être représentée dans l'espace réciproque par :

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N} q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r_j}} e^{-k^2/4\alpha^2}. \tag{2.17}$$

On peut maintenant calculer le potentiel électrostatique dans l'espace réciproque $\varphi(\mathbf{k})$ à partir de l'équation de Poisson (2.15) et de la densité de charge $\rho(\mathbf{k})$:

$$\varphi(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{j=1}^{N} q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r_j}}, \tag{2.18}$$

qui peut être exprimé dans l'espace réel par $\varphi(\mathbf{r})$:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\neq 0}^{\infty} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0}^{\infty} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{j=1}^{N} q_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r_j})}. \tag{2.19}$$

L'expression de l'énergie dans l'espace réciproque peut donc s'écrire :

$$U_R = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0}^{\infty} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r_i}-\mathbf{r_j})}. \tag{2.20}$$

En choisissant un paramètre α assez petit, on peut faire converger l'énergie U_R. Le choix du paramètre α va donc faire l'objet d'un compromis puisqu'on a vu que pour obtenir l'équation (2.13), on devait avoir α assez grand.

Dans l'équation (2.20), les termes où $j{=}i$ sont pris en compte. Le terme U_S corrige ces auto-interactions et s'exprime de la façon suivante :

$$U_S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 \left[\lim_{r\to 0} \frac{\mathrm{erf}(\alpha r)}{r} \right] = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2. \tag{2.21}$$

L'expression finale de l'énergie électrostatique (U) devient alors :

$$U \simeq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j\neq i}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \mathrm{erfc}(\alpha r_{ij}) + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0}^{\mathbf{k}_{max}} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r_i}-\mathbf{r_j})} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2, \tag{2.22}$$

où le sens physique de chacun des trois termes de l'équation (2.22) est le suivant :

1. l'énergie U_D (équation (2.10)) correspond à l'énergie d'interaction de charges ponctuelles

moins l'énergie d'interaction entre les charges ponctuelles et des distributions de charges ayant la forme de gaussiennes.

2. l'énergie de l'espace réciproque (U_R) (équation (2.9)) peut être vue comme l'énergie d'interaction de charges ponctuelles avec une distribution de charges située à une distance $\mathbf{r_i}$ et ayant la forme d'une fonction gaussienne.

3. l'énergie U_S (équation (2.21)) est une correction de l'énergie U_R relative à l'interaction de charges ponctuelles avec leur gaussienne.

La méthode de la sommation d'Ewald fournit une solution exacte au problème de convergence de l'énergie dans l'équation (2.9). Pour les applications numériques qui supposent des approximations liées au choix du paramètre α et à la troncature des sommes dans les espaces direct et réciproque (équations (2.13) et (2.20)), nous avons choisi pour ce travail le paramètre α égal à $1/(0.36 \times R_c)$ et les vecteurs $\mathbf{k}$ tels que $0 < k^2 < 27$.

2.2.5 Ensembles statistiques.

Le terme ensemble désigne tous les micro-états visités par le système dans l'espace des phases (voir la partie 2.1). Les micro-états sont distribués dans l'espace des phases selon une densité de probabilité ϱ et la valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'une grandeur $\mathcal{A}$ peut être calculée comme :

$$\langle A \rangle = \int \mathcal{A}(\Omega)\varrho(\Omega)\, d\Omega \tag{2.23}$$

où Ω désigne un micro-état. La densité de probabilité ϱ est unique pour chaque ensemble $\varrho \equiv \varrho_{ens}$ et par conséquent,

$$\langle A \rangle \equiv \langle A \rangle_{ens} = \int \mathcal{A}(\Omega)\varrho_{ens}(\Omega)\, d\Omega. \tag{2.24}$$

L'application de l'équation (2.24) dans la dynamique moléculaire est basée sur l'hypothèse d'ergodicité :

$$\langle A \rangle_{ens} = \int \mathcal{A}(\Omega)\varrho_{ens}(\Omega)\, d\Omega = \lim_{t\to\infty} \int_0^t \mathcal{A}(\Omega(\tau))\, d\tau, \tag{2.25}$$

c'est-à-dire que l'on suppose que la moyenne sur l'ensemble est identique à la moyenne sur le temps. Ceci implique que, pour que les résultats de la simulation soient fiables, la simulation de la DM doit explorer une partie importante de l'espace des phases pour obtenir des valeurs

moyennes significatives.

Les caractéristiques macroscopiques qui restent constantes dans un ensemble sont souvent utilisées pour désigner cet ensemble. Par exemple, lors de l'intégration des équations de Newton pour un système de N particules occupant un volume V, l'énergie totale (E) du système est conservée. On se trouve alors dans le cas de l'ensemble statistique micro-canonique (NVE). Il existe d'autres ensembles statistiques, on peut en particulier citer :

- l'ensemble canonique (NVT), où le nombre de particules N, le volume V et la température T sont constants. C'est l'ensemble correspondant à l'utilisation de l'algorithme de Metropolis dans la méthode de Monte-Carlo.
- l'ensemble grand-canonique (μVT), où le potentiel chimique μ, le volume V et la température T sont constants. Cet ensemble est souvent employé pour le calcul d'isothermes d'adsorption de molécules dans des structures nanoporeuses par le technique de Monte-Carlo.
- l'ensemble isobare-isotherme (NPT), où le nombre de particules N, la pression P et la température T sont constants, qui permet d'étudier des changements structuraux dûs à des transitions de phase ou à la pression.

Il faut noter que l'ensemble "naturel" pour la dynamique moléculaire est l'ensemble micro-canonique NVE. L'échantillonage de l'espace des phases dans un autre ensemble statistique nécessite une modification des équations de mouvement.

2.2.6 Déroulement des simulations DM.

Les simulations par la méthode de la dynamique moléculaire se déroulent en deux phases : équilibration et production. Lors de la phase d'équilibration, le système "oublie" son état initial et les caractéristiques macroscopiques atteignent leur valeur d'équilibre. Cette étape d'équilibration joue en rôle important, surtout dans la modélisation de systèmes désordonnés.

Ainsi, au début d'une simulation les atomes du système sont habituellement placés aux noeuds d'un réseau cristallin et comme un tel système est trop ordonné par rapport à une structure réelle de verre, cet ordre est détruit par le mouvement thermique lors de la phase d'équilibration. Comme il est par ailleurs souhaitable que le système explore une large partie de l'espace des phases lors la phase d'équilibration afin d'éviter d'être piégé dans un minimum local d'énergie, la température initale du système (donc les vitesses initiales des atomes) est choisie

beaucoup plus élevée que la température d'équilibre. On doit avoir donc un moyen de baisser la température du système et/ou de la fixer à la valeur prescrite. De la même façon, la densité initiale du système peut être différente de la densité d'un système réel. Ceci signifie que l'on doit aussi avoir un moyen de changer la densité du système durant la phase d'équilibration. Dans les modélisations par la dynamique moléculaire, les changements de la densité de système se font en choisissant les calculs avec la pression P constante (donc en changeant la taille de la boîte de simulation, ce qui se fait dans l'ensemble NPT).

Il y a plusieurs techniques permettant d'effectuer les modélisations avec soit une pression P soit une température T constante (ou les deux). La technique utilisée dans ce travail pour équilibrer le système à la température prescrite T_0 est basée sur le thermostat de Berendsen *et al.* [8]. Dans cette technique, les vitesses $\mathbf{v}_i$ des particules du système sont multipliées à chaque pas d'intégration par le facteur

$$\chi = \Big[1 + \frac{\delta t}{\tau_T}\Big(\frac{T_0}{T}\Big)\Big]^{1/2}, \tag{2.26}$$

où δt est le pas d'intégration, T est la température actuelle du système

$$T = \frac{1}{3Nk_B}\sum_{i=1}^{N} m_i \mathbf{v}_i^2, \tag{2.27}$$

et τ_T dénote un paramètre qui contrôle la vitesse de variation de la température du système (couplage avec le thermostat).

Compte tenu de l'isotropie des systèmes désordonnés, les calculs avec la pression constante ont été entrepris en utilisant une technique similaire, le couplage du système à "bain de pression" [8]. Dans cette technique le volume V de la boîte de simulation est changé à chaque pas d'intégration par le facteur

$$\eta = 1 - \beta_T \frac{\delta t}{\tau_P}\Big(P_0 - P\Big), \tag{2.28}$$

tandis que les positions d'atomes sont multipliés sur $\eta^{1/3}$. Dans l'équation (2.28), le rapport β_T/τ_P peut être considéré comme un paramètre de couplage entre le système et le "bain de pression". La pression actuelle P est calculée selon la formule

$$P = \frac{1}{V}\Big[Nk_BT + \frac{1}{3}\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i\Big], \tag{2.29}$$

où la température T est donnée par l'équation (2.27).

Lors de la phase de production qui suit la phase d'équilibration, la trajectoire du système dans l'espace des phases (c'est à dire les positions et les vitesses d'atomes) est sauvegardée à intervalles réguliers et utilisée par la suite pour calculer des caractéristiques relatives au système. Les grandeurs calculées dans ce travail sont présentées dans la partie suivante.

2.3 Grandeurs observables.

Les données enregistrées à intervalles réguliers permettent via une analyse statistique l'extraction des caractéristiques du système étudié. Ces dernières seront comparées soit à des résultats expérimentaux soit à d'autres modèles plus ou moins proches. Dans cette partie, on présente les grandeurs qui seront utilisées pour la description des systèmes. Ces grandeurs sont classées en deux catégories : une première qui regroupe les grandeurs relatives à la structure du système et une seconde qui rassemble les grandeurs concernant sa dynamique. Dans la discussion suivante un accent particulier sera mis sur le calcul d'intensité dans les spectres de diffusion Raman. Cette technique est largement employée pour la caractérisation expérimentale des systèmes étudiés et la comparaison de spectres Raman calculés avec les spectres expérimentaux permet de valider des modèles mis en avant pour expliquer certaines caractéristiques observées.

2.3.1 Caractéristiques structurales.

Les fonctions de distribution radiale. Les fonctions de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r)$ reflètent la probabilité de trouver une particule de type β à une distance r d'une particule de type α. Ces fonctions sont calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V N_\beta(r)}{4\pi r^2 \Delta r \, N_\beta}, \tag{2.30}$$

où V est le volume de la boîte de simulation, $N_\beta(r)$ est le nombre de particules de type β situées dans une coquille sphérique d'épaisseur Δr à la distance r d'une particule de type α et N_β est le nombre total de particules de type β dans le système. Ces fonctions nous renseignent sur la manière dont les particules sont distribuées les unes par rapport aux autres dans le système considéré. Les fonctions de distribution radiale peuvent être comparées aux résultats issus de

l'analyse de diffraction des rayons X. De façon générale, une fonction de distribution radiale montre un premier pic correspondant à la première sphère de coordination dont le rayon est déterminé par la position de premier minimum dans les fonctions de distribution radiale. Pour des systèmes cristallins le premier pic est suivi par d'autres pics à plus longues distances, tandis que pour les systèmes désordonnés les pics au-delà du premier pic sont beaucoup plus diffus. Le rayon de la première sphère de coordination R_1 peut être utilisé pour calculer d'autre grandeurs telles que le nombre de coordination d'atomes ou les fonctions de distribution d'angles entre les liaisons.

Le nombre de coordination. Le nombre de coordination $n_{\alpha\beta}(r)$ d'une particule de type α par des particules de type β pour une distance r est calculé en utilisant le "running coordination number" $n_{\alpha\beta}$. Ce dernier est obtenu à partir de la fonction $g_{\alpha\beta}(r)$ entre les atomes de types α et β comme :

$$n_{\alpha\beta}(r) = \frac{4\pi N_\beta}{V} \int_0^r g_{\alpha\beta}(\rho)\rho^2 d\rho. \tag{2.31}$$

Si R_1 est la position du premier minimum de la fonction (2.30), la valeur $n_{\alpha\beta}(R_1)$ nous donne le nombre d'atomes β dans la première sphère de coordination des atomes α.

La fonction de distribution d'angles entre les liaisons. La fonction de distribution de l'angle $\beta - \alpha - \beta$ entre les liaisons $\beta - \alpha$ est obtenue comme l'histogramme de la distribution de l'angle θ entre les liaisons, où θ est défini par la formule :

$$\theta = \sum_j \sum_{k>j} \arccos \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{ki}}{r_{ji}\, r_{ki}}. \tag{2.32}$$

Dans l' équation (2.32) un atome i est l'atome du type α et les atomes j et k sont des atomes de type β dans la première sphère de coordination de l'atome i.

Analyse de sous-structure d'une structure de verre. La valeur R_1 peut être aussi utilisée dans l'analyse de sous-structure dans des structures de verres. La structure de verres à base de silice contient des anneaux de tailles différentes. Ainsi, connaissant le rayon R_1 de la première sphère de coordination des atomes Si ou O on peut définir un anneau de taille n comme une sous-structure de $2n$ liaisons Si-O qui forment un chemin fermé (en partant d'un atome on

revient au même atome après être passé par $2n$ liaisons).

2.3.2 Caractéristiques dynamiques.

Spectres vibrationnels.

Le calcul de spectres vibrationnels à partir d'une trajectoire de DM est basé sur la théorie de la réponse linéaire. Cette dernière établit une relation entre des réponses du système à une faible perturbation et ses fluctuations autour de l'équilibre. Ces réponses s'expriment en terme de fonctions d'auto-corrélation de variables à l'équilibre thermodynamique [9].

La fonction d'auto-corrélation $C_{\mathcal{A}}(t)$ d'une grandeur $\mathcal{A}$ permet d'exprimer la corrélation entre la valeur prise par la grandeur à l'instant t par rapport à sa valeur au moment initial t_0

$$C_{\mathcal{A}}(t) = \langle \mathcal{A}(t_0) \cdot \mathcal{A}(t_0 + t) \rangle, \tag{2.33}$$

où les parenthèses angulaires désignent la valeur moyenne sur l'ensemble statistique. En fait, la fonction $C_{\mathcal{A}}(t)$ reflète combien de temps le système garde en mémoire la valeur de la caractéristique $\mathcal{A}$ au temps $t = 0$ et par conséquent, elle est souvent appelée "fonction de mémoire". Dans le but d'améliorer la qualité de résultats, le calcul de la fonction $C_{\mathcal{A}}(t)$ se fait en exploitant les données à partir d'origines de temps différentes ce qui conduit à la formule suivante :

$$C_{\mathcal{A}}(t) = \frac{1}{\tau_{max}} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{\tau_{max}} \sum_{i=1}^{N} \mathcal{A}_i(\tau_j) \cdot \mathcal{A}_i(\tau_j + t), \tag{2.34}$$

où une moyenne sur les N entités (atomes, molécules, *etc.*) et sur les τ_{max} origines de temps τ_j est effectuée.

Densité d'états vibrationnels. En utilisant l'approximation harmonique il est possible de montrer [10] que la densité d'états vibrationnels d'un système $D(\omega)$ peut être calculée à l'aide de la transformée de Fourier d'une fonction d'auto-corrélation $C_v(t)$ comme

$$D(\omega) = \frac{1}{\mathcal{N}} \int dt\, e^{i\omega t}\, C_v(t), \tag{2.35}$$

où $\mathcal{N}$ est une constante de normalisation et la fonction $C_v(t)$ est calculée selon l'équation (2.34) avec les vitesses atomiques pondérées $\tilde{\mathbf{v}}_i$ comme grandeurs $\mathcal{A}_i$

$$\tilde{\mathbf{v}}_i = \sqrt{m_i}\,\mathbf{v}_i, \tag{2.36}$$

où m_i et $\mathbf{v}_i$ sont respectivement la masse et la vitesse cartésienne de l'atome i.

L'équation (2.35) est une formule générale liant la fonction d'auto-corrélation d'une grandeur avec son spectre. En utilisant cette approche, on peut étudier les spectres de coordonnées adaptées en symétrie locale. Par exemple, pour un atome en environnement tétraèdrique, la somme des variations des quatre liaisons forme une coordonnée symétrique du groupe de symétrie T_d. Ainsi, le calcul du spectre vibrationnel de cette coordonnée permet d'obtenir l'information sur les modes normaux du système participant dans la variation de cette coordonnée. Cette approche est une technique puissante pour l'interprétation des spectres vibrationnels issus de calculs par DM.

Spectre infrarouge. Quand dans la fonction d'auto-corrélation (2.34) la grandeur $\mathcal{A}$ est le moment dipolaire $\boldsymbol{\mu} = \{\mu_x, \mu_y, \mu_z\}$ du système étudié, alors on peut calculer le spectre infrarouge. Selon la théorie de perturbation du premier ordre (la règle d'or de Fermi) le coefficient d'absorption $I(\omega)$ de la radiation infrarouge est donné par [9, 11, 12]

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2\omega\,[1-\exp(-\hbar\omega/k_BT)]}{3\hbar cn}\int dt\, e^{i\omega t}\langle\boldsymbol{\mu}(0)\cdot\boldsymbol{\mu}(t)\rangle, \tag{2.37}$$

où c est la vitesse de la lumière et n est l'indice de réfraction du milieu. Dans la limite classique ($\hbar \to 0$) cette expression devient

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2\omega^2}{3cn\,k_BT}\int dt\, e^{i\omega t}\,\langle\boldsymbol{\mu}(0)\cdot\boldsymbol{\mu}(t)\rangle. \tag{2.38}$$

La comparaison des équations (2.37) et (2.38) permet d'obtenir le facteur de correction quantique pour les spectres infrarouge calculés par la méthode de dynamique moléculaire classique.

Le moment dipolaire à un instant t est défini à partir des positions $\mathbf{r}_i$ et des charges q_i des

particules :

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \sum_{i=1}^{N} q_i \, \mathbf{r}_i(t). \tag{2.39}$$

Cependant, l'utilisation des conditions périodiques entraîne des discontinuités de la position des particules aux instants où celles-ci franchissent une des faces de la boîte de simulation et est remplacée par une image sur la face opposée. Dans ce cas, le moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}$ est discontinu ce qui entraîne des artefacts lors du calcul du spectre. Pour résoudre ce problème, le spectre infrarouge est calculé à partir de la dérivée du moment dipolaire

$$\dot{\boldsymbol{\mu}}(t) \equiv \frac{d\boldsymbol{\mu}(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N} q_i \mathbf{v}_i(t), \tag{2.40}$$

dépendant des vitesses $\mathbf{v}_i$ des atomes qui, contrairement aux positions, sont continues. En utilisant les propriétés de la transformée de Fourier et l'équation (2.40), l'équation (2.38) devient :

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2}{3cn\, k_B T} \int dt \, e^{i\omega t} \, \langle \dot{\boldsymbol{\mu}}(0) \cdot \dot{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle. \tag{2.41}$$

Spectre Raman. Le calcul des spectres Raman à partir d'une trajectoire de dynamique moléculaire se fait de façon similaire aux calculs de la densité d'états vibrationnels ou de spectres infrarouge. Les sections différentielles efficaces de la diffusion isotrope et anisotrope dans l'angle solide $d\Omega$ sont données par les formules [9, 13, 14]

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega \, d\Omega}\right)_{\text{iso}} = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4} \int dt \, e^{i\omega t} \, \langle \mathrm{Tr}\big[\mathbf{A}_{\text{iso}}(0) \cdot \mathbf{A}_{\text{iso}}(t)\big] \rangle, \tag{2.42}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega \, d\Omega}\right)_{\text{aniso}} = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4} \int dt \, e^{i\omega t} \, \langle \mathrm{Tr}\big[\mathbf{A}_{\text{aniso}}(0) \cdot \mathbf{A}_{\text{aniso}}(t)\big] \rangle, \tag{2.43}$$

où $\mathbf{A}_{\text{iso}}$ et $\mathbf{A}_{\text{aniso}}$ sont les parties isotrope et anisotrope du tenseur de la polarisabilité du système $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\text{iso}} + \mathbf{A}_{\text{aniso}}$, $\mathbf{A}_{\text{iso}} = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\,\mathbf{A}$, $2\pi\lambda\!\!\!^{-}_s$ est la longueur d'onde de la lumière diffusée et Tr est la trace du tenseur.

Modèle de la polarisabilité de liaison. Pour calculer l'intensité dans les spectres Raman il faut donc un modèle liant les coordonnées ou/et les vitesses d'atomes aux éléments du tenseur de la polarisabilité $\mathbf{A}$ du système. Quasiment le seul modèle utilisé pour ce fait est le modèle de la polarisabilité de liaison (MPL) [15, 16] qui est présenté ci-dessous.

Dans le modèle de la polarisabilité des liaisons, le tenseur de polarisabilité du système $\mathbf{A}$ est défini comme la somme des polarisabilités des liaisons entre les atomes constituant le système

$$\mathbf{A} = \sum_i \mathbf{a}_i, \tag{2.44}$$

où $\mathbf{a}_i$ signifie le tenseur de la polarisabilité de la liaison i dans le repère cartésien. Selon la règle générale de transformation des tenseurs de deuxième ordre, le tenseur $\mathbf{a}_i$ peut être écrit comme

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{R}_i \, \boldsymbol{\alpha}_i \, \mathbf{R}_i^{-1}, \tag{2.45}$$

où $\boldsymbol{\alpha}_i$ est le tenseur de la polarisabilité de la liaison dans ses axes principaux et $\mathbf{R}_i$ est la matrice de rotation entre les axes principaux de la liaison et le repère cartésien. Cette matrice $\mathbf{R}_i$ contient les cosinus directeurs de la liaison i par rapport au système de référence et peut être calculée à l'aide des positions des atomes :

$$\mathbf{R}_i = \begin{pmatrix} x_L(i) & x_T(i) & x_{T'}(i) \\ y_L(i) & y_T(i) & y_{T'}(i) \\ z_L(i) & z_T(i) & z_{T'}(i) \end{pmatrix}, \tag{2.46}$$

où les indices L, T et T' font respectivement référence à l'axe longitudinal et aux deux axes transversaux du tenseur de polarisabilité de liaison. Ensuite, dans l'équation (2.45), le tenseur de polarisabilité de la liaison i, $\boldsymbol{\alpha}_i$ est donné par :

$$\boldsymbol{\alpha}_i = \begin{pmatrix} \alpha_L(i) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_T(i) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{T'}(i) \end{pmatrix}. \tag{2.47}$$

Les composantes du tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}_i$ de la liaison i sont exprimées sous la forme d'une série de Taylor par rapport aux variations Δw de coordonnées internes w du système, telles que les variations de longueurs de liaisons, d'angles entre liaisons, *etc.*

$$\alpha_s(i) = \alpha_s^0(i) + \alpha_s'(i)\Delta w_i + \sum_{j \neq i} \alpha_s'^{(j)}(i)\Delta w_j + \ldots, \tag{2.48}$$

où $\alpha'_s(i) = \partial\alpha_s(i)/\partial w_i$, $\alpha_s'^{(j)}(i) = \partial\alpha_s(i)/\partial w_j$ ($s = L, T, T'$) et zéro signifie la valeur à équilibre. Dans le MPL d'ordre zéro, seules les liaisons sont prises en compte comme coordonnées internes et les deux premiers termes de l'équation (2.48) sont retenus ; chaque liaison est caractérisée par six paramètres électro-optiques :

- $\alpha_s^0(i)$, les trois paramètres d'équilibre décrivent les variations du tenseur de polarisabilité causées par un changement d'orientation des liaisons pendant le mouvement de la structure.
- $\alpha'_s(i)$, ces trois paramètres repésentent les variations du tenseur de polarisabilité causées par les élongations des liaisons i.

Le maintien du troisième terme dans (2.48) donne un modèle de la polarisabilité des liaisons de premier ordre et la simplification suivante ne retient que les coordonnées internes les plus proches de la liaison i, telles que les liaisons ayants les atomes en commun avec i ou les angles dont un coté est constitué par la liaison i. La plupart des calculs présentés dans ce mémoire ont été effectués en utilisant le modèle de la polarisabilité des liaisons d'ordre zéro. Néanmoins, pour vérifier la validité des conclusions obtenues avec ce modèle, un certain nombre de calculs ont été entrepris avec un modèle de la polarisabilité des liaisons du premier ordre (voir Chapitre 4).

Correction quantique pour l'intensité Raman. Compte tenu du fait que dans ce travail nous sommes particulièrement intéressés par l'intensité dans les spectres Raman, il est évident que la comparaison des spectres calculés par la méthode de la DM avec les spectres expérimentaux ne peut être effectuée qu'après une correction des spectres théoriques pour les effets quantiques. Dans cette partie nous allons obtenir le facteur de correction [14].

Selon la théorie de Placzek [17] la section différentielle efficace de la diffusion Raman est donnée par l'équation

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega\, d\Omega}\right)_Q = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4} \sum_i \rho_i \, |\langle f|\hat{\boldsymbol{\alpha}}|i\rangle|^2 \, \delta(\omega_{fi} - \omega), \tag{2.49}$$

où ρ_i est la probabilité de trouver le système dans l'état initial i, $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ est l'opérateur du tenseur de la polarisabilité et ω_{fi} est la fréquence angulaire de transition entre les états initial i et final f ($\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$).

En utilisant l'approximation harmonique, la probabilité ρ_i peut être décrite comme

$$\rho_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = \exp(-i\,\beta\hbar\omega_0)(1-\exp(-\beta\hbar\omega_0)), \tag{2.50}$$

où $\beta = 1/k_B T$. L'opérateur $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ est développé en série de Taylor par rapport à la coordonnée normale Q du système liée à la transition $f \to i$

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \hat{\boldsymbol{\alpha}}_0 + \hat{\boldsymbol{\alpha}}' Q + \ldots, \tag{2.51}$$

où $\hat{\boldsymbol{\alpha}}' = \partial\hat{\boldsymbol{\alpha}}/\partial Q$. Ensuite, dans l'équation (2.51) on ne garde que les deux premiers termes (approximation harmonique double) et en utilisant (2.51), l'équation (2.49) peut être écrite

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega\, d\Omega}\right)_Q = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4} \sum_i \rho_i \left|\hat{\boldsymbol{\alpha}}_0 \langle f|i\rangle + \hat{\boldsymbol{\alpha}}' \langle f|Q|i\rangle\right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega), \tag{2.52}$$

ou

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega\, d\Omega}\right)_Q = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4} \frac{\hbar}{2\omega_0} (\hat{\boldsymbol{\alpha}}')^2 \sum_i \rho_i\,(i+1) = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4} \frac{\hbar}{2\omega_0} \frac{1}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_0)} (\hat{\boldsymbol{\alpha}}')^2, \tag{2.53}$$

où on a utilisé les propriétés des états propres de l'oscillateur harmonique. L'équation (2.53) donne l'expression quantique pour l'intensité de diffusion Raman dans l'approximation harmonique double.

Dans le cas classique, en utilisant l'approximation harmonique double, le tenseur de la polarisabilité $\mathbf{A}$ peut être présenté comme

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial Q_k}\right) Q_k(t), \tag{2.54}$$

où $Q_k(t)$ sont les coordonnées normales du système. Les intégrales dans les parties droites des équations (2.42) et (2.43) sont donc exprimées comme

$$\int dt\, e^{\imath\omega t} \langle \mathbf{A}(0)\cdot\mathbf{A}(t)\rangle = \mathbf{A}_0^2\,\delta(0) + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial Q_k}\right)^2 \langle (Q_k)^2\rangle\,\delta(\omega-\omega_k), \tag{2.55}$$

et l'intensité du mode normal k dans le spectre Raman est donnée par l'équation

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega\, d\Omega}\right)_C = \lambda\!\!\!^{-}_s{}^{-4}\, \frac{1}{\beta\omega_k^2}\, (\mathbf{A}')^2, \tag{2.56}$$

où on a utilisé l'expression classique pour la moyenne du carré de l'amplitude de mode normal. La comparaison des équations (2.53) et (2.56) nous permet d'obtenir le facteur de correction f_{CQ} pour l'intensité dans le spectre Raman calculé par la méthode de la dynamique moléculaire classique

$$f_{CQ}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}. \tag{2.57}$$

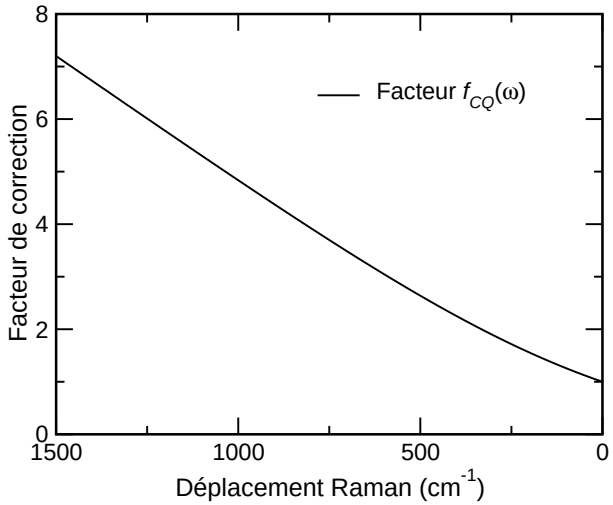


Fig. 2.3 – Facteur de correction quantique dans les spectres Raman.

Ce facteur est montré sur la figure 2.3. Par ailleurs, les équations (2.49) montre que l'intensité Raman dépend fortement de la longueur d'onde de la lumière diffusée. Dans tous les spectres Raman théoriques présentés dans ce mémoire, les intensités ont été calculées en utilisant pour $\omega_0 = 18797$ cm^{-1} ce qui correspond à une excitation par un laser vert avec la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm.

Diffusion.

Les spectres vibrationnels nous permettent de caractériser la dynamique du système à l'échelle de temps court, jusqu'à quelques dixièmes de picosecondes. L'étude de la dynamique du système au temps long peut se faire en calculant des grandeurs relatives à la mobilité des

atomes et notamment le coefficient de diffusion.

Il existe plusieurs voies qui peuvent être utilisées pour calculer le coefficient de diffusion. Compte tenu du fait que pour l'étude de la diffusion d'atomes dans un verre la modélisation par la DM se fait pour une température relativement élevée, nous avons utilisé la relation d'Einstein, qui est basée sur le modèle du mouvement brownien [2, 9]. Cette relation lie le carré moyen du déplacement des particules avec le coefficient de diffusion D par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{max}} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{\tau_{max}} \sum_{i=1}^{N} |\mathbf{r}_i(\tau_j + t) - \mathbf{r}_i(\tau_j)|^2 = 6D\,t, \tag{2.58}$$

où on réalise une moyenne sur l'ensemble des particules et sur plusieurs origines de temps. Pour obtenir le coefficient de diffusion D, il suffit donc de calculer la pente de la courbe définie par l'équation (2.58). Evidemment, si différents types d'atomes ont des mobilités différentes, on doit calculer les coefficients de diffusion de chaque type séparément en utilisant dans (2.58) les coordonnées de ces atomes.

Bibliographie

[1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller , E.Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

[2] M. P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1987.

[3] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation : Elementary Methods*, Wiley-Interscience, New York, 1997.

[4] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

[5] W.C. Swope, H.C. Andersen, H.C. Berens, K.R. Wilson, *J. Chem.Phys.* **76**, 637 (1982).

[6] H.J.C. Berendsen, W.F. van Gunsteren, In : *Molecular dynamics simulation of statistical mechanical systems.* Proceedings of the Enrico Fermi Summer School. Varenna, pp. 43-65. (1985).

[7] P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).

[8] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).

[9] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* ; Harper & Row, 1976.

[10] (a) P.H. Berens, D.H.J. Mackay, G.M. White, K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **79**, 2375 (1983). (b) H. Jobic, K.S. Smirnov, D. Bougeard, *Chem. Phys. Lett.* **344**, 147 (2001).

[11] R.G. Gordon, *Adv. Mag. Resonance* **3**, 1 (1968).

[12] P.H. Berens, K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **74**, 4872 (1981).

[13] R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **42**, 3658 (1965).

[14] P.H. Berens, S.R. White, K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **75**, 515 (1981).

[15] M.W. Wolkenstein, *C. R. Acad. Sci. URSS* **30**, 791 (1941).

[16] D.A. Long, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A217**, 203 (1953).

[17] G. Placzek, *Z. Physik* **70**, 84 (1931).

Chapitre 3

Choix du modèle de potentiels effectifs.

3.1 Introduction.

Dans les modélisations de systèmes complexes par les méthodes basées sur les lois de la mécanique classique, le modèle des potentiels effectifs (champ de force) joue un rôle décisif car il détermine la qualité de tous les résultats de calcul, leur fiabilité et leur pouvoir prédictif. La silice et les verres à base de silice ont été l'objet de nombreuses simulations qui ont souvent utilisé des champs de force différents. Comme pour d'autres systèmes ces champs de force peuvent être séparés en deux groupes. Le premier groupe inclut des modèles utilisant les fonctions potentielles dépendantes des coordonnées de deux atomes (potentiels à deux corps) tandis que le champs de force du deuxième groupe sont étendus par des fonctions dépendantes de coordonnées de trois atomes ou plus (potentiels à trois corps ou potentiels à plusieurs corps).

Quasiment tous les modèles du premier groupe employés dans les modélisations de silice utilisent la forme de champ de force connue sous le nom de potentiel Born-Mayer (BM). Dans sa forme générale, ce modèle inclut une fonction exponentielle, une somme de fonctions de type r^{-n} et un potentiel d'interaction électrostatique $1/r$. La fonction exponentielle décrit l'interaction répulsive due au recouvrement des nuages électroniques d'atomes à courtes distances (répulsion due à l'exclusion de Pauli), les fonctions r^{-n} ($n \geq 6$) décrivent l'énergie d'interactions attractives dispersives et, comme pour tous les solides ioniques, le potentiel électrostatique donne la

contribution la plus importante pour la stabilité du système.

Une des premières modélisations de la silice par la méthode de DM a été entreprise par Woodcock *et al.* [1] en utilisant une forme simplifiée du modèle BM avec les charges formelles pour les ions Si^{4+} et O^{2-}. Cette forme de potentiel a été modifiée par Garofalini [2] et par Soules [3] pour prendre en compte le fait que la silice est un solide ayant des liaisons partiellement covalentes. Cette modification concernait soit les valeurs de charges, soit la fonction d'interaction électrostatique. Un peu plus tard, Tsuneyuki et ses collaborateurs [4] ont utilisé le modèle BM dans leur développement d'un potentiel (TTAM) sur la base d'un calcul *ab initio* de la surface d'énergie potentielle du modèle $Si(O)_4^{4-}$. En 1990 van Beest, Kramer et van Santen [5] ont utilisé une approche "non-empirique" analogue et ont proposé le potentiel (BKS) basé sur un calcul *ab initio* de la surface d'énergie potentielle de la molécule $Si(OH)_4$. Certains paramètres du modèle ont été dérivés de ce calcul *ab initio* tandis que d'autres ont été fixés en ajustant leurs valeurs à l'aide de caractéristiques structurales et des constantes élastiques du quartz α. Ce potentiel a eu un grand succès dans les simulations de verres de silice par la méthode de la DM et, depuis ce temps, le modèle BKS est peut-être le modèle le plus répandu dans les modélisations de ces matériaux. Récemment, un autre potentiel utilisant des fonctions à deux corps a été proposé pour des oxydes ioniques et partiellement ioniques [6]. Ce modèle (PMMCS) emploie d'autres formes fonctionnelles de potentiels effectifs à courte porté dont les paramètres ont été ajustés pour des données structurales et les constantes élastiques des solides.

Néanmoins, certains travaux ont montré que les modèles à deux corps ne sont pas tout à fait satisfaisants pour reproduire les distributions d'angles entre les liaisons et les caractéristiques vibrationnelles de solides avec des liaisons (partiellement) covalentes [7, 8]. Par conséquent, les champs de force du deuxième groupe complètent les modèles à deux corps par des fonctions dépendantes des coordonnées de trois atomes ou plus, en général sous la forme d'un potentiel de variation d'angles Si-O-Si ou/et O-Si-O [9–13, 23]. Cette extension permet de prendre en compte la direction spatiale des liaisons Si-O. Ainsi, Vashishta *et al.* [10] ont développé un tel modèle (VKRE) pour des verres de type AX_2 qui inclut des termes à deux et à trois corps. Un autre modèle est basé sur le champ de force dit "spectroscopique" (GVFF - Generalized Valence Force Field) [11, 12]. Ce champ de force dont les paramètres ont été obtenus à partir de calculs *ab initio* a été utilisé dans les modélisations des propriétés spectroscopiques de solides nanoporeux.

Il existe toujours la question “Quel potentiel est le meilleur ?” et plusieurs études ont été entreprises pour y répondre. En examinant quelques modèles de potentiels à deux corps [1–4], Erikson et Hostetler [14], Valle et Andersen [15] ont montré que ce type de potentiel, sans le recours à des interactions à trois corps, peut reproduire la structure cristalline et amorphe de la silice. Huang *et al.* [16] ont examiné les phonons et niveaux électroniques de modèles de la silice amorphe obtenus avec quatre potentiels : TTAM [4], BKS [5], KFBS [23] et SLC [17]. Les densités d'états vibrationels (DEV) pour les modèles BKS, TTAM et KFBS sont similaires, par contre, très différentes pour le modèle à trois corps SLC. Le modèle BKS donne la meilleure DEV mais produit deux valeurs propres négatives indiquant une structure instable. Les modèles de champ de force polarisable de Tangney et Scandolo (TS) [18] et à charge fluctuante de Demiralp, Cagin et Goddard (DCG) [19] ont été examinés par Herzbach *et al.* [20] pour calculer les propriétés structurales, thermomécaniques et dynamiques de la silice pure. Ils ont montré que bien qu'il reproduise la densité d'états vibrationnels dans le quartz α et la stabilité de la cristobalite β, le potentiel DCG modifié ne donne pas de résultats significativement meilleurs que le potentiel BKS. D'autre part, le potentiel TS donne de bons résultats sur l'anomalie de c/a à la transition α-β dans le quartz et sur la DEV du quartz α, ainsi que la stabilité de la cristobalite et de la tridymite. Il se comporte mieux que BKS dans les polymorphes dont les atomes de silicium tétraèdriques sont connectés par les coins. Récemment, G. Malavasi *et al.* [21] ont utilisé les potentiels à deux corps BKS et à trois corps BVS1 [22] et BVS2 [24], dérivés de travaux de Vessal *et al.* [25] pour étudier les espaces vides et les systèmes d'anneaux dans un modèle de silice amorphe. Les résultats montrent que le modèle BKS fournit les meilleurs résultats.

Comme était noté ci-dessus, les potentiels à deux corps ne sont pas capables de reproduire la distribution des angles Si-O-Si de l'oxyde de silicium, qui est reliée fortement au spectre Raman [26]. De plus, la plupart des travaux existant dans la littérature sont concentrés sur les caractéristiques structurales et par conséquent, il faudra examiner en détail les caractéristiques dynamiques pour juger des qualités des potentiels dans notre étude visant à obtenir une vision microscopique des processus dynamiques dans des verres de silice.

Dans ce chapitre quatre modèles de potentiels effectifs (BKS, PMMCS, VKRE et GVFF) sont comparés du point de vue de leur capacité à décrire la dynamique vibrationnelle de la silice. Parmi ces quatre modèles, les modèles BKS et PMMCS sont des potentiels à deux corps

tandis que deux autres modèles (VKRE et GVFF) contiennent des potentiels à trois corps. Une description détaillée de ces modèles est présentée dans la partie suivante de ce chapitre. La faculté des champs de force à décrire tant la structure que la dynamique vibrationnelle de l'oxyde de silicium a été vérifiée dans les calculs de propriétés structurales et dynamiques de trois phases polymorphes crystallines du solide : quartz α, cristobalite α et la faujasite. Les deux premiers solides ont des structures denses tandis que la faujasite est une zéolithe ayant une structure nanoporeuse. Pour ces systèmes, les fonctions de distributions radiales, fonctions de distributions des angles entre les liaisons, la DEV, le spectre infrarouge et les spectres Raman (polarisés et non) ont été calculés avec les quatre modèles de champ de force. Pour la plupart de ces phases polymorphes les spectres expérimentaux correspondants sont disponibles, ce qui permet la comparaison directe des résultats obtenus par le calcul avec ceux issus des expériences.

3.2 Modèles de potentiels.

3.2.1 Le potentiel BKS.

Le potentiel BKS [5] est un des potentiels effectifs les plus utilisés pour la modélisation de verres [27]. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, il est basé sur un modèle simplifié de potentiel de Born-Mayer dont la forme fonctionnelle contient trois termes

$$U(r_{ij}) = A_{ij}\exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \tag{3.1}$$

qui représentent respectivement l'énergie de répulsion due à l'exclusion de Pauli, l'énergie d'interaction dispersive et l'énergie électrostatique. Dans l'équation (3.1), r_{ij} est la distance entre les atomes i et j, q_i et q_j sont les charges effectives des atomes. Van Beest *et al.* ont obtenu les paramètres A_{ij}, B_{ij}, et C_{ij} du potentiel (3.1) en utilisant les résultats de calculs *ab initio* de la molécule $Si(OH)_4$, les valeurs des constantes élastiques et des paramètres de maille élémentaire de quartz α [5]. Les valeurs de paramètres du potentiel BKS sont données dans l'annexe A.1.

3.2.2 Le potentiel PMMCS.

Le potentiel PMMCS [6] a été développé dans le but d'obtenir un champ de force général capable de modéliser tant la structure que les propriétés mécaniques de verres à base de silice

avec des compositions différentes. Dans ce potentiel, l'énergie U d'interaction entre les atomes i et j est représentée sous la forme

$$U(r_{ij}) = D_{ij}\left[\left(1 - e^{-a_{ij}(r-r_0)}\right)^2 - 1\right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}}, \tag{3.2}$$

où la fonction de Morse représente les interactions covalentes entre les atomes i et j ayant les charges effectives q_i et q_j. Le dernier terme C/r^{12} représente l'énergie répulsive à courte distance et il est nécessaire pour modéliser le comportement du système à haute température et/ou pression (pour éviter une fusion artificielle d'atomes). Les valeurs des paramètres C_{ij}, D_{ij}, a_{ij} et r_0 ont été déterminées pour de nombreux oxydes binaires à partir de données structurales et de constantes élastiques (Voir annexe A.2).

3.2.3 Le potentiel VKRE.

Dans le modèle VKRE [10], l'énergie U du système est représentée comme

$$U = \sum_{i<j}^{N} \phi_{ij}^{(2)} + \sum_{i<j<k}^{N} \phi_{jik}^{(3)}, \tag{3.3}$$

où $\phi_{ij}^{(2)}$ et $\phi_{jik}^{(3)}$ dénotent respectivement les fonctions potentielles à deux-corps et à trois-corps. La première est la somme des énergies d'interaction électrostatique entre deux charges q_i et q_j, d'interaction écrantée charge-dipole et de répulsion entre les ions i et j

$$\phi_{ij}^{(2)} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{P_{ij}}{r_{ij}^4}\exp\left(\frac{-r_{ij}}{r_{s4}}\right) + \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{n_{ij}}}, \tag{3.4}$$

où

$$H_{ij} = A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^{n_{ij}}, \tag{3.5}$$

et

$$P_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_i q_j^2 + \alpha_j q_i^2). \tag{3.6}$$

Les fonctions (3.4)–(3.6) ont comme paramètres les caractéristiques d'atomes telles que le rayon ionique σ_i, la charge effective q_i et la polarisabilité α_i. Les paramètres A_{ij}, n_{ij} et r_{s4} déterminent l'importance relative des contributions.

Le terme à trois corps dans (3.3) a la forme

$$\phi^{(3)}_{jik} = B_{jik} f(r_{ij}, r_{ik})(\cos\theta_{jik} - \cos\theta^0_{jik})^2, \tag{3.7}$$

où

$$f(r_{ij}, r_{ik}) = \exp\left(\frac{l}{r_{ij} - r_{c3}} + \frac{l}{r_{ik} - r_{c3}}\right), \tag{3.8}$$

et

$$\cos\theta_{jik} = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}}. \tag{3.9}$$

Dans l'équation (3.7) θ^0_{jik} dénote la valeur d'équilibre de l'angle θ entre les atomes $j - i - k$. Les autres paramètres tels que B_{jik}, l et r_{c3} influencent l'importance du potentiel à trois corps et son rayon d'action. Les valeurs des paramètres du potentiel VKRE sont données dans l'annexe A.3 ; elles sont extraites d'une publication récente [28] basée sur les reférences [29] et [30].

3.2.4 Le potentiel GVFF.

Ce champ de force représente l'énergie U du système comme une fonction de coordonnées internes S telles que liaisons, angles entre les liaisons, angles de torsion, etc. En utilisant l'approximation harmonique (valable pour des températures peu élevées) l'expression pour l'énergie potentielle peut être écrite sous la forme :

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j K_{ij}\, \Delta S_i \Delta S_j, \tag{3.10}$$

où ΔS_i et ΔS_j sont les variations des coordonnées internes S_i et S_j par rapport à leurs valeurs d'équilibre et $K_{ij} = \partial^2 U / \partial S_i \partial S_j$ est la constante de force associée aux coordonnées internes. Le choix du paramètre U_0 n'influence que la valeur absolue de l'énergie, mais pas la dynamique du système. Evidemment, l'utilisation de fonctions harmoniques ne permet pas de reproduire la rupture d'une liaison lors de modélisations par la méthode de la dynamique moléculaire.

Le modèle GVFF utilisé dans ce travail prend en compte dans l'équation (3.10) les termes qui dépendent de la longueur des liaisons Si-O et de la valeur des angles O-Si-O et Si-O-Si. De façon à avoir une plus grande souplesse des déformations angulaires, une forme en cosinus a été

employée pour le potentiel décrivant l'énergie U_β associée à ce type de coordonnées internes :

$$U_\beta = \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} C_\beta (\cos\beta - \cos\beta_0)^2, \tag{3.11}$$

où β_0 est la valeur d'équilibre de l'angle β et C_β est la constante de force qui est liée à la constante K_β dans l'équation (3.10) par la relation $C_\beta = K_\beta / \sin^2\beta_0$. Les valeurs des constantes de forces K_{ij} ont été déterminées dans les références [11, 12] sur la base de calculs *ab initio* d'aluminosilicates modèles. Ce potentiel a été utilisé avec succès pour les modélisations de la dynamique des zéolithes et argiles. Les valeurs des paramètres des constantes de force et les valeurs d'équilibres des coordonnées internes du potentiel GVFF sont données dans l'annexe A.4.

Les énergies d'interactions des atomes Si et O obtenues pour les quatre modèles sont présentées sur la figure 3.1 .

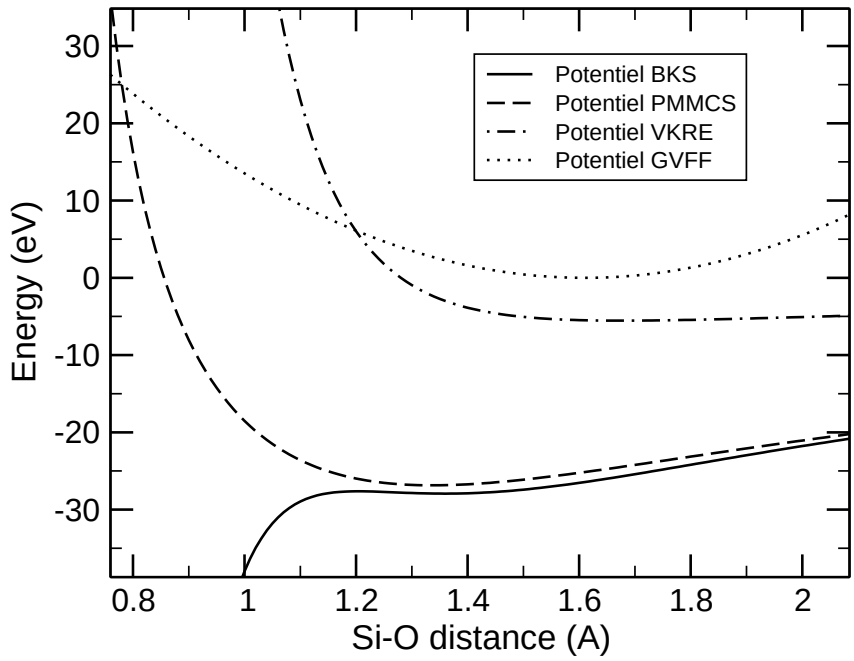


Fig. 3.1 – Energie d'interaction entre les atomes Si et O issue des quatre modèles de potentiels effectifs.

3.3 Protocole des simulations.

Les quatre potentiels décrits précédemment ont été employés dans les simulations de trois phases polymorphes de la silice : quartz α, cristobalite α et faujasite. Le tableau 3.1 présente

les caractéristiques structurales des solides telles que la symétrie du réseau cristallin, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire de ces structures et le nombre d'atomes et les paramètres de boîtes de simulation utilisés dans les modélisations. La figure 3.2 représente les structures de ces cristaux.

Tab. 3.1 – Données structurales des polymorphes cristallins de la silice : groupe d'espace, nombre d'atomes dans une maille élémentaire N, paramètres de maille, nombre de mailles prises en compte dans les simulations le long des axes cristallographiques $l \times m \times n$, nombre d'atomes dans la boîte de simulation N_{MD}.

	quartz α [31]	cristobalite α [32]	Faujasite [33]
Groupe d'espace	$P3_221$	$P4_12_1$	Fd3m
N	9	12	576
a (Å)	4.9134	4.978	24.266
b (Å)	4.9134	4.978	24.266
c (Å)	5.4052	6.948	24.266
α (deg)	90.0	90.0	90.0
β (deg)	90.0	90.0	90.0
γ (deg)	120.0	90.0	90.0
$l \times m \times n$	$4 \times 4 \times 4$	$4 \times 4 \times 3$	$1 \times 1 \times 1$
N_{MD}	576	576	576

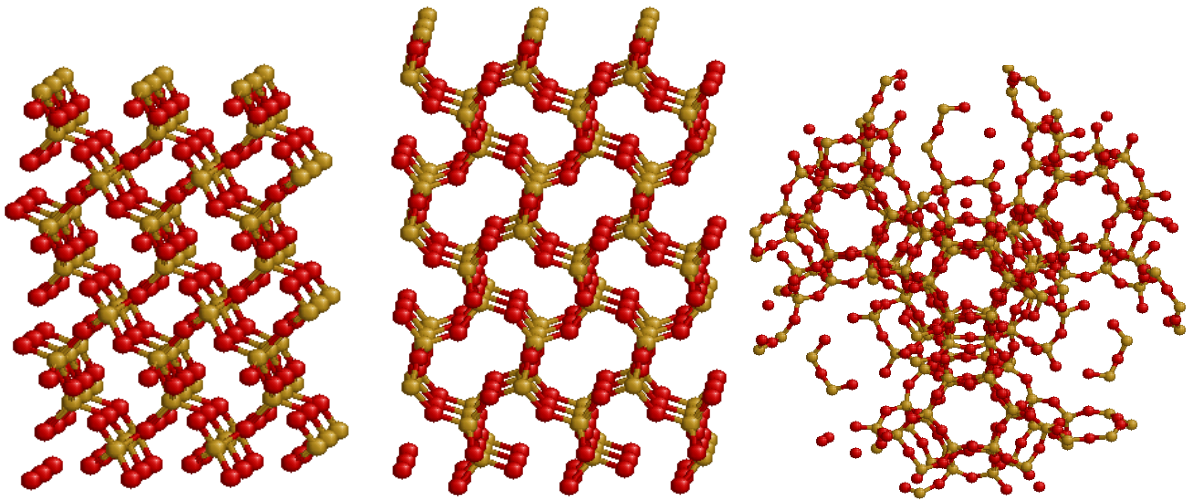


Fig. 3.2 – Structure du quartz α (gauche), de la cristobalite α (milieu) et de la faujasite (droite).

Au début des simulations, les atomes ont été placés aux noeuds du réseau cristallin du solide et les vitesses initiales des atomes ont été choisies à partir de la distribution de Maxwell à la température $T = 300$ K. Les équations de mouvement ont été intégrées en utilisant la

forme vitesse de l'algorithme de Verlet avec un pas d'intégration de 1 fs. Les systèmes ont été équilibrés pendant 20000 pas (20 ps) suivis d'une période de simulation de 31 ps dans l'ensemble microcanonique (NVE). Les positions et les vitesses d'atomes ont été sauvegardées chaque 10 fs durant les dernières 30 ps. Pour les trois modèles de potentiels effectifs : BKS, PMMCS et VKRE le rayon de coupure des interactions à courte portée était égal à la moitié du coté le plus court de la boîte de simulation. Les interactions électrostatiques ont été calculées en utilisant la méthode de sommation d'Ewald (Voir chapitre 2).

Les potentiels ont été évalués en calculant les caractéristiques suivantes :

- Fonctions de distribution radiale de paires Si-O, Si-Si et O-O.
- Fonctions de distribution des angles Si-O-Si et O-Si-O.
- Densité d'états vibrationnels du système.
- Spectre infrarouge. Le moment dipolaire du système a été obtenu en utilisant les charges effectives. Le calcul de spectres dans le modèle GVFF a été effectué avec les charges du modèle BKS.
- Spectre de diffusion Raman et spectres de diffusion Raman polarisés. Dans ces calculs la polarisabilité du système a été obtenue dans le modèle de polarisabilité de liaisons avec les paramètres électro-optiques donnés dans la référence [34].

De façon à obtenir une bonne qualité des intensités, les spectres présentés ci-dessous sont la moyenne de 50 calculs. Dans ces modélisations, la configuration finale d'une simulation a été utilisée comme configuration initiale dans la simulation suivante.

3.4 Résultats et discussion.

Dans cette partie du chapitre on va examiner les caractéristiques dynamiques et structurales de trois phases polymorphes cristallines de la silice. Les résultats calculés par la méthode de la DM en utilisant les quatre champs de force présentés précédemment seront, quand c'est possible, comparés avec les données expérimentales correspondantes.

3.4.1 Caractéristiques structurales.

Quartz α.

Les fonctions de distribution radiale de paires d'atomes $g(r)$ dans le solide sont présentées sur les figures 3.3, 3.4 et dans le tableau 3.2. La comparaison des caractéristiques structurales obtenues dans les calculs et rassemblées dans le tableau montre que les distances interatomiques entre les voisins les plus proches dans la structure sont bien reproduites par tous les champs de force. La différence la plus importante apparaît dans la forme des pics à des distances plus lointaines. Les fonctions $g(r)$ calculées avec les potentiels BKS, PMMCS et VKRE ont les mêmes positions et formes de pics, tandis que la forme des pics dans les fonctions obtenues avec le modèle GVFF est plus diffuse ce qui peut indiquer une variation plus importante des distances entre les voisins plus éloignés. Néanmoins, les données expérimentales n'existent que pour la position des premiers pics et ce résultat ne peut pas être vérifié expérimentalement.

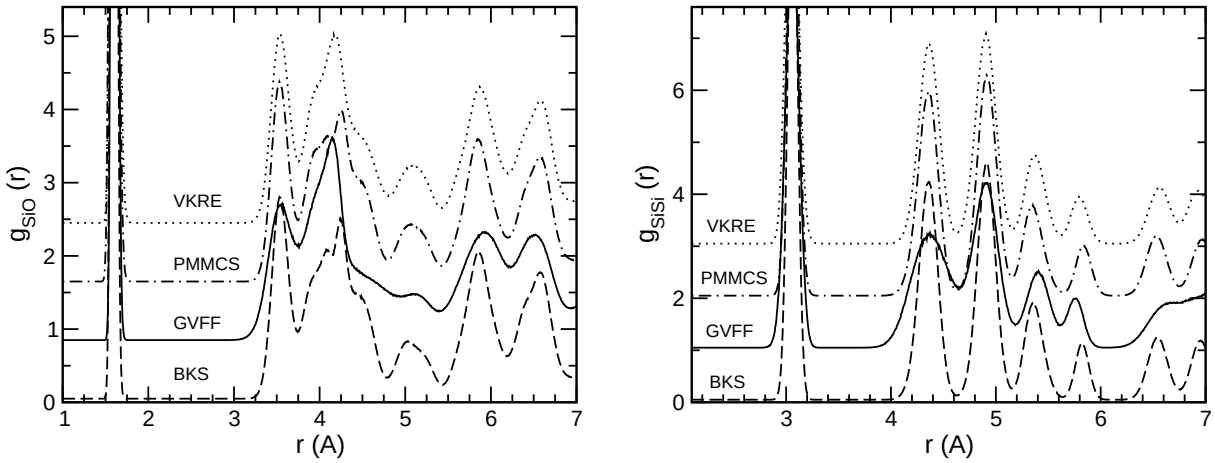


Fig. 3.3 – Fonction radiale de distribution de paires Si-O (à gauche) et de paires Si-Si (à droite) dans la structure du quartz α calculée avec les quatre modèles de potentiels effectifs.

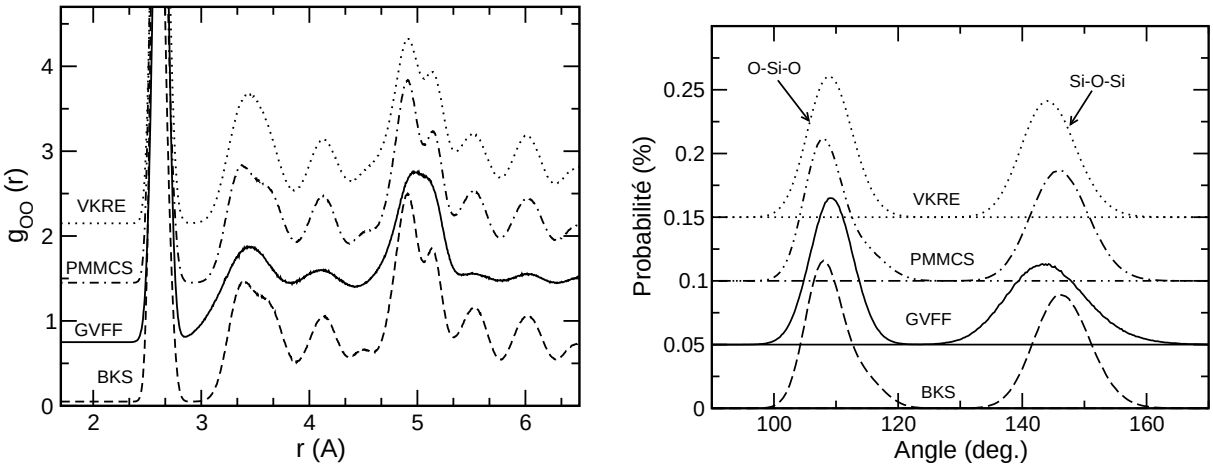


Fig. 3.4 – Fonction radiale de distribution de paires O-O (à gauche) et fonctions de distribution des angles O-Si-O et Si-O-Si dans la structure du quartz α calculée avec les quatre modèles de potentiels effectifs.

De la même façon, les quatre champs de force donnent des fonctions de distribution d'angles Si-O-Si et O-Si-O très proches les unes des autres (figure 3.4). De nouveau, le modèle GVFF diffère des autres potentiels par la distribution d'angles Si-O-Si un peu plus large, même si la position du maximum de la fonction est en bon accord avec la valeur expérimentale (tableau 3.2). La plus grande flexibilité de cet angle est en accord avec la forme plus diffuse des pics à longues distances dans les fonctions $g(r)$ calculées avec ce champ de force.

Tab. 3.2 – Positions du premier pic dans les fonctions de distribution radiale (en Å) et positions du maximum dans les fonctions de distribution d'angles entre les liaisons (en deg.) dans la structure du quartz α obtenue avec les quatre modèles de potentiel.

	Exp. [35]	BKS	PMMCS	VKRE	GVFF
Si-O	1.607	1.596	1.596	1.600	1.606
O-O	2.625	2.600	2.600	2.610	2.620
Si-Si	3.057	3.060	3.060	3.050	3.050
O-Si-O	109.5	108.0	108.0	109.0	109.3
Si-O-Si	143.9	146.0	146.0	144.0	144.3

Cristobalite α.

Les fonctions de distribution radiale et les fonctions de distribution d'angles entre les liaisons calculées pour cette structure sont présentées sur les figures 3.5, 3.6. Ces fonctions ont des

caractéristiques semblables à celles pour le quartz α. Ainsi, les positions des premiers pics sont bien reproduites par tous les potentiels, tandis que les fonctions obtenues avec le GVFF sont caractérisées par des pics à longues distances plus diffus par rapport à ceux calculés avec les autres modèles, notamment la fonction $g(r)$ pour les paires O-O (figure 3.5). Les caractéristiques structurales calculées pour cette structure sont comparées avec les données expérimentales dans le tableau 3.3.

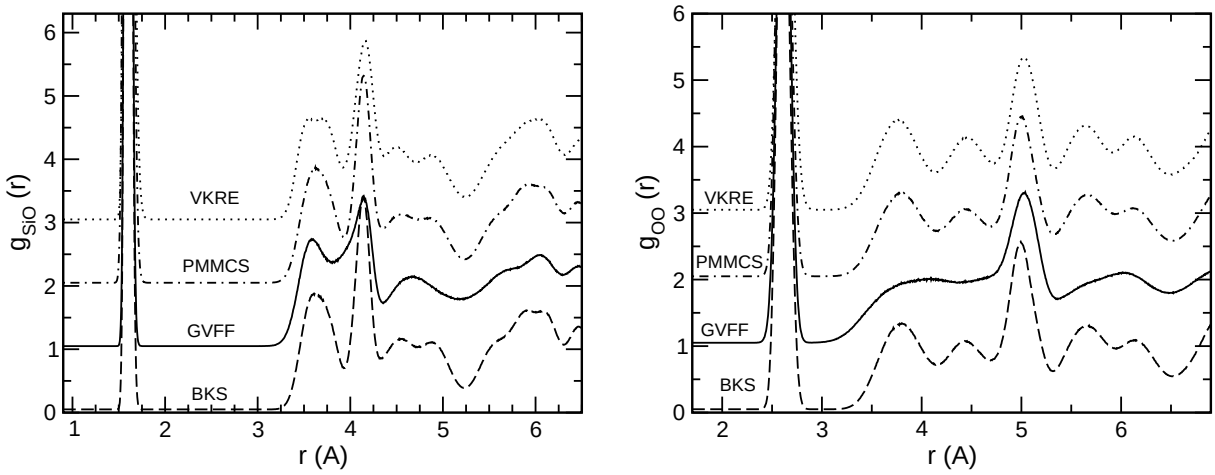


Fig. 3.5 – Fonction radiale de distribution de paires Si-O (à gauche) et de paires O-O (à droite) dans la structure de la cristobalite α calculée avec les quatre modèles de potentiel effectif.

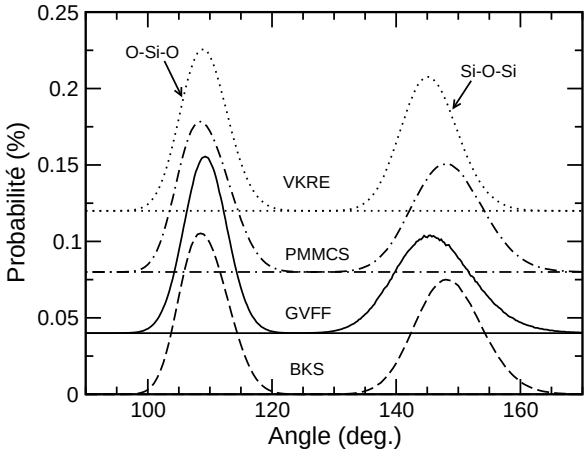


Fig. 3.6 – Fonction de distribution des angles O-Si-O et Si-O-Si dans la cristobalite α calculée avec les quatre modèles de potentiel effectif.

L'analyse des résultats du calcul des caractéristiques structurales montre que tous les modèles de potentiel effectif reproduisent assez bien les données expérimentales telles que les distances

Tab. 3.3 – Positions du premier pic dans les fonctions de distribution radiale (en Å) et positions du maximum dans les fonctions de distribution des angles entre les liaisons (en deg.) dans la structure de la cristobalite α obtenue avec les quatre modèles de potentiel.

	Exp. [32]	BKS	PMMCS	VKRE	GVFF
Si-O	1.602	1.60	1.60	1.605	1.60
O-O	2.61	2.61	2.61	2.63	2.61
Si-Si	3.07	3.09	3.09	3.08	3.08
O-Si-O	109.66	108.5	108.5	109.0	109.3
Si-O-Si	146.7	148.0	148.0	145.0	145.5

entre les voisins les plus proches et les valeurs moyennes des angles O-Si-O et Si-O-Si. La comparaison des fonctions de distribution radiale calculées indique que dans les polymorphes de silice obtenue avec le potentiel GVFF les distributions des longues distances sont plus diffuses que dans les structures de ces solides calculées avec les autres champs de force. Cette différence provient de la plus grande flexibilité des angles Si-O-Si dans le modèle GVFF par rapport aux autres champs de force. Les résultats de cette étude permettent de conclure que le choix d'un modèle particulier de champs de force ne peut pas être effectué seulement sur la base de calcul de caractéristiques structurales et que la modélisation de propriétés dynamiques, notamment les spectres vibrationnels, est indispensable pour ce fait.

3.4.2 Spectres vibrationnels.

Après avoir examiné les caractéristiques structurales de deux phases polymorphes de la silice, on discute ici les résultats des calculs de spectres vibrationnels des solides. Toutes les phases de silice ont des spectres caractérisés par la présence de bandes dans trois domaines d'énergies. Les modes dans la zone de 1000-1200 cm^{-1} sont généralement attribués aux mouvements anti-symétriques d'élongation des liaisons Si-O (ν_{as}) dans les ponts Si-O-Si tandis que les mouvements symétriques (ν_{s}) se manifestent dans la zone aux environs de 800 cm^{-1}. Les modes vibrationnels dans la zone à plus basse énergie sont dus à des mouvements mélangeant les variations de longueurs de liaisons Si-O et d'angles Si-O-Si (δ_{SiOSi}) et O-Si-O (δ_{OSiO}). Même si cette image donne une vue simplifiée sur la dynamique des réseaux cristallins de silice, elle est utile pour une discussion qualitative de la dynamique de la matrice silicique.

Le choix d'un modèle de potentiel, qui sera utilisé par la suite dans la modélisation de la

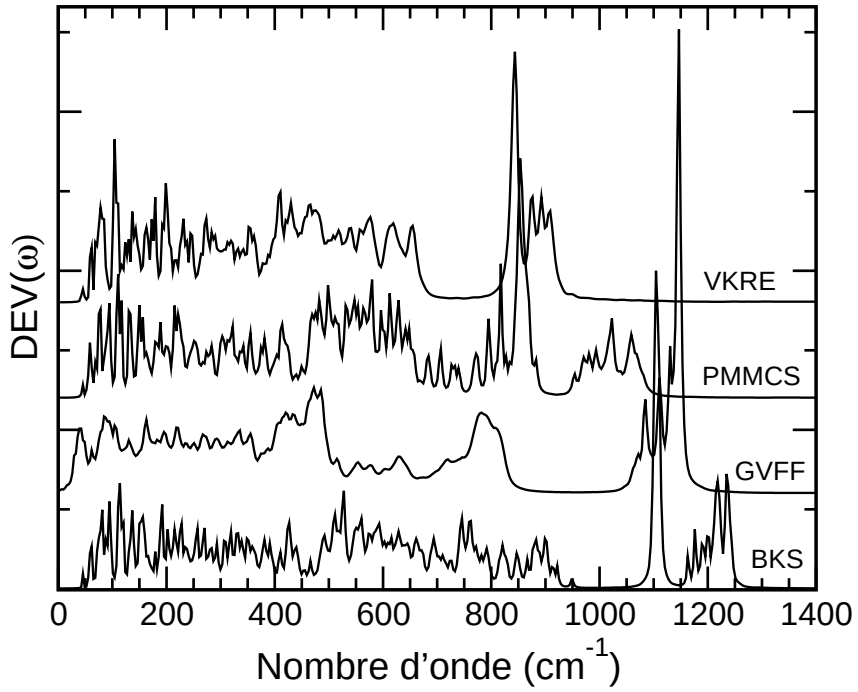
dynamique vibrationnelle de la silice amorphe, est fait sur la base de deux critères. Le premier est une bonne reproduction de la densité d'états vibrationnels du système par le calcul. Par ailleurs, le fait que le modèle théorique reproduit bien la répartition de modes de vibrations sur l'échelle des énergies ne garantit pas la bonne reproduction d'autres caractéristiques spectrales, notamment les spectres infrarouge et Raman. Par conséquent, le deuxième critère utilisé dans ce travail est l'accord entre les spectres théoriques et expérimentaux infrarouge et Raman. Ce dernier aspect permet de mettre en évidence qu'outre l'énergie des modes vibrationnels, la symétrie des modes est bien décrite par le champ de force.

Densité d'états vibrationnels.

La figure 3.7 présente les densités d'états vibrationnels (DEV) du quartz α et de la cristobalite α calculées avec les quatre modèles de potentiels effectifs. La comparaison des spectres montre que seuls les champs de force BKS et GVFF sont capables de reproduire la frontière haute des fréquences dans les spectres de ces structures. Bien que le modèle VKRE soit caractérisé par un spectre qui est très similaire à ceux calculés avec les modèles BKS et GVFF, les positions des pics de vibrations ν_{as} sont déplacées de 200 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde. Le modèle PMMCS sous-estime aussi les fréquences de vibrations ν_{as} et, de plus, il manque une caractéristique spécifique du spectre vibrationnel de la silice une fenêtre de 150-200 cm^{-1} entre les bandes des vibrations symétriques et antisymétriques d'élongations de liaisons Si-O. Ainsi, l'analyse des figures 3.7 et l'application du premier critère permettent d'écarter les modèles PMMCS et VKRE et seuls les résultats obtenus avec les modèles BKS et GVFF seront discutés par la suite bien que les figures présentent la totalité de spectres calculés. Par ailleurs, on peut noter qu'aucune discrimination ne peut pas être effectuée entre les deux modèles retenus sur la base des DEV calculées et, par conséquent, le choix du modèle définitif doit se faire en utilisant les résultats des modélisations des spectres infrarouge et Raman.

Spectres infrarouge et Raman.

Les figures 3.8, 3.9 présentent les spectres infrarouge et Raman des structures du quartz α et de la cristobalite α. Les spectres Raman ont été calculés en utilisant la formule de l'intensité



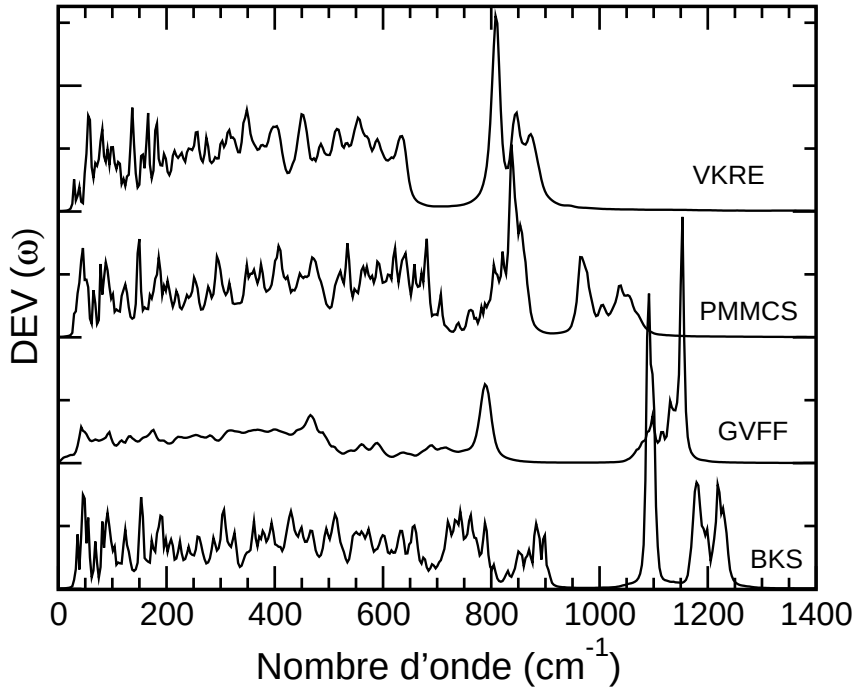
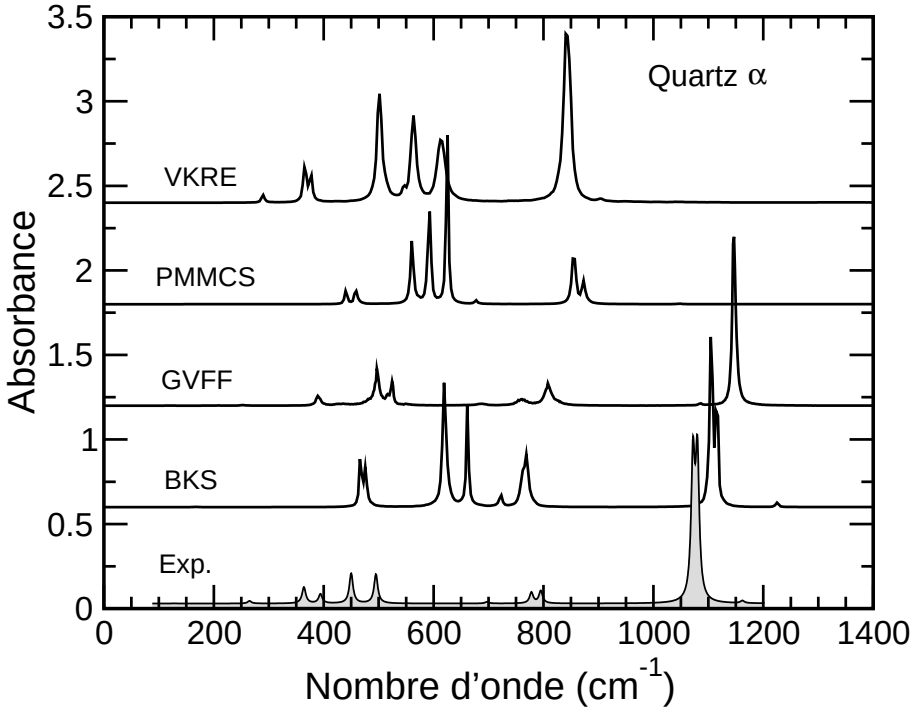


Fig. 3.7 – Densité d'états vibrationnels pour les structures du quartz α (en haut) et de la cristobalite α (en bas) calculées avec les quatre modèles de potentiel effectif.



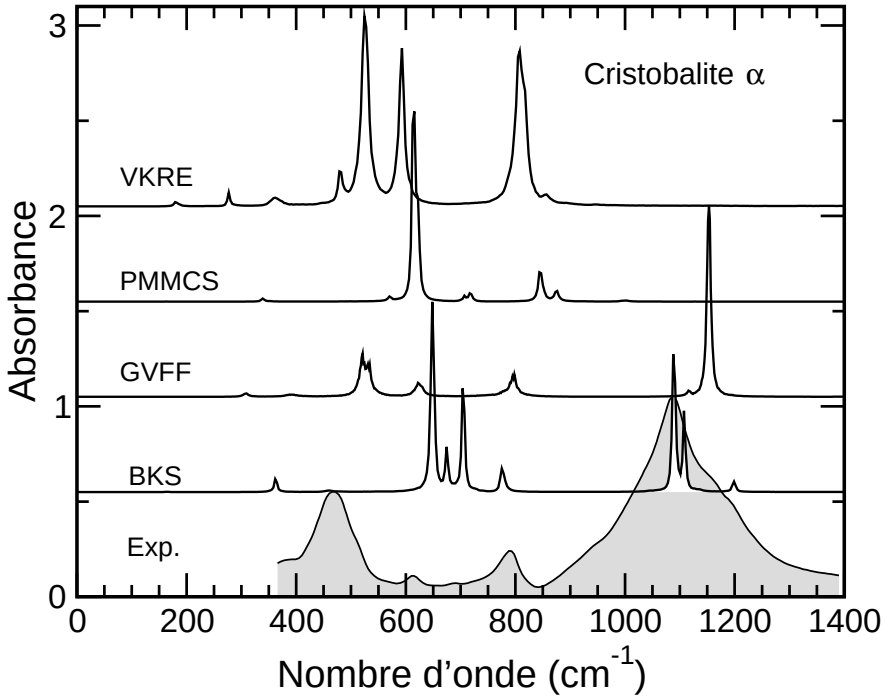


Fig. 3.8 – Spectres infrarouge du quartz α (en haut) et de la cristobalite α (en bas) calculés avec les quatre modèles de potentiel effectif. Le spectre infrarouge expérimental du quartz α a été obtenu à partir de données du tableau 2 de la référence [37], celui de la cristobalite α de la référence [38].

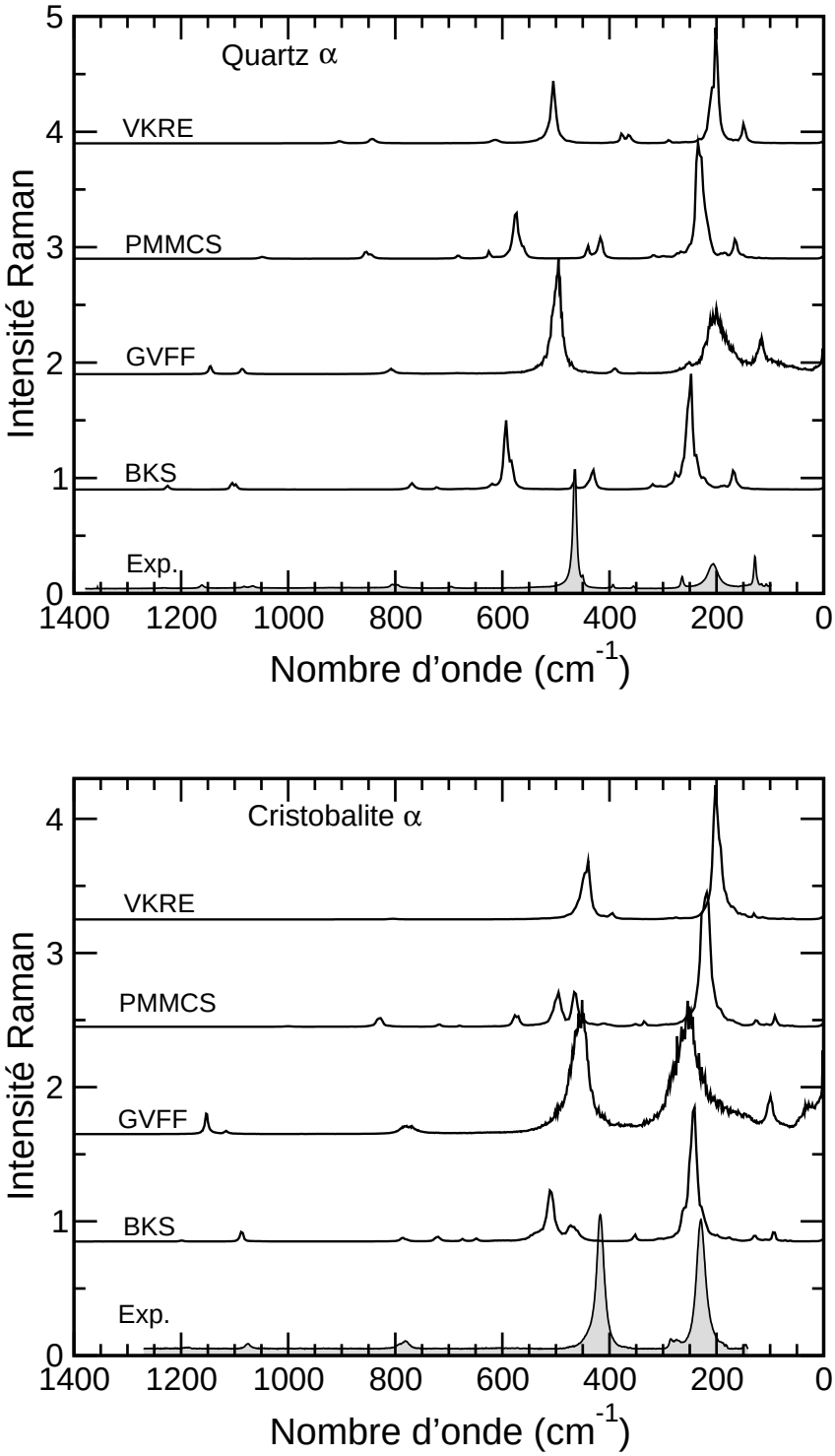


Fig. 3.9 – Spectres Raman du quartz α (en haut) et de la cristobalite α (en bas) calculés avec les quatre modèles de potentiels effectifs. Les spectres expérimentaux sont issus de la références [39].

totale de diffusion Raman $I(\omega)$ pour les systèmes désordonnés sous excitation polarisée linéaire

$$I(\omega) = I_{\text{iso}}(\omega) + \frac{7}{45} I_{\text{aniso}}(\omega) \tag{3.12}$$

où $I_{\text{iso}}(\omega)$ et $I_{\text{aniso}}(\omega)$ sont les intensités issues des parties isotropes et anisotropes du tenseur de la polarisabilité.

La comparaison des spectres infrarouge du quartz α et de la cristobalite α présentés sur la figure 3.8 indique que le modèle GVFF reproduit mieux l'allure générale du spectre que le modèle BKS et notamment, les positions des bandes (même si un décalage systématique est présent dans les spectres GVFF). De la même façon, les positions et les intensités des pics dans le spectre Raman du quartz α sont mieux reproduites par le modèle GVFF (figure 3.9). Par exemple, l'intensité du pic à 495 cm^{-1} dans le spectre expérimental est sous-estimée dans le spectre obtenu avec le modèle BKS. De plus, ce dernier modèle donne la position de ce pic environ 130 cm^{-1} plus haut que dans le spectre expérimental. D'autre part, les deux modèles reproduisent le spectre Raman de la cristobalite α avec une qualité semblable (figure 3.9). L'analyse de ces résultats permet de dire que le modèle GVFF semble supérieur au modèle BKS dans la reproduction des spectres infrarouge et Raman de ces deux structures, mais le jugement final de qualité de ces champs de force sera fait sur la base des résultats des calculs des spectres polarisés du quartz α et de la cristobalite α présentés ci-dessous.

Spectres Raman polarisés du quartz α.

Comme indiqué ci-dessus (tableau 3.1), la maille élémentaire du réseau cristallin de quartz α contient neuf atomes et correspond au groupe d'espace P3$_2$21 [31]. La représentation réductible Γ_{vib} des 24 modes optiques du réseau est

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(\text{R}) + 4A_2(\text{IR}) + 8E(\text{R,IR}), \tag{3.13}$$

où les modes doublement dégénérés de symétrie E sont actifs dans les spectres Raman (R) et infrarouge (IR), tandis que les modes de symétrie A_1 et A_2 sont actifs respectivement dans le spectre Raman ou dans l'infrarouge. Selon Loudon [36], le tenseur de la polarisabilité $\mathbf{A}$ a la

forme suivante

$$\begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ A_{yx} & A_{yy} & \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} = \overset{A_1}{\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}} + \overset{E}{\begin{pmatrix} c & & \\ -c & -c & \\ -d & +d & \end{pmatrix}}$$

et les modes de symétries différentes peuvent être distingués en calculant les spectres Raman correspondants aux éléments du tenseur. Par exemple, le spectre de l'élément A_{zz} ne montre que les quatre modes de symétrie A_1 tandis que les spectres des éléments A_{yz} et A_{zx} révèlent les modes de symétrie E. Par ailleurs, le calcul de ces derniers spectres permet d'effectuer l'attribution plus précise de bandes dans le spectre infrarouge (figure 3.8) car les modes de cette symétrie sont aussi actifs dans ce spectre et par conséquent, les bandes dues aux modes des symétries E et A_2 peuvent être alors discernés. Les figures 3.10 et 3.11 présentent les spectres Raman calculés et les comparent avec les spectres expérimentaux mesurés dans les géométries $x(zz)\bar{x}$ et $x(yz)\bar{x}$ selon la notation de Scott et Porto [40].

Les positions des pics dans les spectres sont comparées dans le tableau 3.4. Les deux modèles représentent correctement le nombre de modes de chaque symétrie, mais le modèle GVFF donne les positions des pics dans les spectres en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, il manque deux modes à 364 et 1080 cm^{-1} dans le modèle GVFF, alors que seul celui à 364 cm^{-1} manque pour BKS. De plus, les intensités des modes E à 1072 et 1162 cm^{-1} dans le modèle GVFF sont inversées par rapport aux données expérimentales. Par contre, elles sont en meilleur accord dans le modèle BKS, bien que l'accord sur les positions soient moins bon que pour GVFF. Le potentiel GVFF reproduit les fréquences expérimentales avec un écart-type $\sigma = 28.5$ cm^{-1} et une erreur absolue maximale $\Delta_{\max} = 60$ cm^{-1}, tandis que les spectres calculés avec le modèle BKS sont caractérisés par un écart-type $\sigma = 75.2$ et une erreur maximale $\Delta_{\max} = 169$ cm^{-1}, qui sont largement supérieurs.

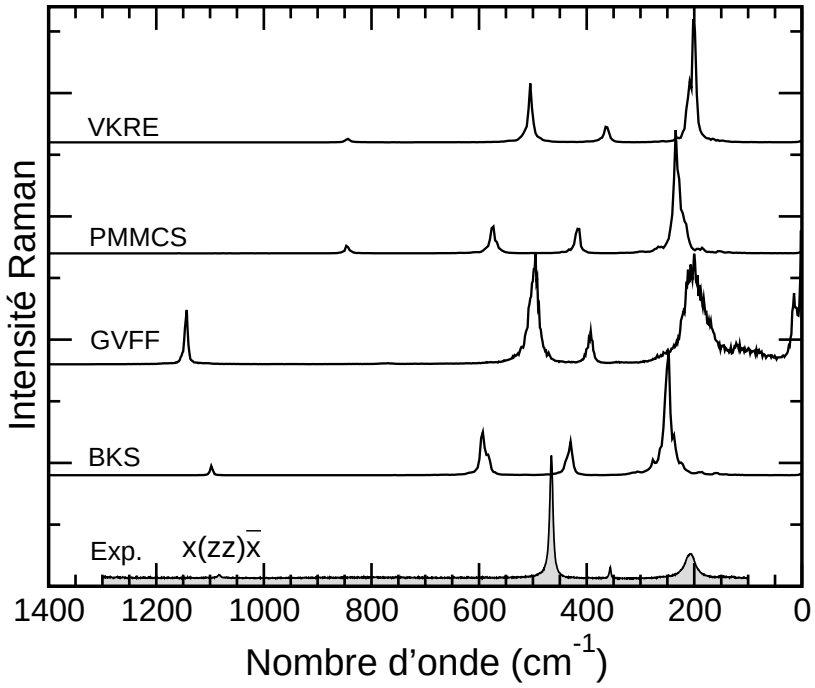


Fig. 3.10 – Spectre Raman polarisé de symétrie A_1. Les spectres calculés ont été obtenus à partir des éléments A_{zz} du tenseur de polarisabilité.

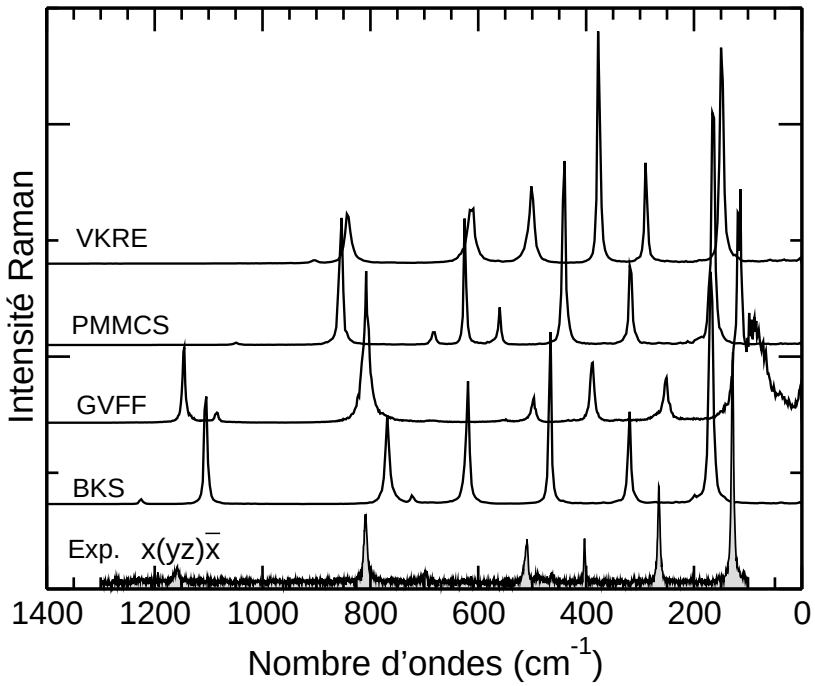


Fig. 3.11 – Spectre Raman polarisé de symétrie E. Les spectres calculés ont été obtenus à partir des éléments A_{yz} du tenseur de polarisabilité.

Tab. 3.4 – Nombres d'ondes ω de modes de vibrations (cm^{-1}) du quartz α calculés avec les modèles BKS and GVFF en comparaison avec les valeurs expérimentales ($\Delta = |\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{calc}}|$).

Exp. [40]	BKS		GVFF	
ω	ω	Δ^a	ω	Δ
Symétrie A_1				
207	249	42	203	4
356	433	77	395	39
464	595	131	496	32
1085	1101	26	1145	60
Symétrie A_2				
364	–	–	–	–
495	477	18	525	30
778	662	84	763	15
1080	1117	37	–	–
Symétrie E				
128	168	40	116	12
265	319	54	252	13
394	466	72	388	6
450	619	169	497	47
697	723	26	687	10
795	768	27	808	13
1072	1106	34	1084	12
1162	1225	63	1145	17

Spectres Raman polarisés de cristobalite α.

Les 33 modes optiques de cette structure ayant le groupe espace $P4_12_1$ [32] sont classifiés selon les représentations irréducibles suivantes

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(\text{R}) + 4A_2(\text{IR}) + 5B_1(\text{R}) + 4B_2(\text{R}) + 8E(\text{R,IR}) \tag{3.14}$$

où l'activité de modes est indiquée dans les parenthèses. Le tenseur de la polarisabilité a la forme suivante [36]

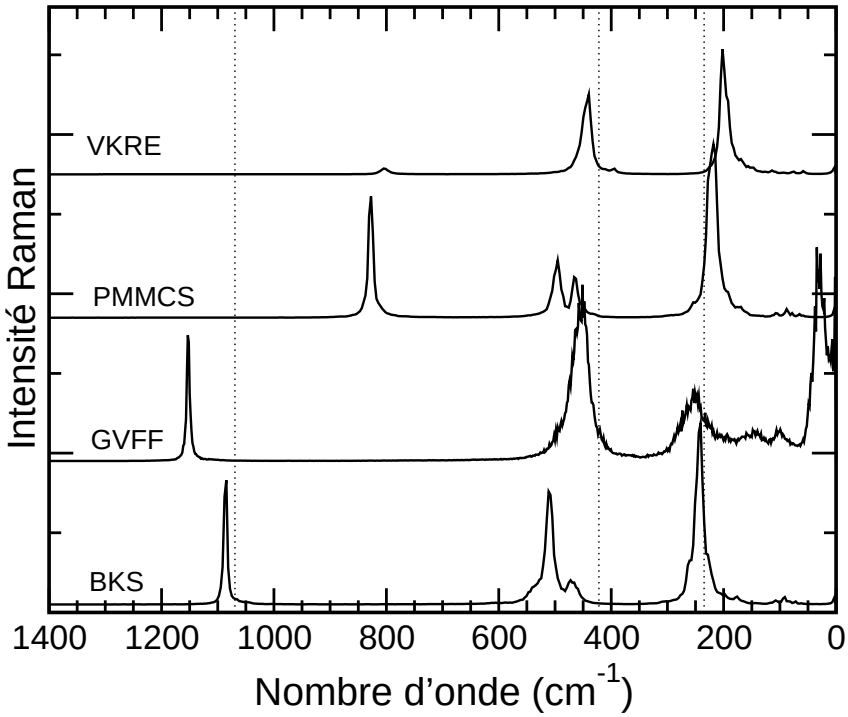
$$\begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ A_{yx} & A_{yy} & \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} = \overset{A_1}{\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}} + \overset{B_1}{\begin{pmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{pmatrix}} + \overset{B_2}{\begin{pmatrix} & & \\ & d & \\ & & \end{pmatrix}} + \overset{E}{\begin{pmatrix} & & \\ & & \\ e & e & \end{pmatrix}}$$

et, comme dans le cas du quartz α, le calcul de spectres des éléments du tenseur permet de discriminer les modes selon leur symétrie. Ainsi, les modes de la symétrie A_1 sont présents dans le spectre de l'élément A_{zz}, les modes B_1 - de la combinaison $(A_{xx} - A_{yy})$, les modes B_2 - de l'élément A_{yx} et les modes E - des éléments A_{zx} ou A_{zy}.

Tab. 3.5 – Nombres d'ondes ω de modes de vibrations (cm^{-1}) de la cristobalite α calculés avec les modèles BKS and GVFF en comparaison avec les valeurs expérimentales.

Exp. [41]	Etchepare [43]	BKS	GVFF
	Symétrie A_1		
(121)*	–	–	33
233	231	243	250
	376	470	–
426	430	510	452
1076	1081	1086	1152
	Symétrie A_2		
(145)	–	–	–
295	303	–	309
495	488	–	523
620	767	703	798
1162	1089	1107	(1130)
	Symétrie B_1		
	75	93	90
	94	128	101
368	366	422	405
	767	721	768
	1080	1084	1152
	Symétrie B_2		
50	–	–	41
(275)	285	352	293
	414	595	–
	770	778	781
(1195)	1189	–	1148
	Symétrie E		
(121)	129	–	46
286	272	353	288
380	368	458	388
485	489	648	520
	634	674	625
785	760	786	781
1089	1082	1089	1115
(1195)	1137	1198	1152

* L'attribution de bandes entre parenthèses en termes de symétrie est incertaine.



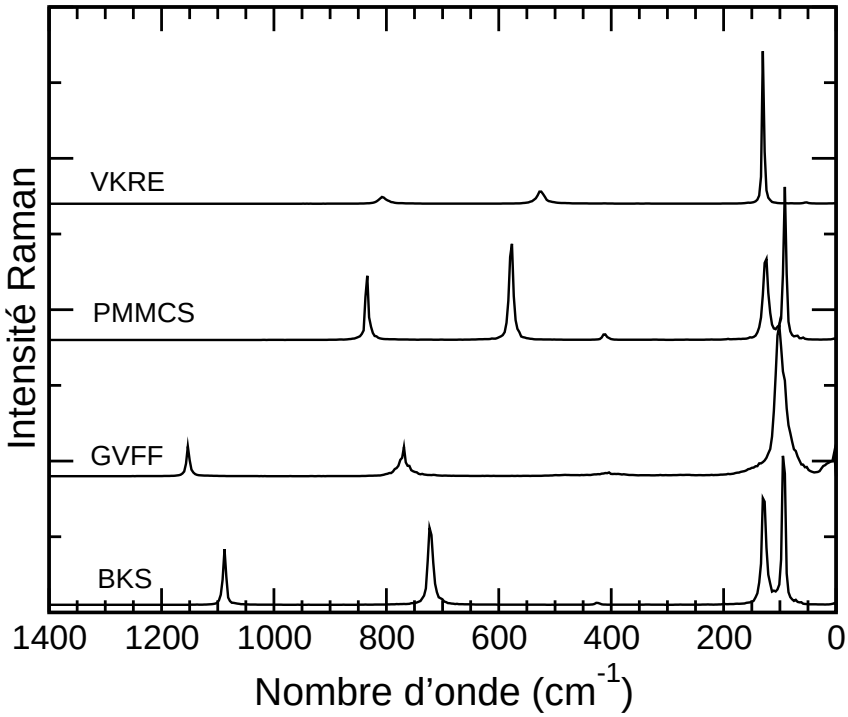


Fig. 3.12 – Spectres Raman polarisés de la cristobalite α calculés à partir de l'élément A_{zz} (modes de symétrie A_1, en haut) et $A_{xx} - A_{yy}$ (modes de symétrie B_1, en bas) du tenseur de la polarisabilité. Les lignes pointillées montrent les fréquences expérimentales selon les références [41].

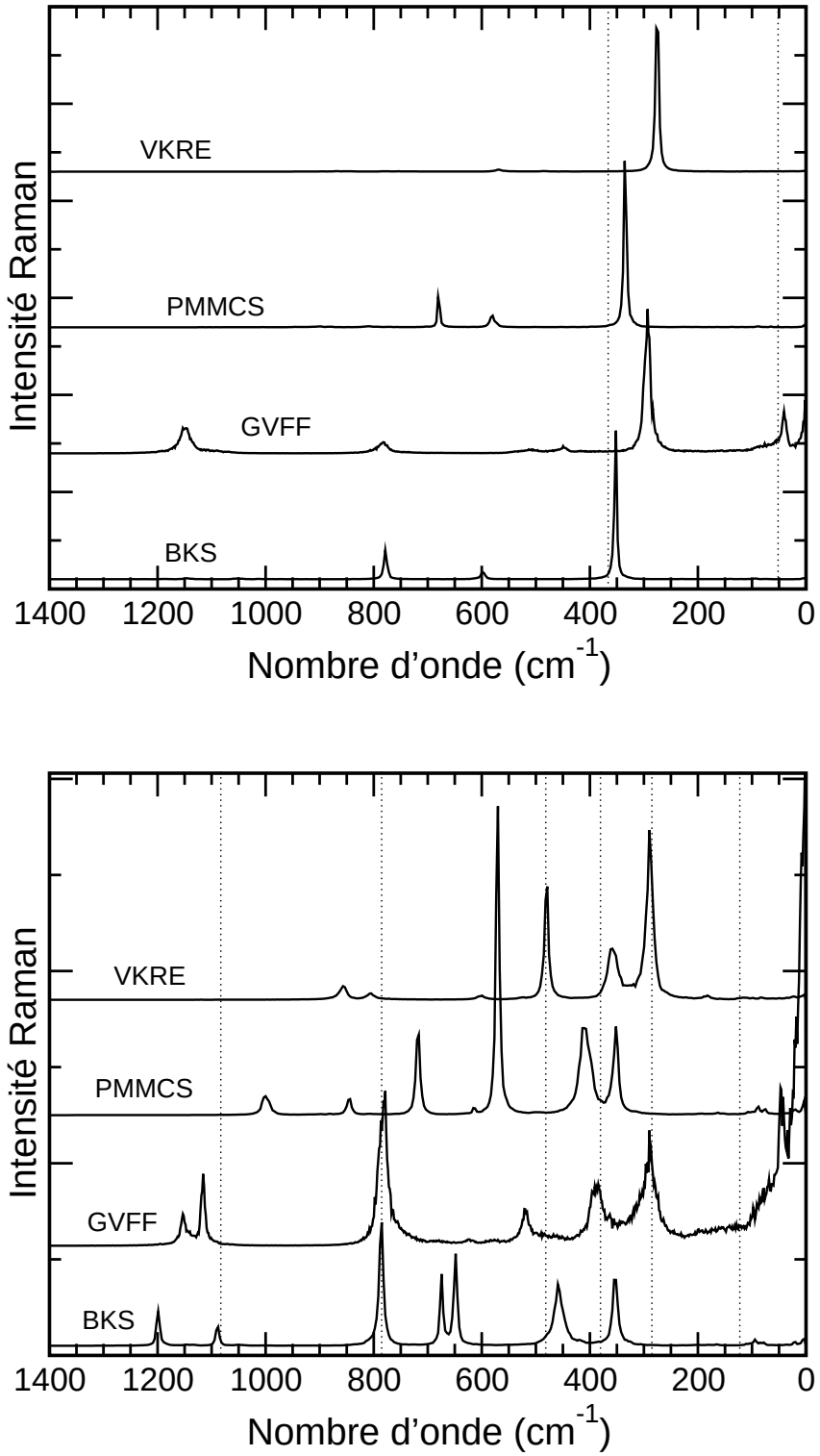


Fig. 3.13 – Spectres Raman polarisés de la cristobalite α calculés à partir de l'élément A_{xy} (modes de symétrie B_2, en haut) et A_{yz} (modes de symétrie E, en bas) du tenseur de la polarisabilité. Les lignes pointillées montrent les fréquences expérimentales selon les références [41, 42].

Les spectres issus des calculs sont présentés sur les figures 3.12 et 3.13. L'attribution des pics dans les spectres est moins évidente que dans le cas du quartz α. Ainsi, seulement trois pics de modes de symétrie A_1 peuvent être clairement identifiés dans le spectre de l'élément A_{zz} du tenseur tandis que la présence de pics de faible intensité ne permet pas l'attribution sans ambiguïté du quatrième mode. C'est également le cas pour le spectre Raman expérimental où seulement trois pics de cette symétrie ont pu être identifiés [41, 43]. Par conséquent, le tableau 3.5 réunit les positions des pics dans les spectres calculés et expérimentaux pour lesquels une attribution a pu être faite de façon non équivoque. Les attributions expérimentales pour la cristobalite α ont été fournies par Bates [41] en utilisant la corrélation entre les groupes D_3 du quartz α et D_4 de la cristobalite α via le groupe C_2. Etchepare *et al.* [43] ont par ailleurs utilisé un champ de force pour calculer les modes vibrationnels de la cristobalite α. Nous avons donc ajouté leurs résultats dans le tableau 3.5 pour les comparer avec notre calcul. Le tableau 3.5 est plus difficile à interpréter que la synthèse correspondante présentée pour le quartz. En effet, l'attribution expérimentale des bandes indiquées entre parenthèses n'est pas certaine ce qui cause des difficutés pour mettre l'expérience et le calcul en correspondance. Cependant, le nombre des bandes par classe de symétrie et la prise en compte en priorité des bandes de forte intensité permet de proposer les correspondances présentées dans le tableau 3.5. Bien que le but de ce travail ne soit pas d'améliorer la connaissance de la cristobalite, on peut cependant faire quelques remarques. On voit en particulier que l'alternative proposée par Zhang et Scott [44] pour la bande à 121 cm^{-1} en symétrie A_1 au lieu de E ainsi que Bates l'avait proposé [45] indique une meilleure performance du potentiel GVFF ou au contraire du BKS. Dans la symétrie A_2, le mode proposé à 145 cm^{-1} par Zhang et Scott semble difficile à justifier pour tous les calculs. Quand aux attributions dans les symétries B_1 et B_2, le nombre resteint de bandes expérimentales, en plus généralement mal attribuées, ne permet pas de choix entre les potentiels. On peut cependant remarquer qu'une des particurités du potentiel GVFF est de produire un certain nombre de modes d'assez basse énergie. Ce fait peut être mis en relation avec la forte flexibilité du réseaux déjà évoquée lors de la discussion de l'aspect diffus des fonctions radiales de distribution aux longues distances. Malheureusement, les données expérimentales disponibles pour la cristobalite α ne permettent pas une évaluation de ce comportement.

Spectres infrarouge et Raman de faujasite.

Les résultats des sections précédentes indiquent que le modèle GVFF est le champ de force le mieux adapté pour la description de la dynamique vibrationnelle de polymorphes de silice. Pour vérifier cette conclusion, les spectres Raman et infrarouge de la structure de zéolite faujasite ont été calculés avec les quatre champs de force. Les résultats de ces simulations sont présentés sur les figures 3.14 et 3.15 où les spectres théoriques sont comparés avec les spectres expérimentaux de la zéolite Y déaluminée. Cette section ne vise pas à discuter les modes de vibration de la faujasite. Par contre la comparaison des spectres montre que le modèle GVFF est largement supérieur au modèle BKS dans la description du spectre de cette structure microporeuse de silice. La seule différence significative est la présence d'un seul pic vers 500 cm^{-1} dans le spectre calculé par rapport aux deux pics mesurés dans le spectre expérimental. Dans tous les cas même pour ces modes le résultat du modèle GVFF est meilleur que pour les trois autres modèles.

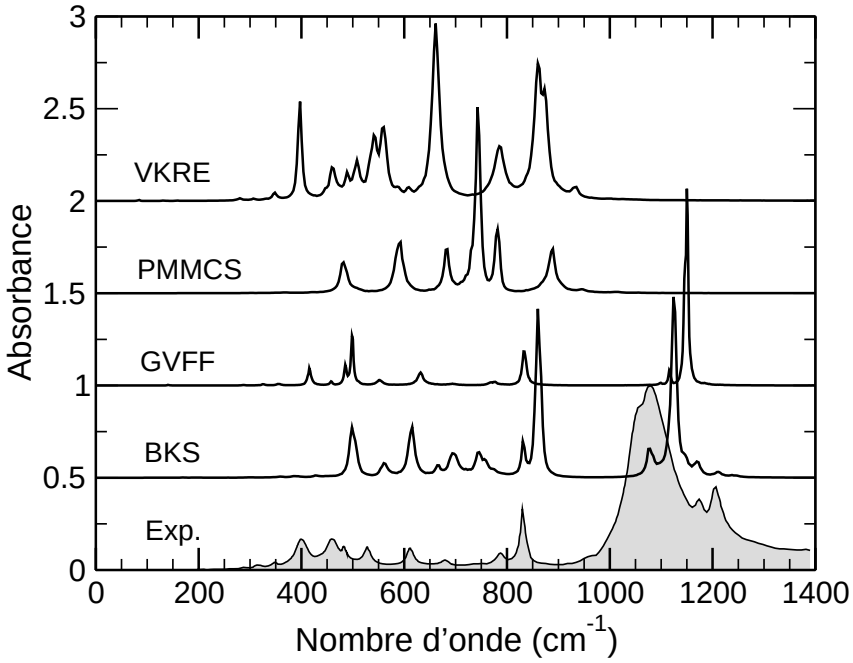


Fig. 3.14 – Spectre infrarouge expérimental [46] et spectres calculés de la faujasite.

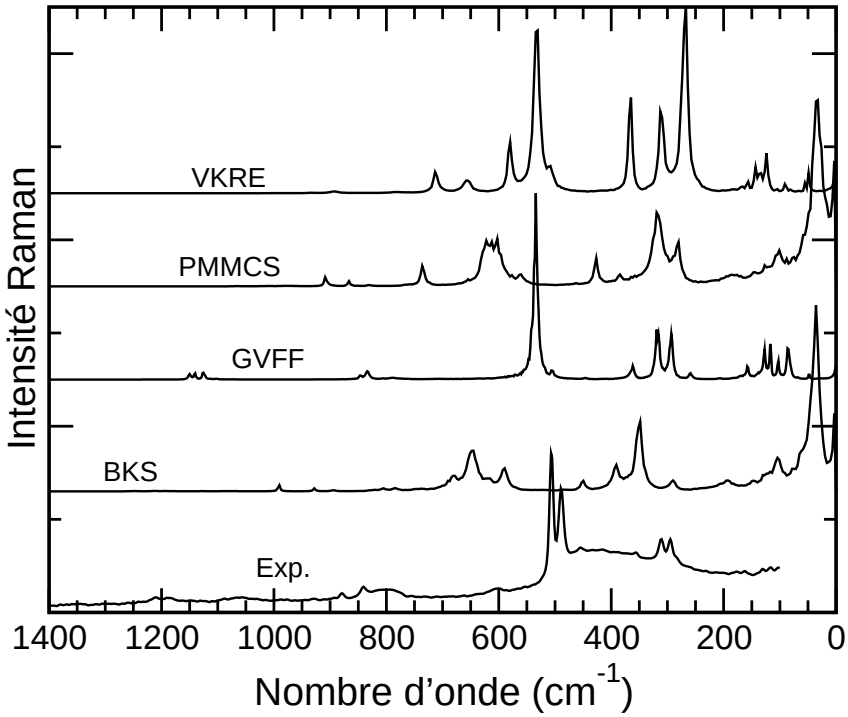


Fig. 3.15 – Spectres Raman de la faujasite. Le spectre expérimental a été obtenu avec une poudre de la zéolithe Y désaluminée.

3.5 Conclusions.

L'analyse des résultats présentés ci-dessus montre que les quatre modèles de potentiels effectifs sont capables de décrire la structure de polymorphes cristalins de silice en bon accord avec les données expérimentales. Néanmoins, dès qu'il s'agit de la modélisation de spectres vibrationnels, seuls les modèles BKS et GVFF permettent de reproduire l'allure générale des spectres – fréquences et intensités –. Le choix final de champ de force a donc été effectué en calculant les spectres Raman polarisés du quartz α et de la cristobalite α. Les résultats de ces calculs indiquent de façon non équivoque que le modèle GVFF reproduit mieux les spectres vibrationnels de polymorphes cristallins de silice. Par conséquent, ce champ de force a été retenu pour l'étude de la dynamique de sous-structures dans un modèle de la silice amorphe.

Néanmoins, ce modèle a aussi des défauts. Premièrement, comme cela a été déjà noté ci-dessus, les fonctions harmoniques décrivant le changement de l'énergie due aux variations des coordonnées internes dans ce modèle ne permettent pas de simuler la rupture ou la formation de

liaisons entre atomes. Ainsi, ce modèle ne peut pas être utilisé dans la modélisation de la formation d'un verre et un autre modèle doit être employé pour créer une structure de silice amorphe. Deuxièmement, l'analyse de tableaux 3.4 et 3.5 montre que le modèle surestime légèrement les positions des bandes dans les spectres vibrationnels du quartz α et de la cristobalite α. Cependant, ce dernier fait est d'une moindre importance car nous allons surtout nous intéresser à reproduire *les tendances* dans le comportement des grandeurs observables, plutôt que leurs valeurs exactes.

Bibliographie

[1] L.V. Woodcock, C.A. Angell, P. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **65**, 1565 (1976).

[2] S.H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **76**, 3189 (1982).

[3] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.* **71**, 4570 (1979).

[4] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 869 (1998).

[5] B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).

[6] A. Pedone, G. Malavasi, M.C. Menziani, A.N. Cormack, and U. Segre, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11780 (2006).

[7] R.G. Della Valle, E. Venuti, *Phys. Rev. B* **54**, 3809 (1996).

[8] M. Hemmati, C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **217**, 236 (1997).

[9] B.P. Feuston, S.H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988).

[10] P. Vashishta, R.K. Kalia, J.P. Rino, I. Ebbsjö, *Phys. Rev. B* **41**, 12197 (1990).

[11] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, *Chem. Phys.* **202**, 53 (1996).

[12] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, *Chem. Phys.* **209**, 41 (1996).

[13] L. Huang, J. Kieffer, *J. Chem. Phys.* **118**, 1478 (2003).

[14] R.L. Erikson, C.J. Hostetler, *Geochim. Cosmochim Acta* **51**, 1209 (1987).

[15] R.G.D. Valle, H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **97**, 2682 (1992).

[16] M.Z.Huang, L. Ouyang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **59**, 3540 (1999).

[17] M.J. Sander, M. Leslie, C.R.A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **19**, 1271 (1984).

[18] P. Tangney, S. Scandolo, *J. Chem. Phys.* **117**, 8898 (2002).

[19] E. Demiralp, T. Cagin, W.A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1708 (1999).

[20] D. Herzbach, K. Binder et M.H. Müser, *J. Chem. Phys.* **123**, 124711 (2005).

[21] G. Malavasi, M.C. Menziani, A. Pedone, U. Segre, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 285 (2006).

[22] B. Vessal, *J. Non-Cryst. Solids* **177**, 103 (1994).

[23] G.J. Kramer, B. P. Farragher, B.W.H. van Beest, R.A. van Santen, *Phys. Rev. B* **43**, 5068 (1991).

[24] W. Smith, G.N. Greaves, M. J. Gillan, *J. Chem. Phys.* **103**, 3091 (1995).

[25] B. Vessal, M. Amini, D. Fincham, C.R. Catlow, *Phil. Mag. B* **60**, 753 (1989).

[26] J. Etchepare, M. Merian, L. Smetankine, *J. Chem. Phys.* **60**, 1873 (1974).

[27] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *J. Phys Chem. B* **103**, 4104 (1999).

[28] V. Zhydkov, *Condensed Matter Physics* **7**, 845 (2004).

[29] D. Wolff, W.G. Rudd, *A Molecular Dynamics Study of Two and Three-Body Potential Models for Liquid and Amorphous SiO2*, http ://www.cs.plu.edu/ dwolff/papers/silica1999.pdf.

[30] P. Vashishta, R.K. Kalia, A. Nakano, W. Li, I. Ebbsjö, In : *"Amorphous Insulators and Semiconductors"*, Kluwer Academic Publishers, pp. 151-213 (1997).

[31] B.Y. Le Page, G. Donnay, *Acta Cryst.* **B32**, 2456 (1976).

[32] J.J. Pluth, J.V. Smith, *J. Appl. Phys.* **57**, 1045 (1985).

[33] A.N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* **90**, 1311 (1986).

[34] K.S. Smirnov, D. Bougeard, P. Tandon, *J. Phys. Chem.* **110**, 4516 (2006).

[35] B.G.S. Smith, L.E. Alexander, *Acta Cryst.* **16**, 462 (1963).

[36] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).

[37] A.N. Lazarev, A.P. Mirgorodsky, *Phys. Chem. Miner.* **18**, 231 (1991).

[38] S. Shoval, M. Boudeulle, S. Yariv, I. Lapides, G. Panczer, *Opt. Mater.* **16**, 319 (2001).

[39] Database of Raman Spectroscopy : http ://www.rruff.info.

[40] J.F. Scott, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* **161**, 903 (1967).

[41] J.B. Bates, *J. Chem. Phys.* **57**, 4042 (1972).

[42] V.N. Sigaev, E.N. Smelyanskaya, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, A. A. Volkov, P. Pernice, *J. Non-Cryst. Solids* **13**, 423 (1964).

[43] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan, *J. Chem. Phys.* **68**, 1531 (1978).

[44] M. Zhang, J.F. Scott, *J. Phys. : Condens. Matter* **19**, 275201 (2007).

[45] J. B. Bates, A.S. Quist, *J. Chem. Phys.* **56**, 1528 (1971).

[46] A.J.M. de Man, R.A. van Santen, *Zeolites* **12**, 269 (1992).

Chapitre 4

Etude de la dynamique de sous-structures dans un modèle de la silice amorphe.

Dans le chapitre précédent, nous avons choisi le potentiel GVFF pour étudier le système vitreux parce qu'il est capable de reproduire les caractéristiques structurales et dynamiques des cristaux. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats concernant les caractéristiques structurales et dynamiques de la silice amorphe.

4.1 Modèle de verre.

Il y a plusieurs définitions de l'état vitreux mais la plus immédiate est de dire que "le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Il conserve le désordre structural du liquide dans un état *métastable* [1].

La manière classique d'obtenir un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire (trempe). La figure 4.1 représente un schéma de la variation de l'enthalpie ou du volume molaire en fonction de la température. Lorsqu'un liquide est refroidi en dessous de son point de fusion et que la vitesse de refroidissement est faible, le liquide se transforme en un cristal (le matériau cristallise) dont le volume molaire ou l'enthalpie est bien plus faible : il se produit une discontinuité ΔV ou ΔH à la

température T_f (transition du premier ordre). Si la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée, l'échantillon ne cristallise pas à la température T_f, mais l'enthalpie du liquide surfondu diminue continûment jusqu'à ce que l'on observe un changement de pente à une température T_g appelée température de transition vitreuse. Au dessous de T_g, le matériau est solide et ne coule plus.

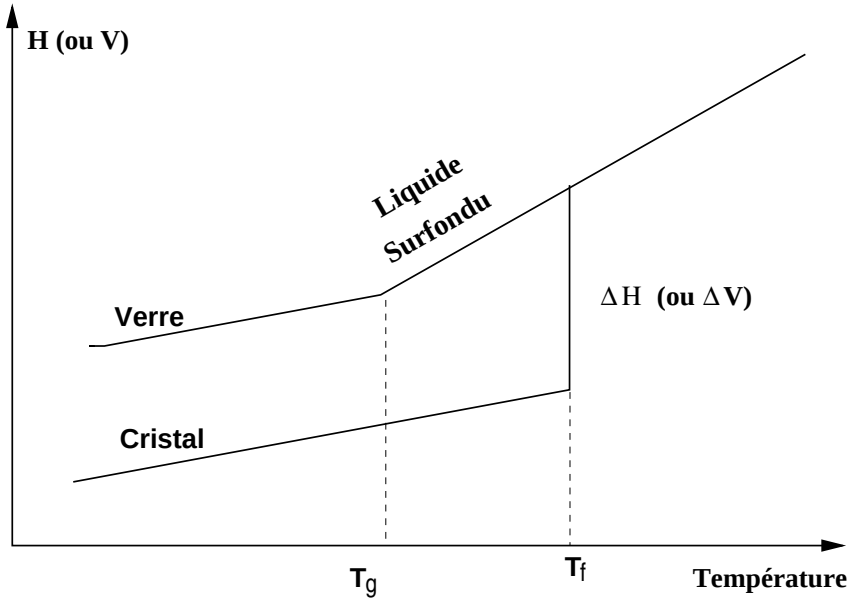


Fig. 4.1 – Schéma de la variation de l'enthalpie ou du volume molaire en fonction de la température - Définition des températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f.

Dans la modélisation par dynamique moléculaire pour reproduire le processus expérimental de génération de verre, on chauffe un système modèle à une température assez haute pour que les liaisons puissent casser, puis on refroidit ce modèle par étapes.

Le potentiel GVFF que nous avons choisi reproduit très bien les caractéristiques structurales et dynamiques de cristaux mais il ne peut pas reproduire de systèmes liquides parce qu'il ne permet pas la rupture de liaisons. Au contraire, le potentiel BKS ne reproduit pas aussi bien les caractéristiques dynamiques mais il est performant pour reproduire les caractéristiques structurales des cristaux, amorphes et liquides.

La combinaison de modèles classiques et de calculs "first-principles" peut reproduire la densité d'états vibrationnels et le spectre Raman de modèles de verre [2, 3]. De façon semblable, nous avons combiné les modèles BKS et GVFF. BKS qui permet les ruptures de liaisons est utilisé pour générer un modèle de verre "brut", alors que GVFF est appliqué pour raffiner ce

verre "brut" en un modèle qui sert de base à l'étude par dynamique moléculaire.

Pour évaluer la qualité du modèle de matériaux amorphe obtenu, nous avons examiné les éléments qui influencent le résultat, en particulier la taille du système et la vitesse de refroidissement.

4.1.1 Taille du système

Dans la simulation, la taille du modèle ne peut pas atteindre le nombre d'atomes du système réel à cause de la limitation de mémoire et de la vitesse de l'ordinateur. En particulier, pour des études de dynamique, il est nécessaire de trouver un compromis entre la taille du système nécessaire pour limiter les artefacts et la durée de la simulation nécessaire pour explorer l'espace des phases et observer ainsi des phénomènes se produisant sur des temps longs. Le plus souvent la boite de simulation contient quelques centaines d'atomes. Cependant, même avec plusieurs milliers d'atomes, la taille finie de la boite et les conditions périodiques entrainent l'apparition d'effets plus ou moins importants suivant le verre [4–10].

Les caractéristiques dynamiques comme le coefficient d'auto-diffusion, la viscosité, les temps de relaxation, le déplacement carré moyen,... sont affectés par la taille finie du modèle. Cela est manifeste en particulier aux hautes pressions [9], mais aussi en fonction de la température [6, 7, 11]. Une taille de système supérieure à 1000 atomes est en général conseillée comme limite inférieure [4, 6, 8].

Nous avons utilisé la structure initiale de la cristobalite β [12] $4 \times 4 \times 4$ dans une boite cubique contenant 1536 atomes (512 Si et 1024 O) avec les conditions périodiques. Les vitesses initiales des atomes ont été choisies à partir de la distribution de Maxwell à la température appliquée. Le pas d'intégration est 1 fs, le rayon de coupure des interactions à courte portée est égal à la moitié de la taille de la boite de simulation. Les interactions électrostatiques ont été discutées dans le chapitre 2. Les ensembles NPT [13] et NVT [14] par la méthode du "bain de pression" de Berendsen et Nosé-Hoover, respectivement, ont été appliqués (Voir le chapitre 2).

4.1.2 Potentiel.

Le potentiel BKS avec les paramètres rappelés dans l'annexe A.1 a été appliqué pour reproduire le système de verre "brut". Les potentiels de ce type ont un comportement contraire à la

réalité physique qui consiste à diverger vers $-\infty$ à de petites distances interatomiques. Ceci peut se produire à haute température parce que les atomes possèdent une énergie cinétique suffisante pour surmonter la barrière potentielle et fusionner. Une correction de type Lennard-Jones (30-6) ajoutée aux paramètres optimisés minimise cet effet à courte distance tout en conservant la forme du potentiel BKS à des distances plus longues [15].

4.1.3 Préparation des échantillons.

La vitesse de refroidissement est un élément qui affecte directement le modèle de verre. Quelques travaux expérimentaux [16–18] ont montré que les propriétés macroscopiques comme la densité ou la température de transition vitreuse dépendent de la vitesse. Parallèlement, dans la simulation, non seulement les propriétés macroscopiques mais aussi les données microscopiques comme la fonction radiale de distribution, les fonctions de distribution des angles, la densité d'états vibrationnels, etc... [19–24] sont également affectées. Ces effets sont beaucoup plus forts dans la simulation car la vitesse de refroidissement y est beaucoup plus élevée que dans les expériences. Plus le refroidissement est rapide et plus il y aura de défauts dans le système [22]. Lors d'un essai préliminaire utilisant seulement le potentiel BKS, un échantillon construit sur la structutre cristalline de la cristobalite β [12] ($4 \times 4 \times 4$ mailles élémentaires) a été chauffé pendant 30 ps dans l'ensemble NVE à 8000 K. Ensuite, il a refroidi de 8000 K à 300 K avec des pas de température de 500 K, d'une durée de 70 ps chacun dans l'ensemble NPT. L'échantillon a été relaxé pendant 1 ps avant que les positions et les vitesses des atomes soient sauvegardées chaque 10 fs durant 30 ps. Ensuite, à partir de 300 K, l'échantillon été réchauffé jusqu'à 8000 K avec une vitesse identique.

L'enthalpie est calculée selon sa définition thermodymique, $H = E + PV$ où E est l'énergie totale (la somme d'énergie potentielle et cinétique), P est la pression moyenne durant la simulation et V est le volume.

La courbe de l'enthalpie en fonction de la température (Fig. 4.2) indique une température de transition vitreuse de 2700 ± 140 K pour une vitesse de refroidissement de 7.1 K/ps. Cette valeur de T_g est de l'ordre de grandeur des résultats de la littérature : 2950 K avec 10 K/ps [19], 3800 K avec 25 K/ps [25,26]. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que la valeur expérimentale de l'ordre 1450 K, mais sont compréhensibles du fait de la vitesse de refroidissement très

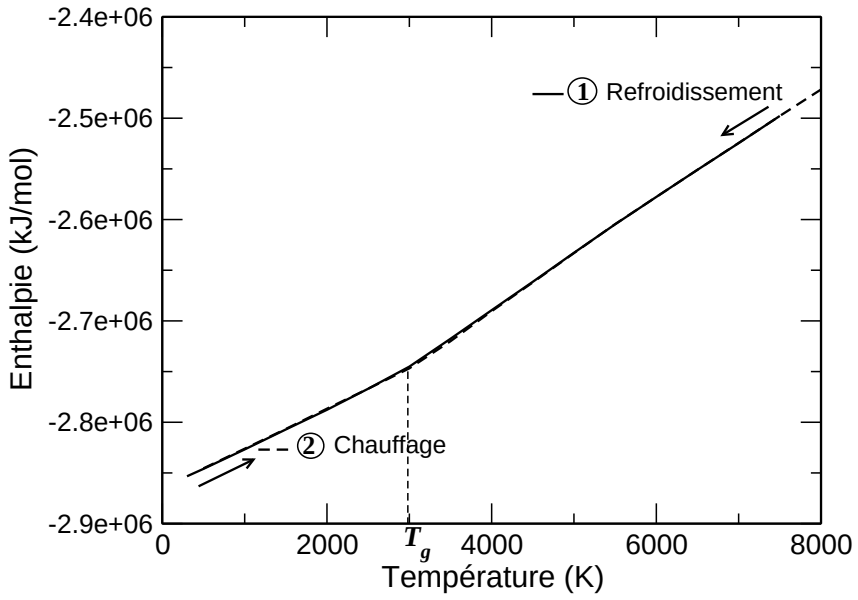


Fig. 4.2 – Enthalpie du verre dépend de la température de l'échantillon.

élevée par rapport l'expérience. Cependant, le protocole utilisé permet d'être certain d'avoir une phase vitreuse au-dessous de 2800 K pour des études de diffusion. Pour assurer une phase liquide désordonnée dans la suite la température initiale a été élevée de 8000 à 9000 K. Quatre échantillons ont été préparés avec des vitesses de refroidissment différentes selon le protocole suivant (Fig. 4.3).

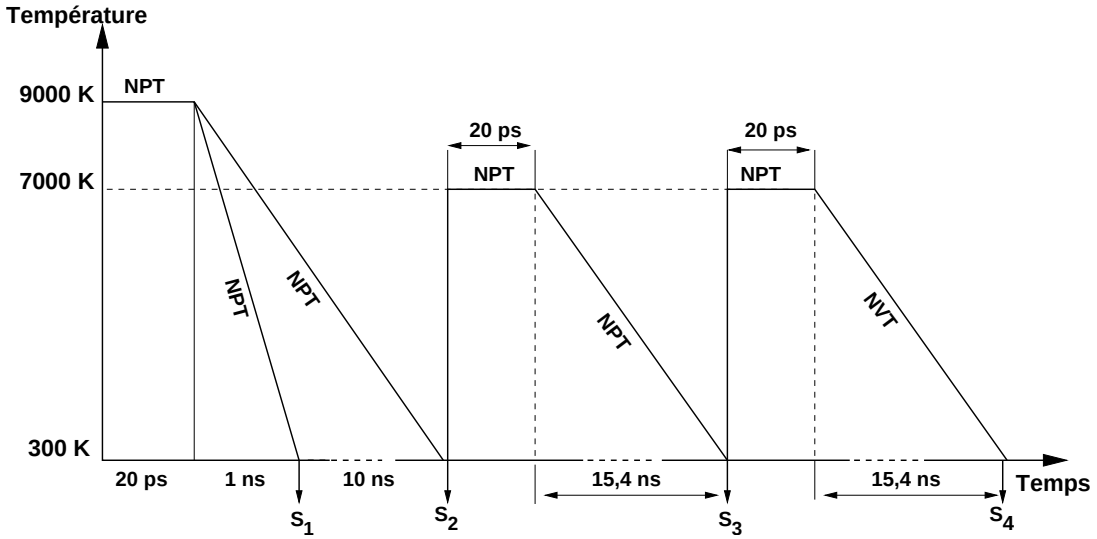


Fig. 4.3 – Protocole de préparation des échantillons.

Dans la phase d'équillibration du liquide à 9000 K qui a duré 20000 pas, le système été couplé tous les 1000 pas à un bain de chaleur avec un temps de couplage de 1 ps. L'échantillon liquide

obtenu a ensuite été analysé pendant 30 ps lesquelles les coordonnées et les vitesses des atomes ainsi que les paramètres de la boite de simulation ont été enregistrés toutes les 5 ps.

A partir du liquide, deux échantillons S_1 et S_2 différents seulement par la vitesse de refroidissement ont été obtenus en refroidissant de 9000 K à 300 K dans l'ensemble NPT respectivement en 1 et 10 ns.

Un échantillon supplémentaire S_3 a été généré à partir de S_2 en effectuant un recuit à 7000 K pendant 20 ps suivi d'un refroidissement à 300 K en 15.4 ns, correspondant à une vitesse deux fois plus faible que celle utilisée pour obtenir S_2.

Les échantillons S_1 à S_3 ayant une masse volumique trop élevée par rapport à la valeur expérimentale (2.2 g/cm^3), un dernier échantillon S_4 fut préparé à partir de S_3 en augmentant le volume de la boite de simulation avec correction corrélée des positions des atomes de façon à atteindre la valeur expérimentale de 2.2 g/cm^3. Cet échantillon a ensuite été soumis au même processus que celui permettant le passage de S_2 à S_3.

Après élaboration à l'aide du potentiel BKS, les structures des quatre échantillons ont été raffinés avec le potentiel GVFF.

4.2 Résultats et discussion.

4.2.1 Masse volumique.

La relation entre l'enthalpie et la température présentée précédemment (Fig. 4.2) traduit l'évolution structurale de l'échantillon avec les variations de température et on attend donc aussi une relation entre la masse volumique et la température. La figure 4.4 présente cette relation pour le cycle thermique de l'échantillon déjà présenté dans la figure 4.2.

Ces courbes peuvant être divisées en trois portions. Entre 8000 et environ 6000 K on observe une croissance presque linéaire de la masse volumique pendant la baisse de la température correspondant à la contraction d'un liquide. Ce coefficient de l'ordre de 19 10^{-6} K^{-1} est plus petit que la valeur expérimentale (25 10^{-6} K^{-1}, [27]) ce qui est compatible avec la valeur trop élevée de la masse volumique.

Dans la zone de température au-dessous de 2000 K, on observe également une contraction quasi-linéaire dont la valeur, 1.5 10^{-6} K^{-1}, est d'un facteur 6 plus petit que la valeur

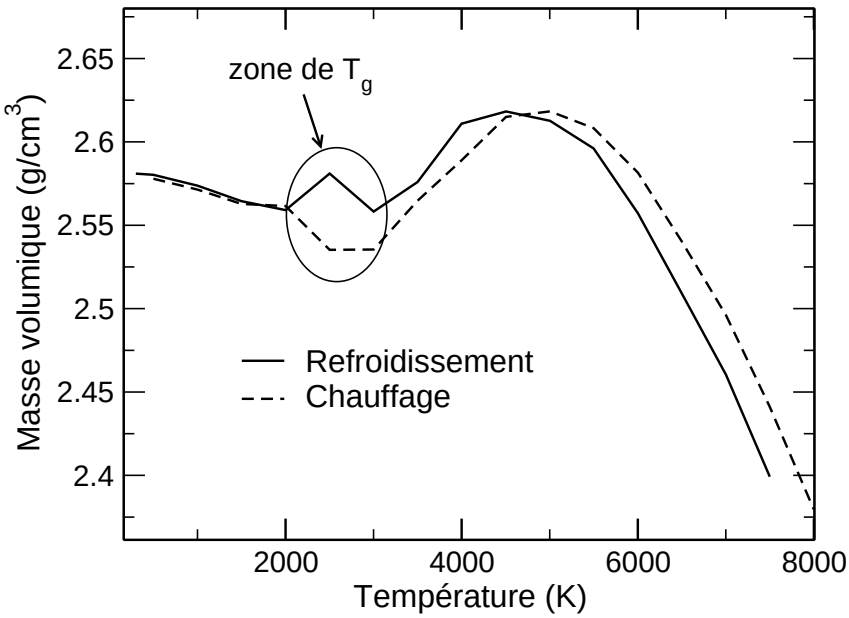


Fig. 4.4 – Densité du verre en fonction de la température de l'échantillon (Vitesse 7.14 K/ps).

expérimentale (9 10^{-6} K^{-1}, [27]).

Dans la zone intermédiaire entre 6000 et 2000 K le comportement du système est complexe. Cela traduit l'ensemble des phénomènes de relaxation structurale liés à son état métastable lors de la transition vitreuse (autour de 2700 K), ainsi qu'aux étapes préliminaires de création et croissance de précurseurs de la structure telles que des chaînes et des agrégats (entre 5000 et 3000 K).

L'ensemble de ces phénomènes de structuration du verre dépassent largement le cadre de ce mémoire. Nous pouvons retenir de cette étude qu'en accord avec les résultats de la littérature, notre modèle reproduit les grandeurs expérimentales avec une sous-estimation des constantes de dilatation et comme le montre le tableau 4.1 pour nos échantillons S_1 à S_3, une surestimation des masses volumiques.

Tab. 4.1 – Les vitesses de refroidissement et les masses volumiques des échantillons.

	S_1	S_2	S_3	S_4	Réf. [21]
Vitesse (K/ps)	8.70	0.87	0.44	0.44	0.20
Masse volumique (g/cm^3)	2.60	2.59	2.53	2.22	2.56

4.2.2 Caractéristiques structurales.

Les fonctions de distribution de paires d'atomes g(r) des échantillons S_2 à S_4 à 300 K sont présentées sur la figure 4.5(a). Les caractéristiques structurales des échantillons sont comparées avec les données expérimentales dans le tableau 4.2 et indiquent que les modèles reproduisent bien les grandeurs structurales connues [31–34] et peuvent donc servir de base pour les analyses plus détaillées de la structure et pour les études de dynamique ultérieures.

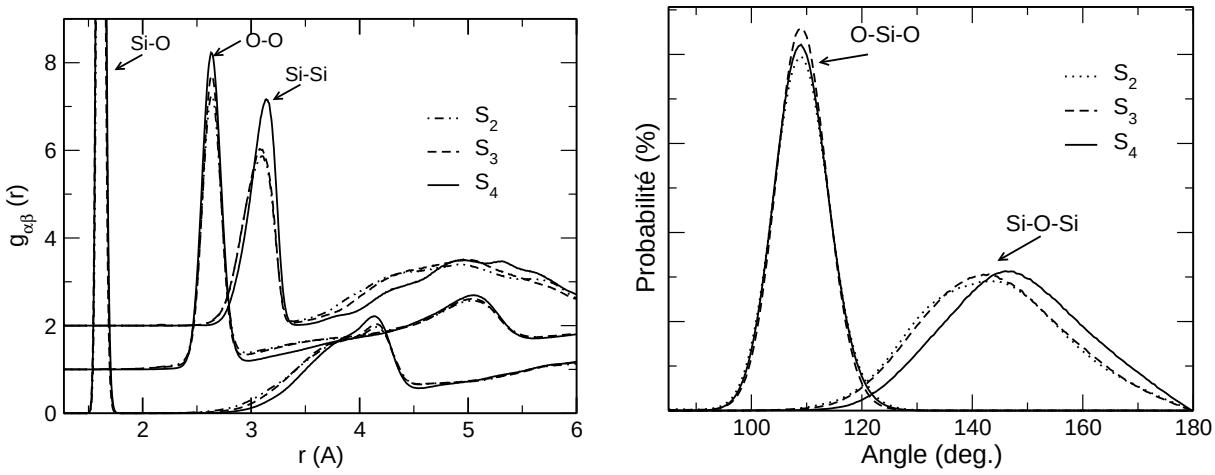


Fig. 4.5 – Fonctions radiales de distribution de paires Si-O, O-O et Si-Si (à gauche) et fonctions de distribution des angles O-Si-O et Si-O-Si (à droite) des échantillons S_2 à S_4.

Tab. 4.2 – Positions du premier et deuxième pics dans les fonctions de distribution radiale (en Å) et positions du maximum dans les fonctions de distribution d'angles entre les liaisons (en deg.) dans la structure de verres densifiés et non-densifié ainsi que les données expérimentales correspondantes.

		S_2	S_3	S_4	Exp.	
Si-O	premier pic	1.61	1.61	1.61	1.61^b	1.62^a
	deuxième pic	4.15	4.16	4.13		4.15^a
O-O	premier pic	2.65	2.64	2.64	2.63^b	2.65^a
	deuxième pic	5.01	5.01	4.90		4.95^a
Si-Si	premier pic	3.11	3.10	3.14	3.08^b	3.12^a
	deuxième pic	5.04	5.04	5.14		5.18^a
O-Si-O		109.3	109.4	109.3	109.7^b	109.5^a
Si-O-Si		141.0	142.4	146.0	147.0^c	144.0^a

^{a} Référence [31], ^{b} Référence [32, 33] et ^{c} Référence [34].

Malgré l'augmentation de la densité du verre de 2.20 à 2.56, la position du premier pic de Si-O reste autour de 1.613 Å. De même les premiers pics O-O montrent des changements

seulement minimaux avec la densification. Ceci est en accord avec les mesures de diffraction de neutron [28] et indique que la structure des tétraèdres SiO_4 ne change pas ce qui est confirmé par la constante du pic des angles O-Si-O dans la figure 4.5 (b). Par contre, avec l'augmentation de la densité, le pic des angles Si-O-Si s'élargit et se déplace de 146.4° à 141.0° et la distribution des paires Si-Si se modifie aussi bien sur les premiers que sur les deuxièmes pics, ainsi que sur les fonction de distribution d'angles Si-O-Si.

4.2.3 Ordre local et à moyenne portée : défauts et cycles.

La structure moyenne des modèles de verre étant satisfaisante, il est intéressant d'analyser plus en détail l'ordre local et l'arrangement relatif des tétraèdres formant la base de la structure du verre.

Le processus de création du verre par l'intermédiaire d'une fusion entraine la rupture de liaisons et donc la possibilité au refroidissement, surtout s'il est rapide, de création d'un ordre local non tétraèdrique. Le tableau 4.3 présente pour les quatre échantillons le bilan de ces défauts locaux. Le recuit du verre S_3 à un volume plus grand pour obtenir le verre S_4 ($\rho = 2.20$ g/cm^3) donne une structure quasiment parfaite avec tous les atomes oxygènes dans les ponts Si-O-Si et tous les atomes silicium tétra-coordonnées.

Tab. 4.3 – Pourcentage de défauts ponctuels dans les quatre verres modèles.

		S_1	S_2	S_3	S_4
Silicium	trivalent	0.1	0.1	0.0	0.1
	pentavalent	0.8	0.6	0.4	0.1
Oxygène	monovalent	0.2	0.0	0.0	0.0
	trivalent	0.6	0.2	0.4	0.0

La principale observation est la diminution du nombre de défauts avec la diminution de la vitesse de refroidissement (en particulier de S_1 à S_2). On peut par ailleurs noter que le recuit effectué pour passer de S_3 à S_4 entraine aussi une baisse significative du nombre de défauts.

Le but de notre étude étant de caractériser par le calcul de modèles les propriétés dynamiques de verres il est nécessaire de se pencher sur l'ordre local qui détermine d'une part les spectres de vibration, d'autre part le comportement de la matrice vitreuse pour les phénomènes de diffusion. Les anneaux de petite taille sont les plus importants pour ces questions et c'est pourquoi nous

avons limité la caractérisation de nos échantillons aux anneaux à trois (3R) et quatre (4R) cotés sans étendre les calculs aux anneaux plus grands qui ont été l'objet de nombreux travaux sur la topologie des verres [29, 30].

Les caractéristiques de nos échantillons sont rassemblées dans le tableau 4.4

Tab. 4.4 – Nombre moyen d'anneaux 3R et 4R dans la boite de simulation pour les échantillons S_1 à S_4.

Anneaux	S_1	S_2	S_3	S_4
3R	5	11	6	5
4R	68	62	49	61

En accord avec tous les travaux antérieurs, le nombre d'anneaux 3R est beaucoup plus faible que le nombre d'anneaux 4R. Par contre, au contraire des défauts ponctuels discutés ci-dessus, l'influence de la vitesse de refroidissement semble assez limitée (comparaison S_1 - S_2). Il est aussi intéressant de noter que le recuit effectué pour passer de S_3 à S_4 entraine une légère baisse du nombre des anneaux 3R mais une augmentation sensible du nombre des anneaux 4R, ce qui indique une restructuration importante du réseau durant cette procédure.

Une comparaison avec la littérature est assez difficile car il a été montré que la statistique des anneaux dépend fortement de la taille du modèle et du champ de force [30] et nous voyons qu'elle dépend aussi de l'élaboration de l'échantillon (S_3-S_4). Pour des modèles de taille identique Rino *et al.* [29] obtenaient respectivement 31 et 266 anneaux 3R et 4R alors que Malavasi *et al.* [30] obtenaient entre 22 et 39 pour les anneaux 3R et 252 et 404 pour les anneaux 4R, suivant le champ de force. Il semble que notre résultat soit inférieur d'un facteur 2 et 3 pour les anneaux 3R et environ 5 pour les anneaux 4R, sans qu'une explication simple puisse être proposée. Cet ensemble d'anneaux identifié sera utilisé dans la suite de ce travail pour les études de leur dynamique.

4.2.4 Caractéristiques dynamiques.

La densité d'états vibrationnels ainsi que les spectres infrarouge et Raman ont été calculés en utilisant les transformées de Fourier des fonctions d'auto-corrélation des vitesses d'atomes, des moments dipolaires et des polarisabilités de systèmes (Voir chapitre 2).

Avant d'examiner les spectres infrarouge et Raman, nous analysons les propriétés vibrationnelles totales des échantillons à l'aide de la densité d'états vibrationnels (DEV). Les densités d'états vibrationnels calculées pour les échantillons S_2 à S_4 et les données expérimentales [35,36] sont présentées sur la figure 4.6, où il faut noter que les données expérimentales au-dessous de 120 cm^{-1} sont attachées d'erreur liées à la soustraction de la diffusion élastique élargie dans cette région. Elles sont utilement complétées par les données dérivées de mesures de chaleur spécifique [35]. Pour l'échantillon S_4 de densité égale à la valeur expérimentale, les pics vers 490 et 766 cm^{-1} correspondent aux pics à 399 et 798 cm^{-1} dans le spectre expérimental, le pic à 1120 cm^{-1} correspond au doublet à 1075 et 1180 cm^{-1}. Avec l'augmentation de la densité, le pics à 766 cm^{-1} se déplacent vers des énergies plus élevés. Un déplacement de tous les pics dans le spectre de densité d'états vibrationnels suite à la compression a été observé expérimentalement par Pilla *et al.* [37].

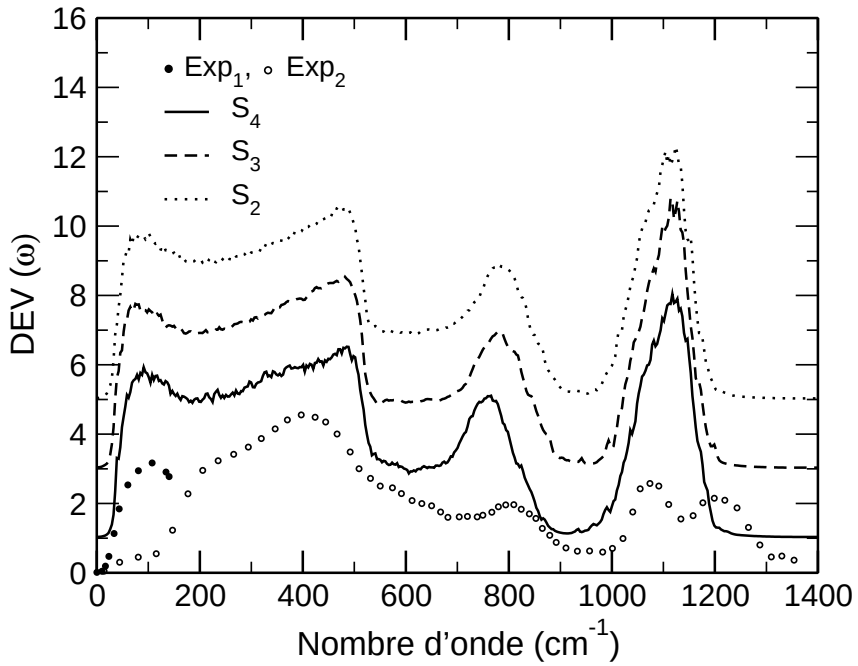


Fig. 4.6 – Densité d'états vibrationnels des verres S_2 à S_4 et les données expérimentales (Exp_1 : Réf. [35], Exp_2 : Réf. [36]).

La figure 4.7 compare les spectres de réflexion infrarouge calculés et observés pour une masse volumique de 2.20 g/cm^3. Alors que l'ensemble des caractéristiques du spectre sont bien reproduites au-dessous de 1000 cm^{-1}, un certain désaccord apparait pour des énergies plus élevées. Ce point sera discuté un peu plus loin. La figure 4.8 présente l'influence de la densité et

de la vitesse de refroidissement sur les spectres infrarouge. Dans cette figure, les données sont de nouveau présentées en transmission comme dans les autres parties de ce mémoire. Elles ne mettent pas en évidence de modification sensible en fonction de ces deux paramètres.

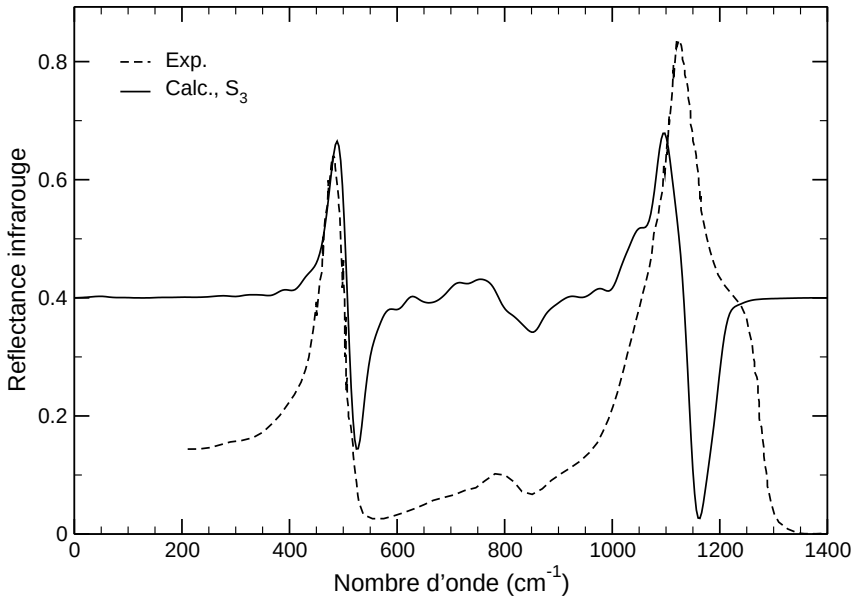


Fig. 4.7 – Spectres infrarouge en réflexion calculé pour le verre S_3 ; données expérimentales [38]. Le spectre calculé a été obtenu par l'approximation simplificatrice qui assimile le spectre en réflexion au spectre dérivé du spectre en transmission.

Les figures 4.9 présentent les spectres Raman réduits VV et VH calculés pour les échantillons S_2 à S_4 avec les données expérimentales [38].

Selon la discusion du chapitre 2, l'intensité des spectres Raman expérimentaux réduits I_i^R calculés par DM dans le cas classique $I_i^{R,C}$ et quantique $I_i^{R,Q}$, sont

$$I_i^{R,C} = \beta\omega^2 P_i(\omega), \tag{4.1}$$

$$I_i^{R,Q} = \frac{\omega}{\hbar[n(\omega)+1]} P_i(\omega), \tag{4.2}$$

ici, i dénote le spectre Raman polarisé VV ou VH.

$$P_{VV}(\omega) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{iso} + \frac{4}{45}\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{aniso} \tag{4.3}$$

et

$$P_{VH}(\omega) = \frac{3}{45}\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{aniso}. \tag{4.4}$$

Par conséquent pour comparer les données calculées aux valeur expérimentales, il est nécessaire de réduire les spectres expérimentaux en les multipliant par le facteur $\omega/[n(\omega)+1]$, où $n(\omega) = 1/(\exp(\hbar\beta\omega)-1)$ est le facteur Bose-Einstein.

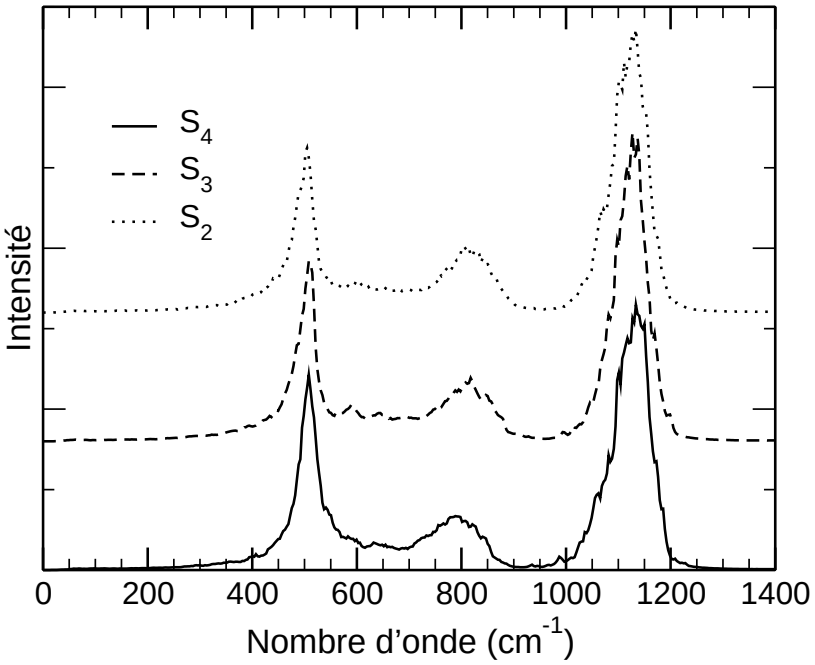


Fig. 4.8 – Spectres infrarouge en transmission des verres S_2 à S_4.

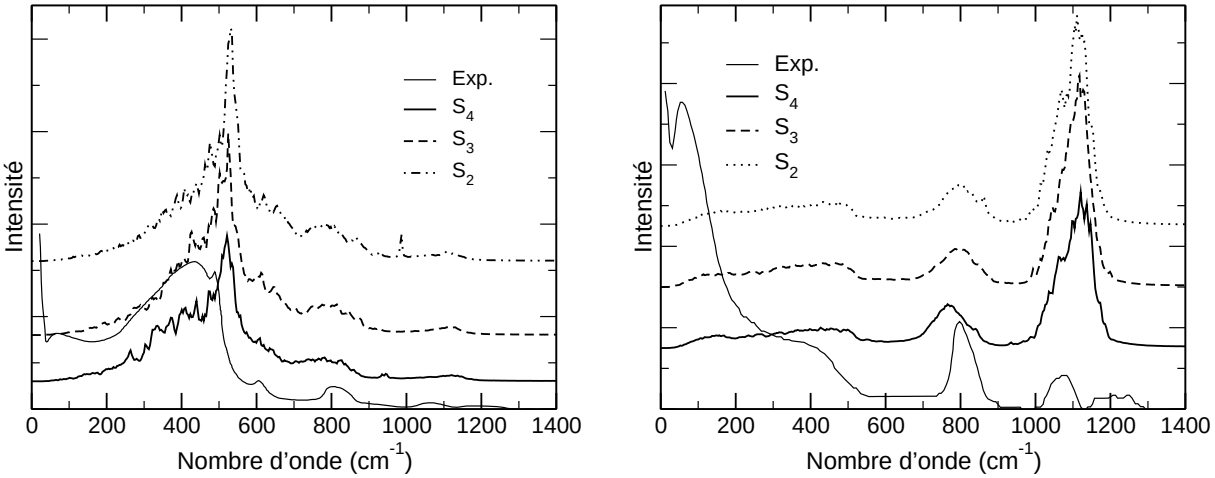


Fig. 4.9 – Spectres Raman polarisés réduits VV (à gauche) et VH (à droite) des verres S_2 à S_4 et données expérimentales [38].

Pour le calcul des spectres infrarouge, le moment dipolaire du système a été obtenu en utilisant les charges données dans les tableaux de l'annexe (page 123). Pour le calcul des intensités Raman, nous avons utilisé le modèle de la polarisabilité de liaison avec les paramètres électro-

optiques de Smirnov *et al.* [39] qui ont été testés sur des aluminosilicates.

A partir de la considération de Sen et Thorpe [40], que la silice amorphe se compose de tétraèdres liés par les sommets pour former un réseau désordonné, Valle et Venuti [41], J. Sarthein *el al.* [42] ont montré que les pics vers 800 et 1100 cm^{-1} sont liés aux élongations respectivement symétriques et antisymétriques des liaisons Si-O. Les vibrations de plus basse énergie vers 480 cm^{-1} sont dues aux élongations O-O, ou déformations angulaires O-Si-O, puis plus bas aux librations concertées des tétraèdres SiO_4, ou déformations angulaires Si-O-Si.

L'accord global entre le calcul et l'expérience est satisfaisant. Par ailleurs on note une sensibilité assez faible de la DEV et du spectre IR aux variations de densité. C'est un peu moins vrai pour les spectres Raman où avec l'augmentation de la densité, l'intensité de la bande à 508 cm^{-1} augmente (spectre VV), tandis que la bande vers 800 cm^{-1} s'affine (spectre VH) et que la bande à 1135 cm^{-1} perd de l'énergie. Ces tendances correspondent aux effets mesurées par Walrafen *et al.* [43] et Poe [44] lors de mesures à haute pression qui conduisaient à une masse volumique de 2.73 g/cm^{-1} beaucoup plus élevée que celle de nos échantillons ; elles ont été expliquées par le fait que la distribution des angles Si-O-Si deviendrait plus étroite à haute pression. Ces résultats sont également en bon accord avec les travaux récents publiés sur l'application des techniques DFT/ondes planes aux verres de silice [45–48].

Cependant on remarque une différence sensible pour la partie haute énergie du spectre de neutrons. Dans la référence [48] apparait dans la zone au-dessous de 1000 cm^{-1} un doublet séparé par environ 130 cm^{-1} avec une épaule. Cette structure spectrale a souvent été expliquée par extension des expériences dans les cristaux comme manifestation du couplage de la vibration avec le champ électrique conduisant à l'observation d'un éclatement LO-TO [49–51]. Plus récemment en se basant sur une approche quantique Sarthein *et al.* [42] ont proposé une explication alternative rendue nécessaire par le fait que leur calcul excluait l'existence d'un éclatement LO-TO. Ce doublet serait la manifestation dans le spectre du verre de l'existence de deux modes d'élongation dans un tétraèdre SiO_4 : un mode totalement symétrique A_1 et un mode triplement dégénéré T_2 séparés par environ 70 cm^{-1}. Notre calcul pour lequel le potentiel ne contient pas de charge ne pourrait aucun cas reproduire un éclatement LO-TO, mais devrait pouvoir reproduire le couplage de liaisons Si-O voisines dans un tétraèdre. Vraisemblablement le terme d'interaction Si-O/Si-O du potentiel qui a été affiné pour une large famille d'aluminosilicates (dont

beaucoup manifestaient des éclatement LO-TO à haute énergie) est trop petit pour reproduire de façon satisfaisante le couplage dynamique des liaisons SiO de tétraèdres en environnement désordonné. La figure 4.6 indique que l'éclatement correspondant pour notre modèle serait d'environ 50 cm^{-1} entre la bande à 1079 cm^{-1} et celle à 1020 cm^{-1}. Nos résultats sont compatibles avec les conclusions de la référence [42].

Les spectres de la figure 4.8 sont en bon accord avec les résultats de la référence [48]. Il en est de même pour les spectres Raman de la figure 4.9 si ce n'est que nos spectres semblent plus bruyants. Mais ce fait est dû à ce qu'il s'agit du résultat sans retraitement du résultat de la transformation de Fourier alors que dans la référence [48] les spectres sont obtenus par convolution d'une fonction gaussienne avec un spectre de raies ce qui délivre une courbe idéale.

L'analyse précédente a confirmé la qualité des modèles structuraux et de potentiel qui sont capables de reproduire la structure et les spectres vibrationnels (fréquences et intensités) des verres de silice. Nous allons donc pouvoir les utiliser pour analyser au niveau atomique la dynamique du réseau vitreux.

La connaisance de la structure locale d'un verre est importante car elle détermine ses propriétés physiques et donc son potentiel d'application. Nous avons analysé précédemment les aspects structuraux de défauts locaux (oxygènes non-pontants ou trivalents, siliciums tri ou pentavalents) et l'existence d'anneaux de petite taille. Ceux-ci sont réputés pour jouer un rôle actif dans la réponse de la silice amorphe à des contraintes radio, photophysiques ou chimiques [52]. En effet, les contraintes imposées aux liaisons Si-O dans les petits cycles induisent des ruptures de liaisons sous irradiation laser [53] entrainant la formation d'anneaux à quatre cotés, ou la création d'anneaux à trois cotés précurseurs de centre paramagnétiques sous irradiation [54]. L'absence de périodicité dans les verres entraine la nécessité d'utiliser d'autres méthodes d'analyse pour étudier ces structures cycliques. La spectroscopie Raman a acquis dans ce domaine une place de choix du fait que deux bandes D_1 et D_2 situées à 495 et 606 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux modes de respiration des atomes d'oxygène des anneaux à trois et quatre cotés et ont été utilisées pour les identifier, les quantifier et en suivre les évolutions. Galeener *et al.* [29, 55–57] ont étudié en détail cette attribution des bandes par des modèles mécaniques et substitution istotopique. Ces travaux ont été confirmé par certains calculs de chimie quantique [58, 59], mais en partie infirmé par d'autre [3]. Par conséquent le désaccord initial entre

Galeener *et al.* [29, 55–57] et d'autres groupes [49, 50, 60, 61] sur la base de modèles classiques est de nouveau ouvert et ce d'autant plus que des travaux récents au LASIR ont aussi remis en cause l'existence de signatures spectrales caractéristiques des structures cycliques [62].

Nous avons choisi d'étudier ces mouvements de respiration en extrayant des spectres calculés totaux la participation de coordonnées de symétrie représentant la modulation des cycles concernés se trouvant dans les échantillons. A cette fin, il faut définir une coordonnée permettant de suivre quantitativement la respiration des anneaux. Plusieurs définitions ont été essayées. Toutes sont basées sur les modèles d'explication des bandes D_1 et D_2 qui supposent que seuls les atomes d'oxygène bougent et donc les anneaux définis négligent toute dynamique des atomes de silicium. La plus immédiate est la combinaison linéaire totalement symétrique des variations des cotés des anneaux. Elle a été complétée de deux coordonnées qui intuitivement sont susceptibles de représenter un mouvement de respiration : la surface interne de l'anneau et la somme des diagonales de l'anneau 4.10. Dans le cas de la surface, la coordonnée a été obtenue comme somme

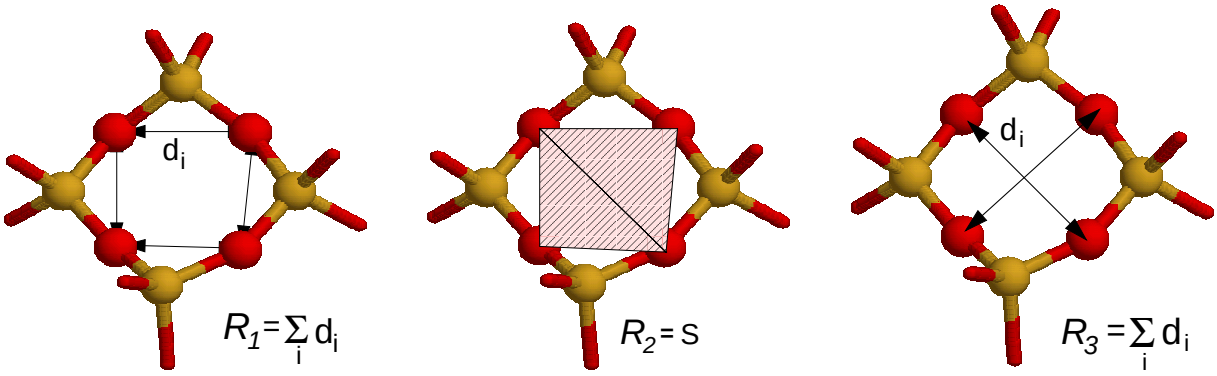


Fig. 4.10 – Définitions des coordonnées de respiration des anneaux.

des surfaces de quatre triangles formés par des cotés adjacents ; les surfaces de ces triangles sont calculées comme produit vectoriel de ces cotés. Les spectres de puissance de ces coordonnées obtenus par transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation correspondantes sont présentés dans la figure 4.11.

Alors que pour les anneaux 3R, les spectres sont identiques pour les deux définitions de la coordonnée, pour les anneaux 4R, le spectre obtenu avec la première définition est différent de celui obtenu avec les deux autres. Dans la zone des mouvements de basse énergie, au-dessous de 200 cm^{-1} apparaissent dans deux des spectres des intensités significatives alors que pour le calcul avec la somme des cotés seul un faible signal est identifiable. Pour comprendre cette différence

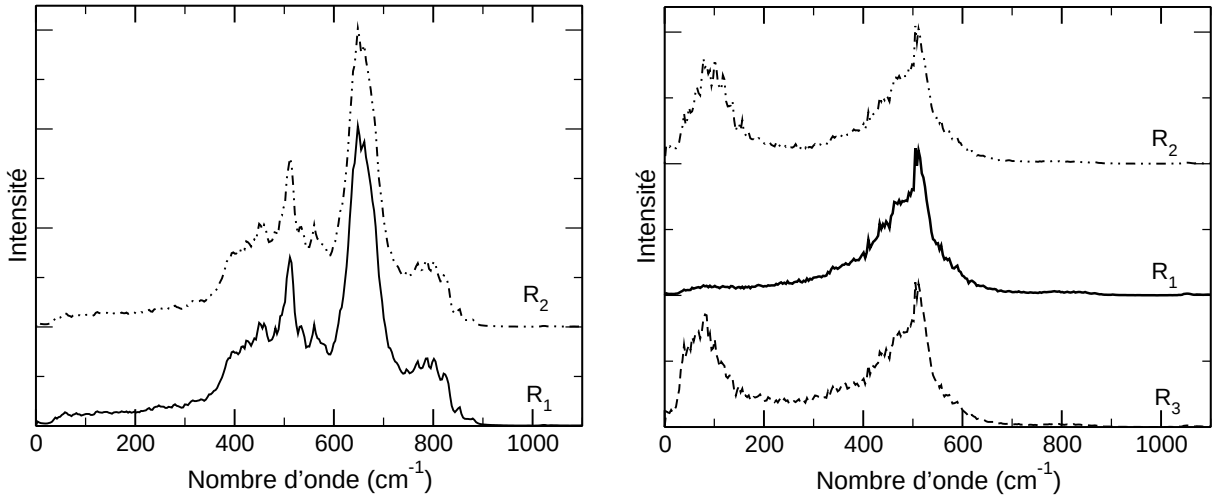


Fig. 4.11 – Spectre de puissance des anneaux 3R (à gauche) et des anneaux 4R (à droite) selon les trois types de définition des coordonnées de respiration.

il est nécessaire d'analyser toutes les coordonnées de symétrie en coordonneés internes pour un anneau à quatre cotés. Pour la symétrie D_{2d}, il y a deux coordonnées totalement symétriques :

$$S_1^{D_2d} = N \sum_i r_i, \tag{4.5}$$

$$S_2^{D_2d} = N \sum_i \alpha_i, \tag{4.6}$$

où N est un facteur de normalisation, r_i la distance O-O, et α_i l'angle O-O-O dans l'anneau (corrélé, mais non identique à l'angle Si-O-Si). On reconnaît donc que le spectre de la coordonnée S_1 nous donnera la participation du mouvement de respiration dans les modes normaux de l'anneau. Le spectre R_1 de l'anneau 4R indique clairement que la portion de densité d'état entre 400 et 600 cm^{-1} est majoritairement attribuable à la coordonnée de respiration. On remarque par ailleurs autour de 100 cm^{-1} un signal faible correspondant à des DEV pour les spectres R_2 et R_3 et dont on souhaite comprendre l'origine. On peut écrire la coordonnée R_3 sous la forme

$$R_3 = d\left(\sum_i r_i \cos\frac{\alpha_i}{2}\right) = \sum_i dr_i \cos\frac{\alpha_i}{2} - \sum_i r_i \sin\frac{\alpha_i}{2} d\alpha_i, \tag{4.7}$$

ou en supposant que l'anneau est parfaitement de symétrie D_{2d}

$$R_3 = \cos\frac{\alpha}{2}\sum_i dr_i - r\sin\frac{\sin\alpha}{2}\sum_i d\alpha_i, \tag{4.8}$$

$$R_3 = \cos\frac{\alpha}{2}S_1 - r\sin\frac{\alpha}{2}S_2. \tag{4.9}$$

Dans le cas du calcul de la surface on a de façon similaire

$$R_2 = d\left(\sum_i r_i r_{i+1}\sin\alpha_i\right) = 2r\sin\alpha S_1 + r^2\cos\alpha S_2. \tag{4.10}$$

On reconnait donc que les deux coordonnées R_2 et R_3 donneront outre le spectre de la respiration, un spectre correspondant à la coordonnée totalement symétrique des angles O-O-O et ce sont ces mouvements qui apparaisent à basse fréquence par suite de la faible constante de force et de la masse des atomes de silicium situés aux extrémités. Le rapport des participations de chaque coordonnée dépend de la géométrie de l'entité 4R. On peut seulement noter que dans le cas d'une entité 4R plane, la coordonnée S_2 est nulle pour cause de redondance et les trois définitions deviennent équivalentes. Dans ce cas, d'ailleurs la coordonnée de symétrie est la seule dans la classe de symétrie A_{1g} du groupe ponctuel D_{4h} et est donc une coordonnée normale du système. C'est pourquoi dans les zéolithes étudiées dans la référence [62], il a été possible d'utiliser cette coordonnée, car dans ces structures les anneaux sont quasiment plans. Enfin, dans le cas de l'entité 3R qui est plane par nature, le problème ne se pose pas et les deux définitions livrent le même résultat (Fig. 4.11). Dans la suite de cette étude, nous avons utilisé les coordonnées de type R_1 pour caractériser les mouvements de respiration afin d'éviter l'erreur qui serait introduite pour les anneaux fortement pliés qui représentent un pourcentage significatif du total ainsi que le montre la figure 4.12.

Ayant identifié les densités d'états vibrationnels des mouvements discutés dans la littérature, il faut les identifier dans les spectres globaux du DEV, mais surtout dans les spectres Raman où ils sont susceptibles d'être mesurés.

Les spectres de puissance de la coordonnée R_1 des anneaux 3R et 4R des échantillons S_3 et S_4 sont présentés sur la figure 4.13. Les deux pics calculés à 508 pour 4R et 649 cm^{-1} pour 3R dans le cas de l'échantillon S_4 corresspondent aux pics D_1 et D_2 observés dans les spectres Raman des

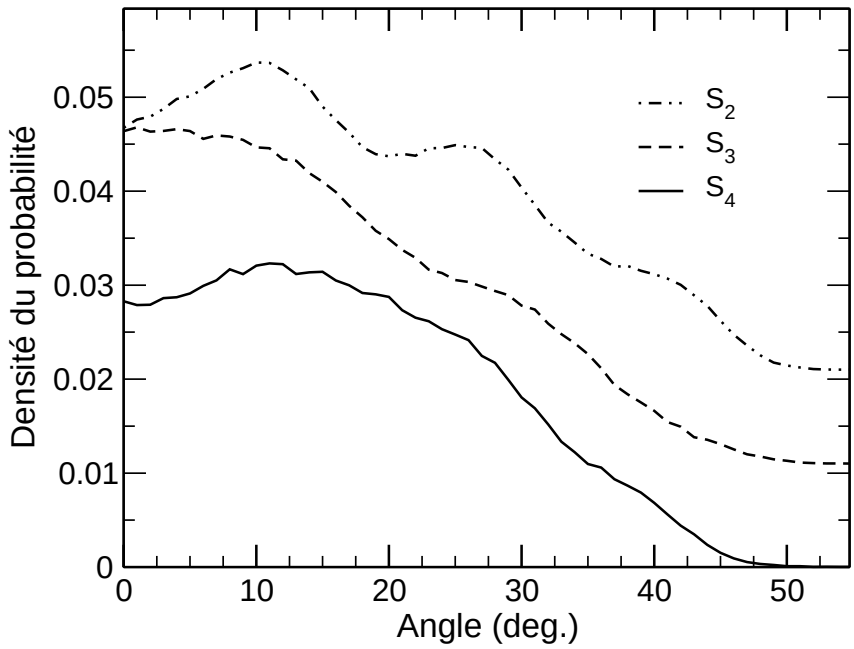


Fig. 4.12 – Distribution des angles dièdres des anneaux 4R. Pour améliorer la lisibilité, les coubres des verres à fortes densités ont été translatées vers haut de la figure.

verres de silice. Ces spectres appelent deux observations. D'une part, on remarque que la densité d'état des anneaux 4R est assez régulière alors que celle des anneaux 3R est plus structurée et beaucoup plus large. D'autre part, il semble y avoir un effet sensible de la densité qui entraine un élargissement des bandes avec l'augmentation de la densité et par suite une apparition de signaux issus des anneaux 3R dans le domaine au-dessous de 550 cm^{-1}. Par conséquent, il est nécessaire de préciser les attributions proposées expérimentalement par un calcul des spectres Raman.

Le spectre Raman réduit est présenté sur la figure 4.14. Il contient des signaux dans tout le domaine intéressant. L'analyse peut être affinée en multipliant le spectre Raman de la figure 4.14 par les spectres de densité d'état des anneaux 3R et 4R (Fig. 4.13). Ceci permet d'identifier dans le spectre Raman la participation de la respiration de chaque type d'anneau au spectre Raman. Ce résultat met en question l'attribution des deux bandes D_1 et D_2 dans la littérature. En effet, d'une part le spectre Raman de la coordonnée de respiration R_1 des anneaux 3R est large et a deux maxima importants, d'autre part les deux types d'anneaux apparaissent ensemble avec maximum vers 500 cm^{-1}. Ceci montre que la connaissance de la DEV n'est pas suffisante pour identifier la présence des bandes D_1 et D_2 dans le spectre Raman à la présence de cycle 3R et/ou

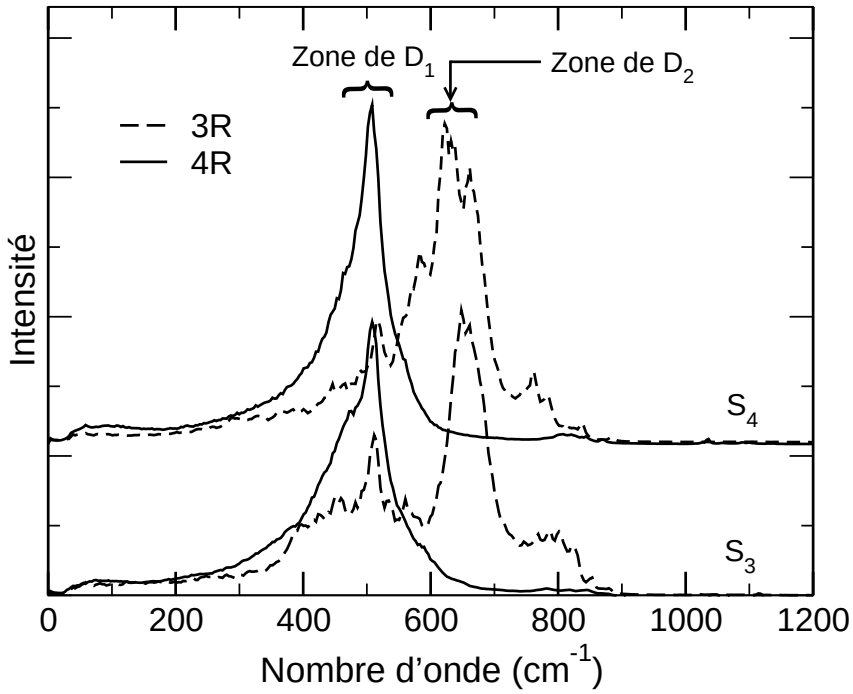


Fig. 4.13 – Spectre de puissance des anneaux.

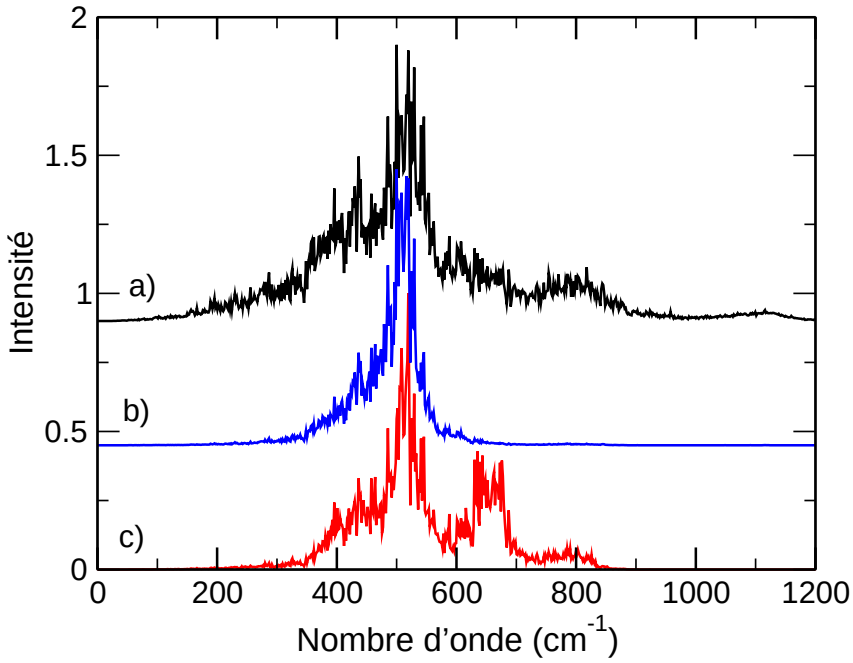


Fig. 4.14 – a) Spectre Raman réduit en polarisation VV, b) Intensité Raman due à la coordonnée S_1 des anneaux 4R et c) Intensité Raman due à la coordonnée S_1 de 3R. Résultats pour l'échantillon S_3.

4R. En effet, la coordonnée de respiration des cycles 3R et 4R ne peut pas être une coordonnée de symétrie exacte du modèle car les anneaux 3R et 4R sont définis en supposant le repos des

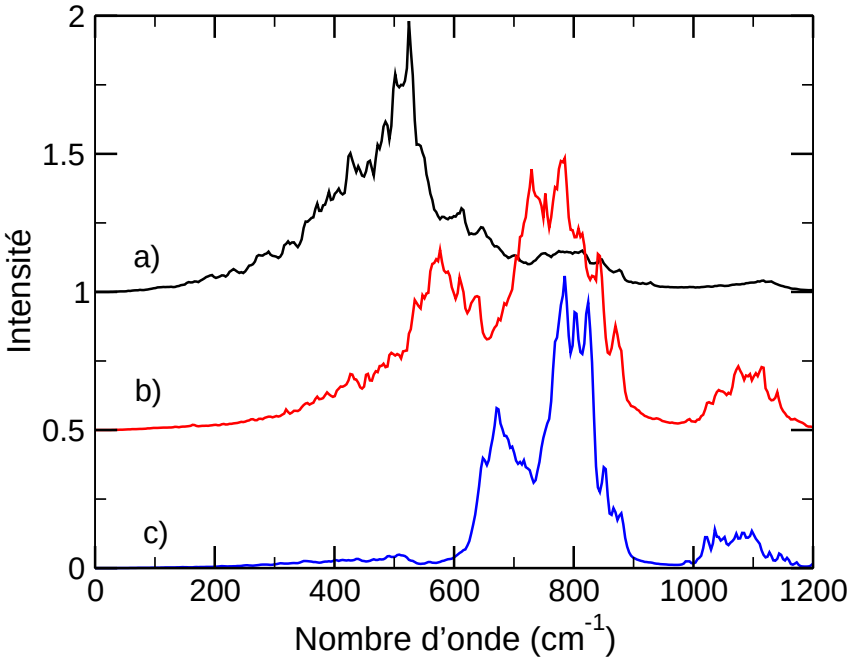


Fig. 4.15 – a) Spectre Raman réduit en polarisation VV, b) spectre Raman réduit VV dû aux liaisons Si-O localisées dans les anneaux 4R et c) spectre Raman réduit VV dû aux liaisons Si-O localisées dans les anneaux 3R. Résultats pour l'échantillon S_3 obtenu à partir d'un seul calcul.

atomes de silicium en joignant les atomes d'oxygène directement. Les coordonnées utilisées sont les distances non liantes O.....O et les angles O-O-O. Une analyse plus précise nécessite la prise en compte des liaisons Si-O et l'analyse du spectre Raman lui-même. Cette analyse est fait dans la figure 4.15 qui présente outre le spectre Raman en polarisation VV, les participations à ce spectre des liaisons Si-O localisées dans les anneaux qui sont obtenues en calculant avec le modèle de polarisation de liaison la part d'intensité Raman générée par chaque jeu de liaison Si-O. On observe tout d'abord la tendance attendue d'un déplacement du spectre vers les faibles nombres d'onde avec l'augmentation de la taille de l'anneau. Et donc la partie du spectre total obtenue au-dessous de 500 cm^{-1} peut être attribuée d'une part aux cycles de taille supérieure à quatre cotés, aux liaisons non impliquées dans des cycles et enfin à des intensités dues à des paramètre non pris en compte tels que la variation de la polarisabilité de liaison avec la variation des angles adjacents. En ce qui concerne la bande expérimentale vers 500 cm^{-1} (D_1, attribuée aux anneaux 4R) on constate qu'elle ne correspond à une bande particulière ni des anneaux 4R, ni des anneaux 3R. Les deux spectres partiels présentent une intensité significative à ce nombre d'onde mais ils la présentent ensemble et n'expliquent pas l'intensité totale. Par conséquent, il semble difficile d'attribuer la bande D_1 exclusivement aux anneaux 4R. Par contre, la bande D_2

vers 600 cm^{-1} peut correspondre à un pic calculé pour les anneaux 3R qui coïncide avec une fenêtre dans le spectre des anneaux 4R. Cette bande serait susceptible d'être caractéristique des anneaux 3R et d'être utilisée à des fins de caractérisation qualitative et éventuellement quantitative. Ce résultat est renforcé par l'analyse des coordonnées angulaires présentée dans la figure 4.16 qui rassemble les spectres de puissance des coordonnées totalement symétriques des variations des angles Si-O-Si des anneaux 3R et 4R

$$S^{3R} = N_{3R} \sum_{i=1}^{3} \theta^{i}_{si-O-Si}, \tag{4.11}$$

$$S^{3R} = N_{4R} \sum_{i=1}^{4} \theta^{i}_{si-O-Si}, \tag{4.12}$$

où N_{3R} et N_{4R} sont des facteurs de normalisation.

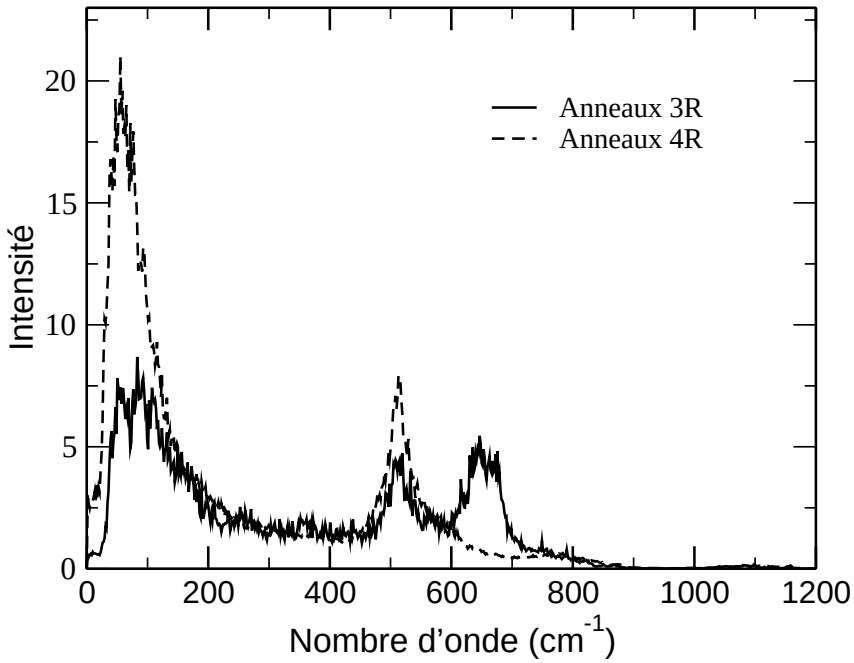


Fig. 4.16 – Spectre de puissance des coordonnées de symétrie des angles Si-O-Si des anneaux 3R er 4R.

On voit que sur ces spectres les deux types d'anneaux vibrent autour de 500 cm^{-1}, ce qui confirme l'ambiguïté d'attribution dans cette zone, alors qu'autour de 600 cm^{-1} seuls les anneaux 3R vibrent ce qui renforce aussi la conclusion obtenue à partie de l'étude des liaisons concernant la bande D_2 et son attribution aux anneaux 3R.

Ce résultat un peu critique sur l'attribution de la bande D_1 et confirmant celle de la bande

D_2 va dans la même sens que ceux obtenues par Lazzari [45] dans des aluminosilicates cristallins et Rahmani *et al* [3] sur la structure de la silice vitreuse par dynamique moléculaire quantique mais avec une boite de simulation contenant seulement 26 tétraèdres SiO_2. Ces deux groupes arrivent à la conclusion que si les bandes D_1 et D_2 sont bien liées à la présence d'anneaux dans l'échantillon, seuls les anneaux 3R sont susceptibles de se découpler suffisamment pour que la bande D_2 correspondante puisse être considérée comme caractéristique de leur présence.

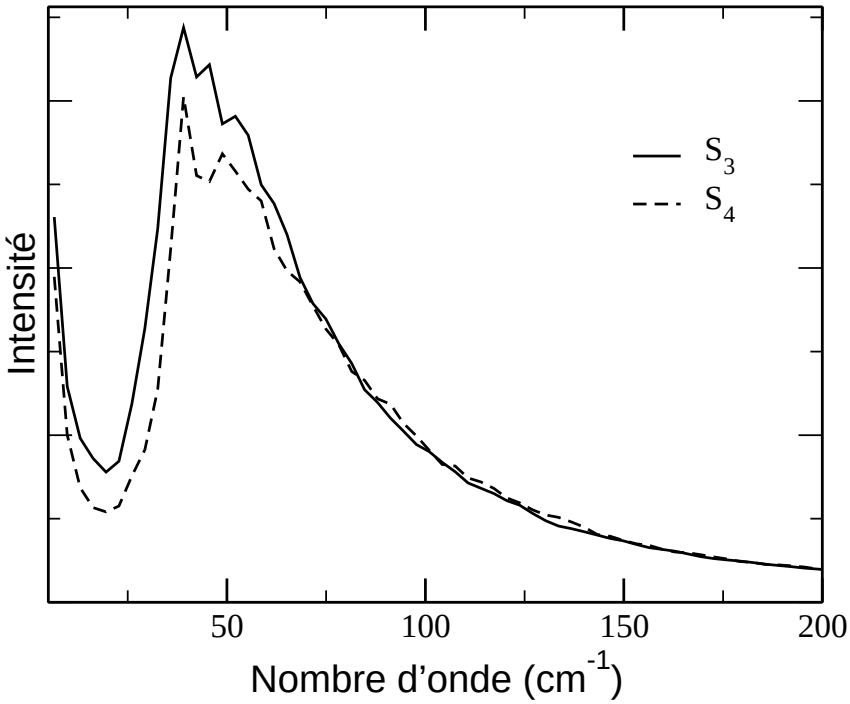


Fig. 4.17 – Spectres des pics de boson des échantillons S_3 et S_4.

Dans le domaine des basses énergies l'analyse des caractéristiques calculées est beaucoup plus difficile. En effet on atteint les limites de la méthode qui ne permet pas de calculer des grandeurs physiques dont la taille est de l'ordre de grandeur da la boite de simulation. Dans le domaine au-dessous de 100 cm^{-1} apparait pour la plupart des verres un pic nommé pic de Bose ou "boson" attribué à des mouvements concertés des tétraèdres [35,63,64] ou plus récemment mis en relation avec des quasi-périodicités apparaisant dans les verres [65]. La dynamique moléculaire ne pourra prendre en compte que des phénomènes périodiques dont la longueur d'onde est inférieure à la taille de la boite de simulation, dans notre cas 27.24 Å. La vélocité des phonons acoustiques transverses variant fortement avec le vecteur d'onde [66] entre 1.10^5 et 4.10^5 cm/s, cela signifie qu'il ne sera pas possible de considérer avec certitude des observations à des nombres d'ondes

inférieurs à 50 cm^{-1}. A notre connaissance seul un groupe de recherche a réalisé une étude avec un nombre d'atomes suffisant (8016 soit 2672 tétraèdres dans une boite de simulation de 48.365 Å de coté) pour accéder de façon fiable à cette zone d'énergie [66]. Ils ont en particulier mis en évidence un manque d'intensité au-dessous d'une fréquence de coupure dont la valeur décroit quand la taille du système croit. Dans nos calcul ainsi que le montre la figure 4.17 un signal apparait clairement autour de 50 cm^{-1} en bon accord avec l'observation du pic de boson par mesure de C_p dans la référence [35]. Ceci nous indique, sous réserve des remarques précédentes sur la taille du modèle, que celui-ci livre des résultats qualitativement raisonnables, ce qui renforce la confiance dans l'ensemble des résultats. Par exemple, sur la figure 4.16 au-dessous de 250 cm^{-1} apparait pour les deux types d'anneaux, un pic dont le maximum est autour de 45 cm^{-1}, pour les anneaux 4R et 70 cm^{-1}, pour les anneaux 3R dont l'origine est liée à des mouvements totalement symétriques des angles Si-O-Si dans les anneaux. Ces modes participent à la densité d'état mise en relation ci-dessous avec le boson et sont susceptibles aussi de contenir des couplages avec des degrés de liberté de rotation des tétraèdres invoqués par Buchenau *et al.* [35] pour expliquer ce boson. Cependant, une analyse plus détailleés de la dynamique dans cette zone d'énergie ne serait pas raisonnable.

4.3 Conclusions.

Ce chapitre nous a permis d'approfondir la connaissance de la dynamique du réseau de la silice vitreuse. Ayant défini un système de taille suffisante pour éviter des artefacts, nous avons défini un protocole de refroidissement qui nous a permis de générer des échantillons modèles (S_1 à S_4) représentatifs des échantillons expérimentaux. L'analyse de leurs caractéristiques macroscopiques (T_g, densité), structurales et dynamiques a validé le choix du potentiel fait précédemment et la qualité des modèles.

L'analyse de la dynamique a permis une attribution complète des spectres de diffusion de neutrons et de spectroscopie IR et Raman par comparaison des spectres calculés (fréquence et intensité) avec les résultats expérimentaux. En particulier, nos résultats confirment la possibilité d'une attribution de la partie haute fréquence du spectre ien terme de symétrie locale en alternative à l'éclatement LO-TO postulé sur la base des spectres de silicates cristallins.

Nos calculs ont fourni une analyse détaillée des bandes caractéristiques D_1 et D_2 et suggèrent

que seule la bande D_2 peut être considérée comme représentative des anneaux 3R. Enfin, nous avons obtenu sur la zone des basses fréquences une image complétant les hypothèses généralement admises, mais que nous considérons comme seulement qualitative car des artefacts dûs aux limitations du modèle sont susceptibles d'apparaitre dans ce domaine.

Bibliographie

[1] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, 1982.

[2] M. Benoit, W. Kob, *Europhys. Lett.* **60**, 269 (2002).

[3] A. Rahmani, M. Benoit, C. Benoit, *Phys. Rev. B* **68**, 184202 (2003).

[4] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, C.A. Angell, *Phys. Rev. E* **54**, 5897 (1996).

[5] A. Baumketner, Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **63**, 0611201 (2001).

[6] K. Kim, R. Yamamoto, *Phys. Rev. E* **61**, 41 (2000).

[7] Y. Zhang, G. Guo, K. Refson, Y. Zhao, *J. Phys. : Condens. Matter***16**, 9127 (2004).

[8] V. Teboul, Eur. *Phys. J. B* **51**, 111 (2006).

[9] C. Campana, M.H. Müser, *High Pressure Research* **24**, 517 (2004).

[10] A. Nakano,, L. Bi, R.K. Kalia, P. Vashishta, *J. Non-Cryst. Solids* **171**, 157 (1994)

[11] P. Jund, R. Jullien, *Phys. Rev. B* **59**, 13707 (1999).

[12] R.W.G. Wyckhoff, *Crystal Structures*, 1963.

[13] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).

[14] D. Frenkel, B. Smit in *"Understanding Molecular Simulation", 2nd edition*, pp. 536-540.

[15] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, P.H. Poole, *Phys. Rev. E* **63**, 011202 (2001).

[16] V.A. Shneidman, D.R. Uhlman, *J. Chem. Phys.* **109**, 186 (1998).

[17] S. Sakaguchi, *J. Non-Cryst. Solids* **185**, 268 (1995).

[18] R. Bruning, K. Samwer, *Phys. Rev. B* **46**, 11318 (1994).

[19] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, *Phys. Rev. B* **54**,15808 (1996).

[20] X. Yuan, V. Pulim, L.W. Hobbs, *J. Nuclear Materials* **289**, 71 (2001).

[21] A. Wootton, B. Thomas, P. Harrowell, *J. Chem. Phys.* **115**, 3336 (2001).

[22] B. M. Lee, H.K. Baik, B.S. Seong, S. Munetoh, T. Motooka, *Comput. Mat. Sci.* **37**, 203 (2006).

[23] J. Buchholz, W. Paul, F. Varnik, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **117**, 7364 (2002).

[24] P. Jalali, M. Li, *Phys. Rev. B* **71**, 014206 (2005).

[25] K. Yamahara, K. Okazaki, K. Kawamura, *J. Non-Cryst. Solids.* **291**, 32 (2001).

[26] P. Jund, R. Jullien, *Phil. Mag. A* **79**, 223 (1999).

[27] Résultat non publié cité dans H. Carré, L. Danville, *Verre* **3**, 54 (1997).

[28] S. Susman, K.J. Volin, D.L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, F. K. Kalia, P. Vashista, G. Gwanmesia, Y. Wang, R. C. Liebermann, *Phys. Rev. B* **43**, 1194 (1991).

[29] J. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1993).

[30] G. Malavasi, M.C. Menziani, A. Pedone, U. Segre, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 285 (2006).

[31] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **2**, 164(1969).

[32] D.I. Grimley, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **19**, 49 (1990).

[33] A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 84 (1994).

[34] H.F. Poulsen, J. Neuefeind, H.B. Neumann, *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 63 (1995).

[35] U. Buchenau, M. Prager, N. Nüker, A.J. Dianoux, N. Ahmad, W. A. Phillips, *Phys. Rev. B* **34**, 5665 (1986).

[36] J.M. Carpenter, D. L. Price, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 441 (1985).

[37] O. Pilla, L. Angelani, A. Fontana, J.R. Gonçalves, G. Ruocco, *J. Phys. : Condens. Matters* **15**, S995 (2003).

[38] F.L. Galeener, A. J. Leadbetter, M.W. Stringfellow, *Phys. Rev. B* **27**, 1052 (1983).

[39] K.S. Smirnov, D. Bougeard, P. Tandon, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4516 (2006).

[40] P.N. Sen, M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15**, 4030 (1977).

[41] R.G. Della Valle, E. Venuti, *Chem. Phys.* **179**, 411 (1994).

[42] J. Sarnthein, A. Pasquarello, R. Car, *Science* **275**, 1925 (1997).

[43] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, M.S. Hokmabadi, *J. Chem. Phys.* **92**, 6987 (1990).

[44] B.T. Poe, C. Romano, G. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids* **341**, 162 (2004).

[45] Michele M. Lazzeri, F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 036401 (2003).

[46] P. Umari, X. Gonze, A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027401 (2003).

[47] P. Umari, A. Pasquarello, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 51547 (2003).

[48] P. Umari, A. Pasquarello, *Diamond* **14**, 1255 (2005).

[49] S.W. de Leeuw, H.He, M.F. Thorpe, *Solid State Comm.* **56**, 343 (1985).

[50] R.A. Murray, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **39**, 1230 (1989).

[51] C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, 1255 (1988).

[52] K. Awazu, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Rev.* **94**, 6243 (2003).

[53] K. Awazu, *Pro. SPIE* **4347**, 169 (2001).

[54] W.L. Warren, P.M. Lenahan, C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 151 (1991).

[55] R.A. Barrio, F.L. Galeener, E. Martinez, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1786 (1984).

[56] F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53 (1982).

[57] F.L. Galeener, J.C. Mikkelsen, *Jr., Phys. Rev. B* **23**, 5527 (1981) ; F.L. Galeener, A.E. Geissberger, *Phys. Rev. B* **27**, 6199 (1983).

[58] T. Uchino, Y. Tokuda, T. Yoko, *Phys. Rev. B* **58**, 5322 (1998).

[59] A. Pasquarello, R. Car , *Phys. Rev. Lett* **80**, 5145 (1998) ; P. Umari, A. Pasquarello, *Phys. B* **316**, 572 (2002).

[60] J.C. Phillips, *Phys. Rev. B* **32**, 5350 (1985).

[61] J.C. Phillips, *Phys. Rev. B* **33**, 4443 (1986).

[62] K.S. Smirnov, D. Bougeard, *Catal. Today* **70**, 243 (2001).

[63] T. Nakayama, *Rep. Prog. Phys.***65**, 1195 (2002).

[64] K. Trachenko, M.T. Dove, K.D. Hammonds, M.J. Harris, V. Heine, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3431 (1998).

[65] E. Duval, A. Mermet, R. Le Parc, B. Champagnon, *Phil. Mag. B* **84**, 1433 (2004).

[66] J. Horback, W. Kob, K. Binder, *Eur. Phys. J. B* **19**, 531 (2001).

Chapitre 5

Verres à base de silice dopée par les ions Er^{3+}.

5.1 Introduction.

Les verres à base de silice dopée par des ions de terres rares jouent un rôle important dans le développement d'éléments optiques actifs comme amplificateurs et lasers de petite taille, mais d'une grande efficacité. La structure amorphe du verre agit comme un milieu d'accueil pour le composant actif - les ions dopants, mais les caractéristiques de cette matrice tant macroscopiques (*e.g.* indice de réfraction) que microscopiques (structure au niveau atomique) sont très importantes pour les applications de ces équipements.

Parmi les ions de terres rares, les propriétés physiques des ions erbium permettent des applications dans les lasers dans la région du visible et dans les amplificateurs dans la région de 1530-1600 nm. La figure 5.1 montre les niveaux énergétiques des ions ainsi que les transitions entre les niveaux jouant un rôle important dans les applications des éléments actifs à base de verres dopés par Er^{3+}. Cependant, la solubilité des ions dans la matrice vitreuse n'est pas très grande et l'efficacité de ces éléments est fortement dépendante de l'environnement local des ions (élargissement inhomogène), de la présence d'impurités dans la matrice vitreuse (par exemple des groupements OH) et de la formation d'amas d'ions dans la structure du verre. Ces deux derniers facteurs influencent fortement la durée de vie des états excités et, par conséquent le taux d'amplification des signaux.

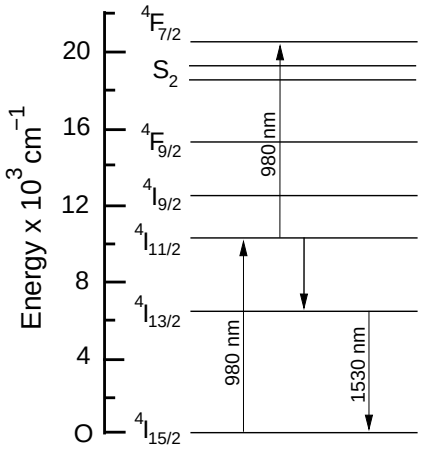


Fig. 5.1 – Schéma des niveaux énergétiques de l'ion Er^{3+} indiquant la luminescence à 1530 nm.

L'environnement des ions Er^{3+} a été étudié expérimentalement dans plusieurs travaux par la méthode d'EXAFS [1–4]. Les résultats de ces études montrent que les ions Er^{3+} dans les verres sont entourés d'environ six atomes d'oxygène. Le nombre des plus proches voisins (CN) et le rayon de la première sphère de coordination ($R_{\text{Er-O}}$) dépendent de la composition chimique des verres et de la voie utilisée pour leur fabrication. Ainsi, dans un verre à base de silice obtenu par fusion, les Er^{3+} sont hexacoordinés avec $R_{\text{Er-O}} = 2.28$ Å, tandis que CN=5.5 et $R_{\text{Er-O}} = 2.25$ Å pour un verre dopé par implantation (bombardement) des ions [1].

Peters et Houde-Walter ont étudié la structure locale autour des ions Er^{3+} dans des verres multicomposants [2]. Cette étude montre que $R_{\text{Er-O}} = 2.25$ Å varie très peu dans des verres différents (de 2.21 à 2.25 Å), tandis que le CN passe de 6.3 dans un verre à base d'aluminosilicate à 10.0 dans un verre fluorure. Les deuxièmes et troisièmes voisins ont été respectivement trouvés aux distances 3.52-3.68 et 3.78-3.82 Å. Pour les verres silicates avec une concentration molaire 1-2.5 % d'Er^{3+} les données EXAFS n'indiquent pas la formation d'amas d'ions.

Pour les verres de silice obtenus par traitement à haute température de xérogels de SiO_2 la distance Er-O est un peu plus longue et est égale à 2.32-2.40 Å avec CN=6-7 atomes d'oxygène dans la première sphère de coordination [3]. Trois à quatre deuxièmes voisins des ions Er^{3+} se trouvent à la distance de 3.14 Å et l'analyse des données EXAFS n'a pas permis de révéler des amas d'ions pour la concentration d'Er^{3+} étudiée (2000 ppm).

L'étude de l'environnement des ions dans des couches minces vitreuses SiO_2-TiO_2-Al_2O_3 obtenues par voie sol-gel a fourni une distance Er-O de 2.25 à 2.29 Å avec six à sept atomes d'oxygène comme premiers voisins des ions [4]. Les deuxièmes voisins ont été trouvés aux distances 3.59-3.65 Å sous forme de tétraèdres TO_4 (T=Si, Al, Ti) partagant un angle avec l'oxygène dans la liaison Er-O. En accord avec le travail de Rocca *et al.* [3], les auteurs [4] n'ont pas trouvé dans les spectres EXAFS de signaux dus à des corrélations Er-Er. Ils ont donc suggéré que l'influence de la concentration des ions Er^{3+} sur la durée de vie de l'état $^4I_{13/2}$ (Figure 5.1) des ions est due aux interactions à des distances plus longues que 5 Å.

Les travaux cités ci-dessus ont également traité la question de l'influence des ions co-dopants sur l'environnement des ions de terre rare. Ainsi, l'analyse de la relation entre le rayon de la deuxième sphère de coordination des ions Er^{3+} et la concentration des ions Al^{3+} a montré la formation préférentielle de ponts Er-O-Al [3, 4]. Les auteurs utilisent cette observation pour expliquer l'amélioration des propriétés optiques de verres co-dopés par l'aluminium.

La méthode de la dynamique moléculaire est un outil de modélisation moléculaire qui est parfaitement adapté aux études de la structure de systèmes complexes au niveau atomique. L'environnement des ions de terres rares dans les verres à base de silice ou multicomposés a été étudié dans beaucoup de travaux [6–24] et une revue de ces travaux est parue récemment [25]. Notamment, la structure locale de la matrice de verre autour des ions Er^{3+} a été calculée par plusieurs groupes [9, 10, 12–14, 18–20, 22, 24].

Peres *et al.* [9,10] ont trouvé que les ions d'erbium ont un CN=6.31 et un $R_{\text{Er-O}} = 2.40$ Å dans un verre SiO_2-PbO dopé par 0.8 % d'ions Er^{3+}. Le groupe de Monteil a étudié l'environnement des ions dans les verres SiO_2-TiO_2 et a trouvé que la première sphère de coordination de l'erbium est composée d'environ cinq atomes d'oxygène situés à une distance de 2.20 Å [12, 14, 19]. Le CN et le rayon de la sphère dépend peu de la concentration en Er^{3+} dans les système étudiés contenants 0.7-1.5% d'ions dopants. L'étude de Du et Cormack a montré que la distance Er-O augmente de 2.17 à 2.21 Å avec l'accroissement de la concentration d'erbium de 1 à 5 % molaire dans la silice vitreuse [18]. Pour des verres sodosilicates dopés par l'erbium, ces auteurs ont trouvé l'augmentation de $R_{\text{Er-O}}$ de 2.19 à 2.25 Å et du CN de 4.9 à 5.9 avec l'augmentation de la concentration de Na_2O dans le système. La différence entre ces résultats est due au fait que des systèmes différents ont été étudiés dans ces travaux. Ainsi, Peres *et al.* [9,10] ont montré que les

ions d'erbium se trouvent dans le sous-réseau formé par l'oxyde de plomb, tandis que dans le cas de titanosilicates, il n'y a pas de ségrégation des phases SiO_2 et TiO_2, et les ions erbium n'ont pas leur environnement chimique préférentiel [12, 14, 19]. Les résultats des modélisations sont en accord général avec les données EXAFS qui montrent la dépendance entre les caractéristiques de la première sphère de coordination des ions erbium et la composition chimique des verres.

Bien évidemment, plusieurs travaux de modélisation ont abordé la question de la formation des agrégats d'ions de terres rares dans la matrice silicate. Park *et al.* [15–17] ont étudié les verres sodosilicates dopés par les ions La^{3+}. Ils ont trouvé que les ions La^{3+} tendent à former des agrégats[1] déjà à des concentrations faibles. Les résultats des simulations montrent que la formation des agrégats est gouvernée par la relaxation structurale de la matrice en expulsant les cations Si^{4+} de la ligne La – La formant ainsi des ponts La-O-La. Ces résultats sont en bon accord avec ceux du groupe de Monteil concernant les titanosilicates dopés par Er^{3+} [12, 14, 19, 21]. Ces auteurs ont trouvé que déjà pour la concentration atomique de 0.8 % plus de 55 % des ions d'erbium forment soit des dimères, soit des agrégats de tailles plus grandes [12]. En accord avec les donnés expérimentales [3, 4], Monteil *et al.* ont trouvé que dans une structure de verre aluminosilicate les ions Eu^{3+} se trouvent dans les régions riches en aluminium. Les données de Du et Cormack [18, 22] montrent que la formation des agrégats d'ions Er^{3+} est plus probable dans la silice vitreuse que dans les verres sodosilicates.

Une autre question étudiée dans certains de ces travaux est l'influence de l'environnement local des ions sur leurs propriétés optiques [7, 8, 11, 12, 14, 19, 21, 26, 27]. L'étude de cette influence se fait en calculant le champ électrostatique cristallin agissant sur chaque ion de terre rare selon sa position dans la matrice du verre. Ces calculs indiquent l'existence d'un champ cristallin moins fort pour les verres plus denses et pour les ions avec le CN plus élevé [8, 12, 19]. De plus, les champs cristallins obtenus pour chaque cation peuvent être par la suite utilisés pour calculer le spectre des ions dans des environnements spécifiques et le comparer avec le spectre expérimental correspondant [7, 11, 26, 27]. Ainsi, le calcul de spectres d'émission des ions Eu^{3+} dans les verres germanosilicates a permis de distinguer l'environnement différent des ions dans la matrice vitreuse [27].

[1] Un agrégat est défini comme une sous-structure contenant une ou plusieurs entité Er-O-Er.

Ce chapitre présente une étude succincte des modèles de verres de silice dopés par les ions Er^{3+}. Comme dans plupart des travaux cité ci-dessus, l'accent dans cette étude a été mis sur la caractérisation structurale de verres. Cependant, certaines caractéristiques liées à la dynamique du système seront également discutées. La partie suivante du chapitre discute les modèles d'interaction et de structure utilisés dans les calculs ainsi que le protocole de simulation de dynamique moléculaire. La discussion des résultats obtenus lors de ces modélisations sera ensuite suivie par les conclusions et perspectives.

5.2 Modèles et protocole de simulation.

5.2.1 Modèle de potentiel effectif.

Pour les modélisations de verres à base de silice dopée par les ions Er^{3+}, nous avons choisi d'utiliser le potentiel BKS. Ce choix a été basé sur trois critères :

1. Pour obtenir le modèle d'un verre dopé il faut utiliser la même procédure que dans le cas d'une structure de silice pure. Entre les deux modèles de potentiels seul le potentiel BKS nous permet de simuler la rupture et la formation de liaisons.
2. Nous ne disposons pas des paramètres du champ de force GVFF pour l'oxyde Er_2O_3. De plus, les travaux antérieurs ont montré que le dopage d'une structure de silice amorphe par des cations étrangers crèe dans la structure des défauts, par exemple des oxygènes non-pontants ("non-bridging oxygens" – NBO). Les paramètres de champ de force GVFF pour de tels défauts sont peu connus.
3. Comme on verra ci-dessous, les potentiels Er-O existant dans la littérature ont une forme basée sur un modèle d'interaction de type ionique, qui est compatible avec le potentiel BKS.

L'analyse de la littérature montre que trois potentiels Er-O ont été utilisés dans les études citées précédemment. Garofalini *et al.* encouragés par leurs travaux sur la structure d'aluminosilicates amorphes, ont développé un potentiel Er-O basé sur le modèle Born-Mayer-Huggins [9]. La forme fonctionnelle du potentiel $U(r_{ij})$ est

$$U(r_{ij}) = A_{ij}\,\exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}\,\mathrm{erfc}(\alpha_{,} r_{ij}), \tag{5.1}$$

où A, ρ et α sont des paramètres et Z signifie la charge formelle des ions du système. Ce potentiel a par la suite été utilisé dans nombreuses études concernant la structure de verres complexes (SiO_2-PbO, SiO_2-TiO_2) à base de silice dopés par les ions erbium [9, 10, 12, 14, 19, 21].

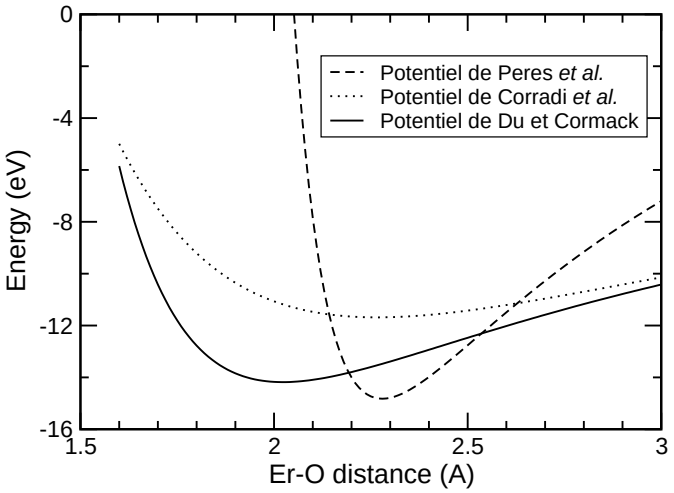


Fig. 5.2 – Energie d'interaction des ions $Er^{\delta+}$ et $O^{\delta-}$ représentée par les potentiels de Peres et al [9], Corradi et al [20] et Du et Cormack [22].

Les deux autres potentiels ont été développées dans les travaux du groupe de Cormack *et al.* concernant la structure de verres de silice dopés par les ions Er^{3+} et Nd^{3+} [20, 22, 23]. Ils ont la forme d'un potentiel Born-Mayer présentée par l'équation (3.1) (page 34). La figure 5.2 représente l'énergie d'interaction entre les ions Er et O calculée avec les trois potentiels issus de la littérature. La comparaison des potentiels montre une différence importante dans leur allure générale ainsi que dans la position du minimum de la fonction. Compte tenu du fait que les structures modèles de verres dopés (*vide infra*) ont été obtenus en utilisant le potentiel BKS, nous avons choisi le potentiel le plus récent proposé par Du et Cormack [22]. La forme fonctionnelle de ce potentiel ainsi que la charge partielle de l'atome d'oxygène sont celles du potentiel BKS ce qui permet d'incorporer le potentiel Er-O dans le modèle BKS de façon cohérente. Les paramètres du potentiel Er-O sont présentés dans le tableau 5.1.

Tab. 5.1 – Paramètres de potentiel Er-O [22]. La forme du potentiel est donnée par l'équation (3.1).

q(Er)	A, eV	B, Å^{-1}	C, eVÅ^6
+1.8	58934.851	5.11567	47.651

Les résultats de l'étude comparative des quatres modèles potentiels présentées dans le chapitre 3 permettent de supposer que la structure de verres dopés sera mieux reproduite par le modèle BKS que leur dynamique vibrationnelle. Par conséquent, lors de la discussion sur les spectres de verres dopés, l'accent sera mis plutôt sur les tendances que sur les positions exactes des bandes, en espérant que l'influence du dopage sur l'allure générale des spectres est correctement reproduite par ce potentiel.

5.2.2 Modèle structural.

Comme dans l'étude précédente le modèle de la silice amorphe a été construit à partir de 512 unités SiO_2 – 1536 atomes, l'étude des verres siliciques dopés par les ions Er^{3+} a été effectuée pour deux concentrations d'ions dopants : 1 % molaire et 5 % molaire. Les nombres d'atome de chaque type dans les structures modèles sont donnés dans le tableau 5.2. Ces concentrations correspondent à celles dans un rapport préliminaire sur la silice pure dopée à l'erbium [22].

Tab. 5.2 – Nombre d'atomes de chaque type et nombre total d'atomes, longueur des cotés de la boîte de simulation (L) et la densité (ρ) dans les structures modèles de verres Er : SiO_2.

	Composition (% mol.)		Nombre d'atomes				L (Å)	ρ (g/cm^3)
	SiO_2	Er_2O_3	Si	O	Er	Total		
Er0	100	0	512	1024	0	1536	27.2349	2.53
Er1	99	1	512	1039	10	1551	27.3723	2.65
Er5	95	5	512	1102	52	1666	27.7853	3.15

Les positions initiales des atomes de la matrice silicique ont été prises comme celles du réseau cristallin de la cristobalite β tandis que les atomes d'erbium et d'oxygène de Er_2O_3 ont été distribués de façon aléatoire dans les sites interstitiels du réseau. Le même protocole de simulation que pour l'échantillon S_3 a été ensuite utilisé pour obtenir les structures modèles de verres. Après relaxation des structure à la température de 300 K, les simulations ont été poursuivies dans l'ensemble NVE durant 50 ps (50 000 pas). Les positions et les vitesses des atomes ont été sauvegardées chaque dixième pas (10 fs).

5.3 Résultats et discussion.

5.3.1 Structure de la matrice silicique.

L'analyse des fonctions de distribution radiale pour les atomes de la matrice silicique du verre montre que la position du premier pic ne varie pas en passant de la silice amorphe aux silices dopées par les ions Er^{3+}. Des variations ont lieu pour la forme des pics aux plus longues distances, mais compte tenu de la complexité des systèmes amorphes, aucune information structurale ne peut être déduite de ces changements. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les fonctions de distribution des angles Si-O-Si et O-Si-O qui ne manifestent pas de variations importantes avec l'introduction d'ions dopants. Ces résultats suggèrent que l'environnement local des atomes Si et O de la matrice reste intact.

Cependant, une analyse plus fine révèle des changements induits par le dopage dans l'environnement local des atomes des systèmes. Le tableau 5.3 présente la répartition statistique des espèces Q_n dans les verres étudiés. Une espèce Q_n est définie comme un atome de silicium ayant n atomes d'oxygène pontant vers autre atome du silicium dans sa première sphère de coordination. Le nombre d'espèces de chaque type a été calculé en utilisant une distance Si-O égale à 1.8 Å correspondant à la longueur maximale d'une liaison Si-O. Le tableau montre que quasiment tous les oxygènes du verre non-dopé sont dans des ponts Si-O-Si. Le dopage à faible concentration induit la formation des espèces Q_3 suivie par l'apparition de Q_2 et même Q_1 avec l'augmentation du taux de dopage. Ainsi, ces résultats indiquent que le dopage de la silice par les ions Er^{3+} fracture la structure de la matrice silicique en y induisant des défauts sous la forme d'oxygènes non-pontants (NBO) entre deux siliciums.

Pour un verre de silice dopé par 1 % molaire d'erbium Du et Cormack [22] ont calculé 6.6 % de l'espèce Q_3, valeur qui est en bon accord avec les chiffres du tableau 5.3. Corradi *et al.* [20] ont trouvé que le dopage d'un verre aluminisilicate par les ions Er^{3+} produit la formation des espèces Q_3 et Q_2. Pour la concentration d'ions Er^{3+} de 4.95 % molaire environ 30 % des atomes de silicium appartienment à Q_3, ce qui est semblable aux 21.4 % obtenus dans notre étude.

Tab. 5.3 – Répartition statistique (en %) des espèces Q_n dans les modèles de verre à base de silice.

Modèle	Q_n				
	n= 1	2	3	4	5
Er0	0.000	0.000	1.237	98.509	0.253
Er1	0.000	0.000	5.729	94.060	0.210
Er5	0.461	2.555	21.373	75.302	0.309

5.3.2 L'environnement des ion Er^{3+}.

La figure 5.3 présente les fonctions de distribution radiale calculées pour les ions Er^{3+}. L'analyse de cette figure montre que la fonction Er-O est très peu dépendante du taux de dopage. La position du premier pic de la fonction se déplace de 2.19 à 2.21 Å avec l'augmentation de la concentration des ions Er^{3+} tandis que la forme des pics aux distances plus lointaines devient plus diffuse. Le nombre de coordination des ions est égal à 5.96 dans les deux modèles étudiés. Il est supérieur à celui (CN=4.88) obtenu par Du et Cormack [22] pour leur modèle de la silice dopée par 1% molaire d'Er^{3+}. Cette différence est vraisemblablement due à la densité plus importante (tableau 5.2) du verre modèle utilisé dans ce travail en comparaison avec la densité $\rho = 2.326$ g/cm^3 du modèle de la référence [22]. Les données EXAFS indiquent un CN moyen de 6 pour les ions Er^{3+} dans les verres à base de silice avec une distance Er-O de 2.25-2.28 Å [1, 2]. Dans l'oxyde d'erbium massique la distance Er-O est à égale 2.26 ± 0.01 Å et CN= 6 ± 0.7 [33]. Les expériences EXAFS montrent que la distance Er-O et le CN augmentent avec l'augmentation de taille de nanoparticules de Si dopées par Er^{3+} [33].

Tab. 5.4 – Répartition statistique (en %) du nombre d'atomes d'oxygène dans la première sphère de coordination des ions Er^{3+} (CN(Er)) et du nombre d'ions Er^{3+} dans la première sphère de coordination d'oxygènes (CN(O)). Le rayon de la première sphère de coordination est égal à 3.0 Å.

Modèle	CN(Er)					CN(O)			
	4	5	6	7	8	0	1	2	3
Er1	0.004	31.106	48.974	12.946	6.970	94.742	4.781	0.476	0.000
Er5	1.381	23.610	53.724	19.919	1.320	78.619	15.293	5.511	0.487

Les distributions de nombre de coordination de l'erbium en oxygène et de l'oxygène en erbium sont données dans le tableau 5.4. L'augmentation du taux de dopage entraine une augmentation

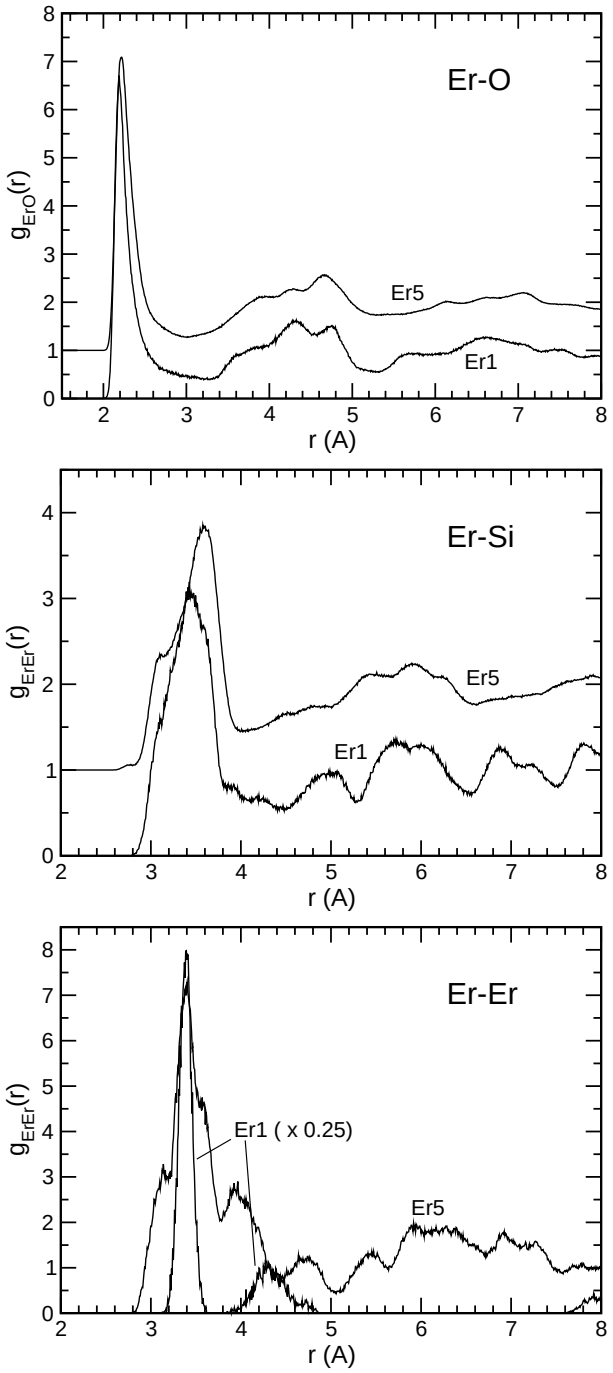


Fig. 5.3 – Fonctions de distribution radiale des ions Er^{3+} dans les verres modèls.

des ions Er^{3+} avec six et sept atomes d'oxygène dans la première sphère de coordination produisant ainsi une distribution plus homogène du CN. L'existence d'atomes d'oxygène ayant deux ions Er^{3+} comme voisins indique la formation de ponts Er-O-Er et, par conséquent, la formation d'amas d'ions dans la structure de la matrice silicique. Le tableau 5.4 montre que dans le verre

dopé par 5% molaire d'erbium un quart des oxygènes ayant des ions erbium comme voisins sont les oxygènes dans les ponts Er-O-Er.

Une analyse simple montre que le pourcentage d'oxygènes dans les ponts Er-O-Er approche 20% dans le cas d'une chaine linéaire infinie d'ions avec le CN=6, mais que si les ions sont liés par deux ponts Er-O-Er, la proportion s'accroit jusqu'à 40 %. Par conséquent, le nombre important d'oxygènes dans les ponts Er-O-Er obtenu pour le verre Er5 indique soit la formation d'agrégats tridimensionnels d'ions erbium soit la formation de doubles ponts entre les ions erbium (ou les deux). La formation de telles structures a été observé dans les études de verres titanosilicates dopés par Er^{3+} [12, 19].

Les fonctions de distribution radiale entre les ions Er^{3+} et leurs deuxièmes voisins – Si ou Er – sont présentés sur la figure 5.3. Le maximum du premier pic se trouve à une distance 3.4-3.6 Å et l'augmentation du taux de dopage est corrélé avec le changement de la forme du pic qui indique l'existence d'une hétérogènéité de l'environnement des ions Er^{3+}. Le nombre d'atomes de silicium (calculé en utilisant le rayon de coupure 4.0 Å) est égal à 7.28 et 6.35 pour les verres Er1 et Er5. Les données EXAFS de Peters et Houde-Walter [2] ont indiqué un rayon de 3.52 Å pour la deuxième sphère de coordination des ions Er^{3+} dans les verres silicates. Pour les verres obtenus par densification de xérogels, Rocca *et al.* [3] ont trouvé trois à quatre atomes Si ou Al à une distance de 3.14 Å dans des xérogels traités à haute température. Dans leur étude de couches de silice dopées par Er^{3+} d'Acapito *et al.* [34] ont montré la présence de 5.4 ± 0.6 atomes Si à une distance de 3.55-3.60 Å de l'erbium. Les résultats de l'étude présentée dans ce mémoire sont donc en bon accord avec ces données expérimentales.

La fonction de distribution radiale Er-Er présentée sur la figure 5.3 montre que l'augmentation de la concentration des ions dopants conduit à la formation d'agrégats d'ions erbium caractérisés par des distances Er-Er différentes. En utilisant la distance 3.75 Å (premier minimum de la $g_{ErEr}(r)$ pour le verre Er1) comme rayon de coupure, le nombre d'ions erbium dans la deuxième sphère de coordination est égal respectivement à 0.4 et à 1.16 pour les modèles Er1 et Er5. Néanmoins, une analyse fine des fonctions $g(r)$ Er-Si et Er-Er est empêchée par le recouvrement des pics dus aux deuxième et troisième sphères de coordination. Les données expérimentales indiquent un rayon de 3.79 Å pour la troisième sphère de coordination des ions erbium dans les verres silicates.

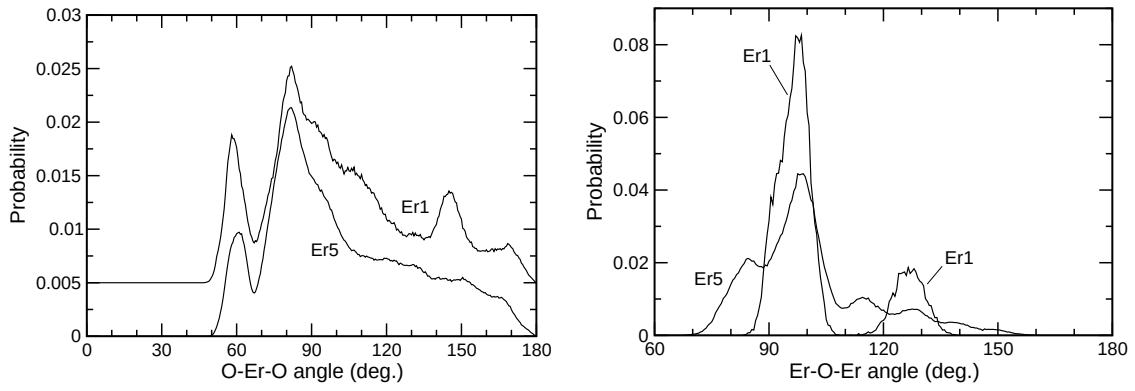


Fig. 5.4 – Fonctions de distribution des angles entre les liaisons Er-O dans les verres modèle.

Les fonctions de distributions des angles entre les liaisons Er-O sont présentées sur la figure 5.4. Elles montrent une diversité importante des angles O-Er-O et Er-O-Er. Compte tenu du CN=5.96 pour les ions Er^{3+} dans les verres modèle, on aurait pu espérer avoir dans la fonction O-Er-O deux pics à 90° et 180° si la structure du compexe ErO_6 avait correspondu à un octaèdre. Cependant, les coordinences différentes des ions Er^{3+} entraine des valeurs différentes des angles bien que le maximum de la distribution angulaire se trouve à proximité de 90°. La forme complexe de la fonction pour l'angle Er-O-Er indique aussi une multitude de connexions existant entre les ions dans les amas.

Amas des ions erbium. Bien que les résultats des expériences EXAFS n'aient pas indiqué la formation d'amas d'ions Er^{3+} dans les verres [1–4], l'existence de tels amas a été postulée sur la base de données expérimentales spectroscopiques tant pour les verres dopés par l'erbium [28, 29] que pour les verres avec les ions de l'ytterbium [30, 31] et du cérium [32]. Les résultats présentés ci-dessus indiquent la formation d'amas d'ions, notamment dans le verre modèle avec la concentration la plus élevée des ions dopants. L'existence d'agrégats des ions Er^{3+} a été observée dans plusieurs travaux de modélisation cités auparavant [12, 14–19, 21, 22].

Dans l'étude présentée dans ce mémoire, un amas d'ions Er^{3+} a été défini comme l'ensemble des ions erbium dans lequel deux ions partagent au minimum un atome d'oxygène (cette définition est compatible avec celle d'un anneau). Les résultats de simulation des verres Er1 et Er5 montrent déjà la formation d'agrégats dans le système avec un faible taux de dopage. Ainsi, seulement 41 % des ions Er^{3+} reste sous la forme d'ions isolés. Pour ce système, qui contient 10

ions erbium, les amas sont présents exclusivement sous forme de dimères (figure 5.5). Ce résultat est en accord avec les données des simulations de Du et Cormack [22] effectuées pour un verre de silice ayant la même concentration d'ions dopants. En utilisant les simulations DM, mais un autre modèle de potentiel, Chaussedent *et al.* [12] ont trouvé que plus que 55 % des ions erbium forment des amas dans un verre titanosilicate dopé par 0.8 % atomique des ions Er^{3+}.

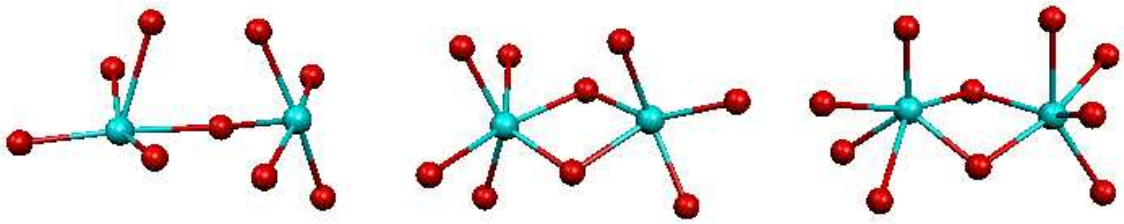


Fig. 5.5 – Trois dimères des ions Er^{3+} dans le modèle Er1.

L'augmentation de la concentration des ions entraine une diminution du nombre d'ions isolés et une augmentation de la taille maximale des amas. Le verre Er5 contient seulement 15.4 % d'ions Er^{3+} sans un autre ion erbium comme deuxième voisin et un amas contenant 23 ions a été trouvé dans le système. Cependant, les calculs montrent que la durée de vie de ces grands agrégats est assez courte, tandis que des amas de tailles plus petites vivent plus longtemps. Ainsi, un agrégat $(Er^{3+})_5$ a été observé pendant toute la durée de la simulation (figure 5.6). La formation de gros amas d'ions indique une ségrégation des phases SiO_2 et Er_2O_3 qui peut se produire dans des verres avec une forte concentration d'ions erbium.

Une définition alternative d'un amas est de le définir comme l'ensemble des particules séparées par une distance plus courte que la position du premier minimum dans la fonction radiale de distribution. Pour la fonction Er-Er ce rayon de coupure correspond à la distance 3.75 Å. Néanmoins, les conclusions données ci-dessus ne changent pas avec le changement de définition. Le verre Er5 est caractérisé par la présence de grands agrégats d'ions Er^{3+} dans sa structure.

La visualisation de la structure des agrégats permet de mieux comprendre les particularités présentes dans les fonctions de distributions radiales et les fonctions de distributions d'angles entre les liaisons. On note, en particulier, que plusieurs ions Er^{3+} ont deux atomes d'oxygène en commun ce qui explique le pourcentage important d'oxygènes avec deux erbiums comme proches

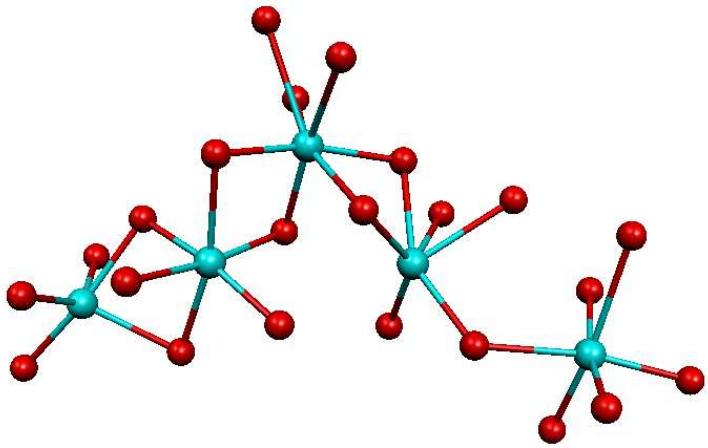


Fig. 5.6 – Amas de cinq ions d'Er^{3+} dans le modèle Er5.

voisins (tableau 5.4).

Sur des durées plus longues, il est aussi intéressant d'analyser l'évolution de la structure. Pour ce faire l'amplitude quadratique moyenne des atomes de silicium et erbium a été calculée pour les deux échantillons Er1 et Er5 à 300 K en utilisant la formule (2.58) du chapitre 2. Les deux échantillons donnent le même résultat qui est que cette amplitude reste constante sur toute la durée du calcul avec une valeur de 0.032 $Å^2$ pour les atomes de silicium et 0.048 $Å^2$ pour ceux d'erbium. Ce résultat indique donc que le comportement des atomes est identique dans les deux échantillons à 300 K. Mais la constance de ces grandeurs en fonction du temps indique surtout que les atomes d'erbium ne diffusent pas. La valeur plus élevée obtenue pour l'erbium est en accord avec les fréquences de vibration basses de ces ions qui seront discutées dans la suite de ce chapitre.

5.3.3 Sous-structures dans les structures de verres.

Le tableau 5.5 donne la répartition statistique des anneaux de petites tailles (2R, 3R et 4R) dans les verres étudiés. L'analyse du tableau montre une augmentation importante du nombre d'anneaux dans les verres avec l'augmentation du taux de dopage. Cette augmentation résulte principalement de la formation d'anneaux 2R de deux ions erbium (figures 5.5 et 5.6), ainsi que de la formation d'anneaux 3R et 4R de composition mixte incluant des ions erbium et du silicium. Par contre, la formation d'anneaux contenant trois ou quatre ions erbium est très peu probable. On constate par ailleurs que le nombre d'anneaux purement siliciques 4R évolue très

peu avec le dopage du verre par les ions Er^{3+}. Par conséquent, il est difficile, surtout si on prend en compte l'erreur sur le nombre d'anneaux, de conclure sur un éventuel le changement du nombre d'anneaux purement silicique avec le taux de dopage.

Tab. 5.5 – Répartition statistique des anneaux de petite taille dans les verres modèles étudiés. Les chiffres correspondent aux anneaux stables qui existaient durant toute la trajectoire de simulation (50 ps).

Modèle	2R				3R				4R			
	Si	Si/Er	Er	Total	Si	Si/Er	Er	Total	Si	Si/Er	Er	Total
Er0	0	-	-	0	5	-	-	5	45	-	-	45
Er1	0	0	2	2	6	2	0	8	49	6	0	55
Er5	0	7	19	26	1	11	1	13	41	25	0	66

Dynamique des anneaux dans les verres dopés. En utilisant la définition de la coordonnée de respiration des anneaux (équation (4.2.4)), nous avons calculé les spectres de respiration de tous les anneaux 3R et 4R dans les verres étudiés. Les figures 5.7 et 5.8 présentent les spectres des anneaux ne contenant que des atomes de silicium. En comparant ces figures avec la figure 4.11 (page 79) on peut constater que les spectres de la coordonnée de respiration calculés avec le modèle BKS sont très différents de celui obtenu avec le modèle GVFF. Ainsi la position des maxima dans les spectres sont déplacés d'environ 150 cm^{-1} vers les hautes énergies. De plus, la forme du spectre d'anneaux 3R est différente dans les deux modèles : le modèle GVFF prédit un spectre avec deux maxima à 500 et 650 cm^{-1} tandis qu'un seul maximum à 820 cm^{-1} est calculé avec le potentiel BKS. Cette analyse qualitative montre que le modèle BKS aurait prévu les pics D_1 et D_2 loin de leurs positions dans les spectres expérimentaux et des prédictions du modèle GVFF (si tant est que l'origine de ces pics soit la respiration des anneaux, voir chapitre 4).

Les figures 5.9 et 5.10 montrent les spectres de tous les anneaux 3R et 4R dans les verres modèles. L'introduction des ions Er^{3+} dans la matrice silicique fait apparaitre une large bande à 100 cm^{-1} dont l'intensité dépend du taux de dopage. Pour le taux de dopage maximal (5 % molaires) les spectres des anneaux 3R et 4R sont très semblables. Ce comportement est expliqué d'une part par l'analyse de chiffres présentés dans le tableau 5.5 qui montrent que la majorité des anneaux 3R et une grosse partie d'anneaux 4R sont des anneaux incluant un ou plusieurs

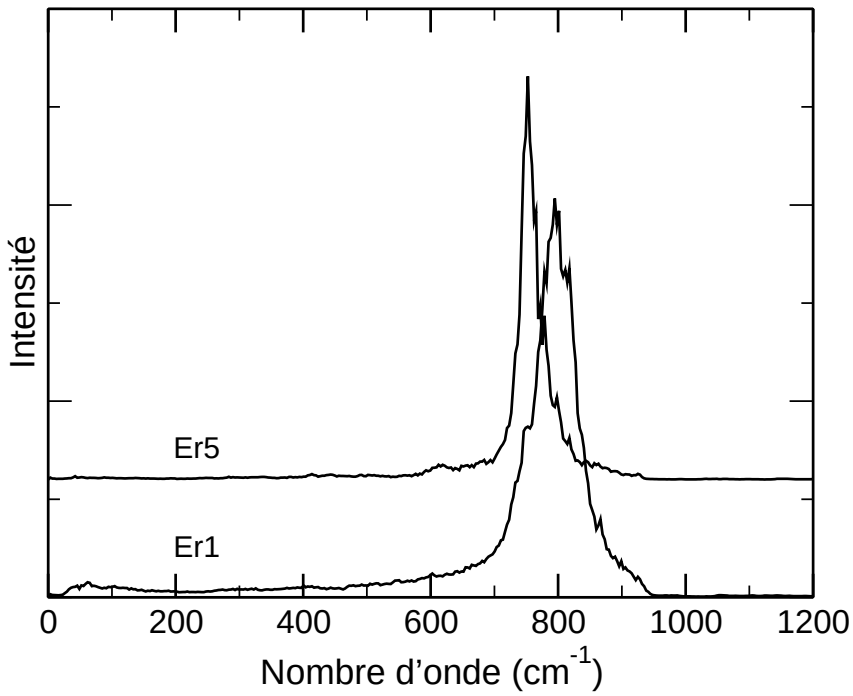


Fig. 5.7 – Spectre de puissance des anneaux 3R ne contenant que du silicium dans les modèles Er1 et Er5.

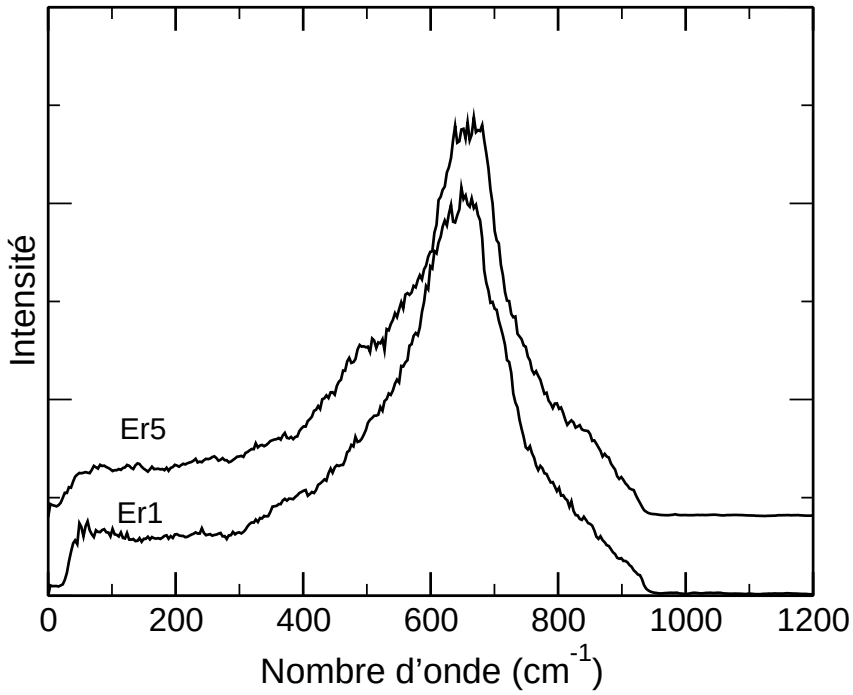


Fig. 5.8 – Spectre de puissance des anneaux 4R ne contenant que du silicium dans les modèles Er1 et Er5.

ions d'Er^{3+}. D'autre part, la masse de l'ion erbium (beaucoup plus élevée que celle du silicium), ainsi que la constante de force de l'interaction Er-O (plus faible que celle de Si-O), entrainent

le découplage des vibrations de ces deux types de liaisons dans les anneaux. Par conséquent, dans les anneaux de compositions mixtes le mouvement de respiration est présenté par une simple somme des vibrations des entités $(\text{Er-O})_n$ et $(\text{Si-O})_m$ $(m+n=6,8)$ dans tout le domaine au-dessous de 600 cm^{-1}.

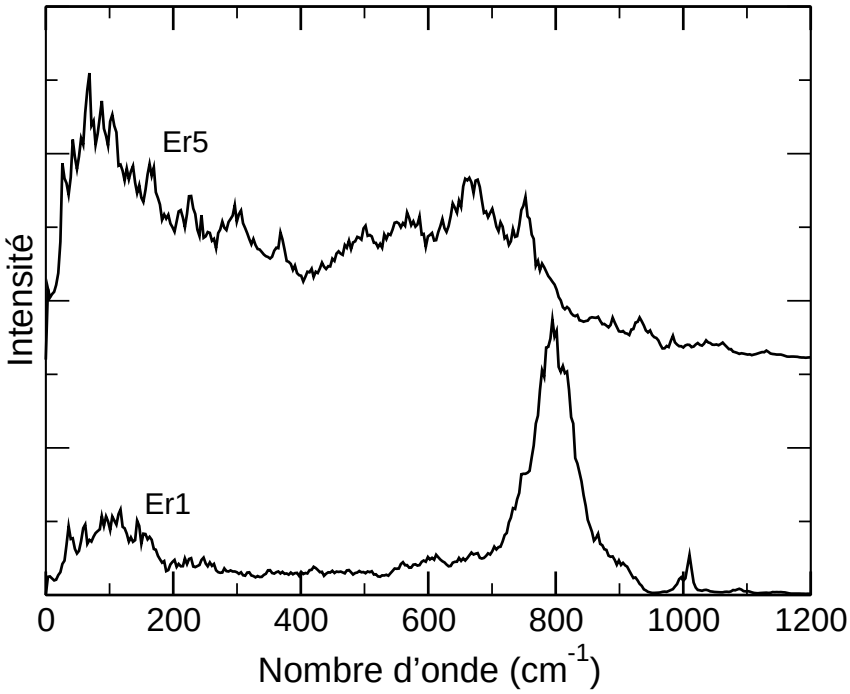


Fig. 5.9 – Spectre de puissance de tous les anneaux 3R dans les modèles Er1 et Er5.

En sachant que la coordonnée de respiration est une coordonnée symétrique active dans le spectre Raman on peut conclure (avec prudence) que le dopage de verres silicates par les ions Er^{3+} peut provoquer une redistribution d'intensité dans les spectres avec une diminution de l'intensité dans la zone 500-600 cm^{-1} et une augmentation de l'intensité dans la zone 100-200 cm^{-1}. Cette conclusion trouve un support dans les résultats expérimentaux concernant les verres aluminosilicate dopés par l'erbium [35]. La figure 2 de la référence [35] montre une redistribution d'intensité dans le spectre Raman des verres avec les ions dopants qui est caractérisée par une diminution de l'intensité à 450-500 cm^{-1} et une augmentation d'intensité à 100-150 cm^{-1}, quelle que soit la température de prétraitement des échantillons. D'autre part, si les pics D_1 et D_2 sont dus aux respirations des anneaux 4R et 3R, ces pics doivent être présent dans les spectres de verres dopés car les simulations n'indiquent pas une variation notable du nombre d'anneaux avec le dopage, surtout pour les anneaux 4R.

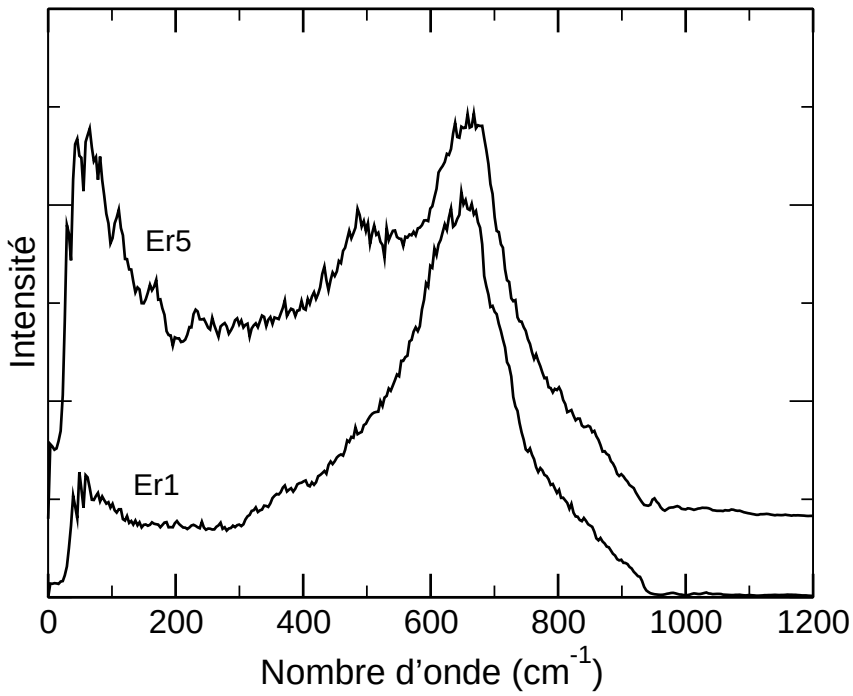


Fig. 5.10 – Spectre de puissance des anneaux 4R dans les modèles Er1 et Er5.

5.4 Conclusions.

Les résultats de cette étude succincte permettent de faire les conclusions suivantes :

- La formation des espèces Q_n est due à la formation d'oxygènes non-pontants. Pour le verre dopé par 5 % molaire de l'erbium, jusqu'à 22 % d'atomes de silicium appartiennent au type Q_3.
- Le nombre de coordination des ions Er^{3+} a été calculé égal à 5.96 pour les deux taux de dopage. Cette valeur est en accord avec les données EXAFS.
- Les résultats de simulations montrent la formation d'agrégats des ions Er^{3+}. A faible concentration en ions dopants ces agrégats sont présent sous la forme de dimères, tandis que de plus gros agrégats se forment avec l'augmentation du taux de dopage. Dans ces agrégats les ions erbium peuvent créer des double ponts Er-O-Er assurant ainsi la stabilité de ces amas.
- L'analyse des anneaux de petites tailles dans la structure de verres dopés indique l'augmentation des nombre de ces anneaux avec l'augmentation du taux de dopage. La formation des anneaux se passe préférentiellement par la création d'anneaux incluants les ions erbium et du silicium.

– Le calcul des spectres des mouvements de respiration des anneaux et leur évolution avec le taux de dopage indique que le dopage de verres siliciques peut produire une redistribution d'intensité dans le spectre Raman.

Ces résultats donnent une vue précise au niveau microscopique sur la structure et la dynamique de verres dopés.

Bibliographie

[1] M.A. Marcus, A. Polman, *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 260-265 (1991).

[2] P.M. Peters, S.N. Houde-Walter, *J. Non-Cryst. Solids*, **239**, 162 (1998).

[3] F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger, F. Monti, *J. Non-Cryst. Solids* **293**, 112 (2001).

[4] F. d'Acapito, S. Mobilio, P.Gastaldo, D. Barbier, L.F. Santos, O. Martins, R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **293** 118-124 (2001).

[5] S.K. Mitra, *Phil. Mag. B* **45**, 529 (1982).

[6] G. Cormier, J.A. Capobianco, A. Monteil, *J. Non-Cryst. Solids* **152**, 225 (1993).

[7] G. Cormier, J.A. Capobianco, C.A. Morrison, A. Monteil, *Phys. Rev. B* **48**, 16290 (1993).

[8] A. Monteil, A. Bouajaj, G. Cormier, J.A. Capobianco, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 9881 (1994).

[9] T. Peres, D.A. Litton, J.A. Capobianco, S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* **221**, 34 (1997).

[10] T. Peres, D.A. Litton, J.A. Capobianco, S.H. Garofalini, *Phil. Mag. B* **77**, 389 (1998).

[11] A. Monteil, C. Bernard, S. Chaussedent, M. Ferrari, N. Balu, J. Obriot, *J. Luminesc.* **87**, 691 (2000).

[12] S. Chaussedent, C. Bernard, A. Monteil, N. Balu, J. Obriot, S. Ronchin, C. Tosello, M. Ferrari, In : *Rare-Earth-Doped Materials and Devices IV*, Proceedings of SPIE **3942**, 243 (2000).

[13] J. Laegesgaard, *Phys. Rev. B* **65**, 174114 (2002).

[14] C. Bernard, S. Chaussedent, A. Monteil, M. Ferrari, *Phil. Mag. B* **82**, 681 (2002).

[15] B. Park, H. Li, L.R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **297**, 220 (2002).

[16] B. Park, L.R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 107 (2002).

[17] L.R. Corrales, B. Park, *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 118 (2002).

[18] J. Du, A.N. Cormack, *Radiat. Eff. Defects Solids* **157**, 789 (2002).

[19] C. Bernard, S. Chaussedent, A. Monteil, M. Montagna, L. Zamperdri, M. Ferrari, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 925 (2003).

[20] A.B Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi and A.N. Cormack, In *Computational Modeling, Simulation of Materials*, Part A, P. Vincenzini, A. Lami (Eds.), Techna Group Srl, 111-118 (2004).

[21] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* **348**, 44 (2004).

[22] J. Du, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2263 (2005).

[23] A.B Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1185 (2005).

[24] A.B Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi, *J. Mater. Sci* **41**, 2811 (2006).

[25] S. Chaussedent, V. Teboul, A. Monteil, *Cur. Opinion Solid State, Mater. Sci.* **7**, 111 (2003).

[26] K. Soga, H. Inoue, A. Makishima, *J. Appl. Phys.* **89**, 3730 (2001).

[27] C. Bernard, S. Chaussedent, A. Monteil, N. Balu, J. Obriot, C. Duverger, M. Ferrari, M. Bouazaoui, C. Kinowski, S. Turrell, *J. Non-Cryst. Solids* **284**, 68 (2001).

[28] J.L. Wagener, P.F. Wysocki, M.J.F. Digonnet, H.J. Shaw, D.J. DiGiovanni, *Opt. Lett.* **18**, 2014 (1993).

[29] A. Laliotis, E.M. Yeatman, M.M. Ahmad, W. Huang, *IEEE J. Quant. Electronics* **40**, 805 (2004).

[30] S. Sen, R. Rakhmatullin, R. Gubaydullin, A. Silakov, *J. Non-Cryst. Solids* **333**, 22 (2004).

[31] S. Sen, R. Rakhmatullin, R. Gubaydullin, A. Pöppl, *Phys. Rev. B* **74**, 100201 (2006).

[32] A. Vedda, N. Chiodini, D. Di Martino, M. Fasoli, M. Martini, A. Paleari, G. Spinolo, M. Nikl, N. Solovieva, A. Baraldi, R. Capelletti, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 620 (2005).

[33] L.R. Tessler, J.L. Coffer, J. Ji, R.A. Senter, *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 673 (2002).

[34] F. d'Acapito, S. Mobilio, A. Terrasi, S. Scalese, G. Franzó, F. Priolo, *Phys. Scripta* **T115**, 384 (2005).

[35] J.M. Nedelec, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, *Thin Solid Films* **382**, 81 (2001).

Chapitre 6

Conclusions et perspectives.

Ce projet de recherche de modélisation présentait deux particularités par rapport à l'ensemble des nombreux travaux déjà existant dans le domaine de la modélisation des verres. D'une part, il s'agissait de tester la fiabilité dans des milieux désordonnés à base de silicates d'un potentiel modèle développé au LASIR et appliqué depuis plusieurs années à différentes classes de silicates cristallisés (polymorphes de la silice, zéolithes, argiles). Ce potentiel ayant montré ses capacités pour le calcul des propriétés dynamiques des systèmes étudiés il s'agissait donc d'autre part d'essayer d'obtenir pour des verres silicates une description microscopique de la dynamique de ces milieux et une aide à l'attribution de spectres de vibration en général compliqués. Deux autres objectifs sous-tendaient le travail. En effet étant donné les caractéristiques des spectres des milieux désordonnés, il est intéressant d'essayer de mettre en place quelques outils pour l'étude et la quantification des mouvements de grande amplitude généralement observés à basses fréquences. Par ailleurs, en vue d'étendre les outils de la dynamique moléculaire vers le domaine de l'étude spectroscopique des gemmes, il semblait intéressant de tester un potentiel que permettrait de simuler le dopage d'un verre par une terre rare, sachant que ce dopage a dans les verres pour conséquence des modifications des propriétés optiques et spectroscopiques conduisant à des applications en photonique.

Dans une première étape, nous avons défini le modèle utilisé dans cette étude :

1. Du point de vue du potentiel, une étude comparative de quatre potentiels proposés dans la littérature a été faite par simulation des données structurales et vibrationnelles du quartz α, de la cristobalite α et de la faujasite. La prise en compte à la fois des grandeurs

structurales et des spectres de vibration (fréquences et intensités et même polarisation pour les spectres Raman de monocristaux) a mis en évidence la supériorité du potentiel GVFF développé au laboratoire pour étudier cette large gamme de propriétés. Cependant, ce potentiel ne permettant pas de simuler les ruptures de liaisons et donc le phénomène de fusion utilisé pour générer les verres nous avons décidé d'adopter le potentiel BKS pour les procédures nécessitant des ruptures de liaisons (fusion et dopage) et d'affiner le résultat par relaxation de la structure avec le potentiel GVFF quand cela est possible.

2. Du point de vue structural, une boite de modélisation contenant 512 unités SiO_2 a été construite et soumise à des cycles de fusion et refroidissement selon une procédure dont on a testé qu'elle livre des échantillons dont le température de transition vitreuse est de l'ordre de 2700 K. On a ainsi obtenu trois modèles ayant subi une élaboration avec des vitesses de refroidissement différentes. Tous ces modèles montrant des densités trop élevées, un quatrième modèle a été développé en ajustant la taille de la boite de simulation pour obtenir une densité correspondant à la valeur expérimentale.

Dans une deuxième étape nous avons effectué une étude des modèles de verre :

1. On peut d'entrée souligner que les résultats structuraux sont en accord avec les données expérimentales et avec les résultats généralement concordants des travaux antérieurs déjà publiés.

2. L'analyse structurale a été faite plus précisément sur les petites structures annulaires qui sont les plus susceptibles de provoquer des signatures dans les spectres vibrationnels. On observe que plus la vitesse de refroidissement du verre est rapide, plus le nombre de petits anneaux est élevé. Il en est de même des défauts ponctuels tels que les oxygènes non pontants ou les atomes de silicium pentavalents.

3. L'analyse des spectres de vibration par zone de fréquence permet une attribution en cohérence avec les attributions généralement acceptées pour les silicates cristallins.

4. Cependant à haute fréquence nos résultats sont en accord avec la proposition récemment faite à partie de calculs quantiques pour des systèmes de plus petite taille de ne pas attribuer la structure en doublet à un éclatement LO-TO, mais plutôt à l'apparition de l'influence de la symétrie locale des tétraèdres SiO_4.

5. A très basse fréquence des signaux apparaissent dans le domaine expérimentalement attribué au pic de Bose, mais il n'est pas possible de tirer des conclusions fermes de notre étude car ce type de mouvement est susceptible de subir des artefacts liés à la taille limitée de la boite de simulation utilisée dans nos simulations.
6. Finalement, il a été possible d'analyser la nature des bandes utilisées en spectroscopie expérimentale pour caractériser qualitativement et quantitativement les anneaux à trois et quatre cotés présent dans les échantillons. L'ensemble des résultats converge vers l'idée que si la bande observée dans le spectre Raman vers 606 cm^{-1} peut être attribuée aux mouvements de respiration des anneaux à trois cotés, celle observée vers 495 cm^{-1} et généralement attribuée à la respiration des anneaux à quatre cotés n'est pas aussi spécifique et contient également une participation des anneaux à trois cotés. Les résultats obtenus manifestent l'absence de découplage des mouvements de respiration qui était déjà apparu dans une étude quantique ; ce fait n'est pas surprenant si on considère la structure désordonnée et tridimensionnelle des verre mais il est en porte-à-faux avec une hypothèse d'attribution des spectres assez répandue et dont il faudrait relativiser l'application au moins pour la bande D_1 vers 495 cm^{-1}.

La dernière étape du projet a consisté à doper les verres avec des ions erbium et à essayer de suivre les conséquences de ce dopage sur la structure et la dynamique des échantillons. Deux concentrations, 1 et 5 % molaires, ont été envisagées qui correspondent à l'ordre de grandeur des concentrations utilisées dans les études expérimentales, puisque des concentrations plus élevées entrainent la ségrégation du dopant et la perte des propriétés photoniques intéressantes. Les modèles obtenus par addition de Er_2O_3 à SiO_2 ont générés comme précédemment mais il n'y a pas eu d'affinement avec le potentiel GVFF car on ne disposait pas dans celui-ci de paramètres permettant de prendre l'erbium en compte et il était préférable d'utiliser un potentiel qui permet les ruptures de liaisons dans système où l'erbium a vraisemblablement un caractère plus ionique que le silicium.

1. L'introduction d'ions erbium produit une augmentation significative du nombre des anneaux à trois et quatre cotés. Mais il est intéressant de noter que d'une part le nombre d'anneaux purement siliciques reste globalement constant et que d'autre part les anneaux supplémentaires contiennent en général de l'erbium et du silicium. Enfin on remarque aussi

l'apparition d'anneaux à deux cotés contenant un ou deux atomes d'erbium. L'analyse des statistiques d'atomes montre que les anneaux évoluent durant le calcul de dynamique moléculaire et que tous les nombres évoluent dans des limites assez larges, en particulier pour les anneaux les plus petits.

2. Par contre l'introduction de ces défauts n'a pas de conséquence sur la structure de la matrice silicique et n'entraine pas non plus de processus de diffusion significative des ions dopants à la température ambiante puisque l'amplitude quadratique moyenne est constante pour les ions erbium aux deux concentrations envisagées.
3. En ce qui concerne la dynamique vibrationnelle, le premier résultat malheureusement négatif est la confirmation que le potentiel de type BKS reproduit mal les spectres connus de la partie silicique du modèle et par conséquent la suite de l'étude est plus de nature qualitative (suivi d'évolution) que quantitative. Cependant on note que les modifications qui se sont manifestées dans la densité d'états vibrationnels ont eu lieu plutôt vers les basses fréquences. On observe une diminution importante des bandes discutées plus haut et en relation avec les mouvements de respiration des petits anneaux siliciques. Par contre, on a observé du fait de la masse plus élevée de l'ion erbium et des constantes de force de valence plus faible de Er-O, une augmentation très forte de la densité d'états dans la région où apparait le pic de Bose pour les silicates vitreux. Les vibrations d'élongation de la distance d'erbium-oxygène se découple des mouvements de la matrice silicique mais est alors susceptible de se coupler avec les mouvements concertés d'ensembles de tétraèdres. Il est donc sans doute nécessaire de prendre en compte ce fait dans les interprétations de l'influence du dopage sur le pic de Bose.

Cet ensemble de résultats montre que la dynamique moléculaire permet une analyse fine des spectres vibrationnels des milieux désordonnés et il confirme le fait que les spectroscopies de vibration sont des outils puissants pour le suivi des milieux vitreux. Les résultats acquis sont encourageants mais n'ont pas répondu à toutes les questions qui sont apparues dans le courant des travaux. Les points suivants seront l'objet des développements les plus immédiats :

1. Pour éviter les artefacts susceptibles d'être produits par la génération des modèles par fusion, il serait intéressant de comparer les résultats présents avec ceux issus d'un modèle généré par distribution au hasard des atomes dans une boite puis relaxation. Un tel verre

serait plus proche des verres obtenus expérimentalement par la méthode sol-gel.

2. De façon à pouvoir étudier plus précisément la zone des basses fréquences il sera nécessaire d'une part d'étudier des modèles contenant plus d'atomes pour éviter les phénomènes de coupure liés aux conditions périodiques, d'autre part de procéder à des calculs plus longs et à des températures plus élevées pour essayer de prendre en compte des phénomènes de diffusion et enfin pour améliorer la statistique des données spectrales d'effectuer des séries de calcul avec des conditions initiales différentes.

3. En ce qui concerne les résultats spectroscopiques il nous semble possible d'obtenir une meilleure description des modes de vibration à très basses fréquence si les conditions évoquées ci-dessus sont remplies. Il sera nécessaire de mettre au point un mécanisme d'extraction des formes de vibration à partir des données de dynamique moléculaire, vraisemblablement par filtrage soit d'un domaine de fréquence, soi d'une région du modèle, soit de certain types d'atomes.

4. Le besoin est apparu de pouvoir faire une étude spectroscopique complète et plus quantitative du modèle dopé. Ceci nécessitera la définition d'un potentiel meilleur que celui de type BKS utilisé ici. De même le calcul des spectres infrarouge et Raman nécessitera la définition de paramètres électro-optiques liés à l'erbium.

Enfin à plus long terme deux sujets pourront se greffer sur cette étude. D'une part il s'agit de l'utilisation de l'expérience acquise pour étudier par ces techniques les caractéristiques spectroscopiques des gemmes. Cette piste de recherche est importante pour le Vietnam à cause des nombreuses pierres précieuses et semi-précieuses existant dans différentes localisation du pays. Mais d'autre part il sera aussi intéressant d'utiliser les différents environnements définis dans ce rapport pour étudier par des méthodes quantiques l'influence de l'environnement vitreux sur les spectres électroniques de l'erbium afin de mieux comprendre l'influence des méthodes de préparation des échantillons sur les propriétés importantes pour les applications en photonique.

Annexe A

Paramètres utilisés dans ce rapport.

A.1 Paramètres du potentiel BKS. (Eq. 3.1, pp. 34.)

	A_{ij} (eV)	B_{ij} (Å^{-1})	C_{ij} (eVÅ^6)
O-O	1388.7730	2.76000	175.000
Si-O	18003.7572	4.87818	133.5381

	q (e)
Si	+2.4
O	-1.2

A.2 Paramètres du potentiel PMMCS, (Eq. 3.2, pp. 35).

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (Å^{-2})	r_0 (Å)	C_{ij} (eVÅ^{12})
O-O	0.042395	1.379316	3.618701	22.0
Si-O	0.340554	2.006700	2.100000	1.0

	q (e)
Si	+2.4
O	-1.2

A.3 Paramètres pour le potentiel VKRE, (Eq. 3.3, pp. 35).

	$B_{jik}(eV)$	θ_{jik} (deg.)	l (Å)	r_{c3} (Å)
Si-O-Si	19.97	141.0	1.0	2.6
O-Si-O	5.0	109.47	1.0	2.6

	σ_i (Å)	Z_i (e)	α_i (Å^3)
Si	0.47	+1.2	0.0
O	1.2	-0.6	2.4

	n_{ij}	A_{ij} (eV)	r_{s4} (Å)
Si-Si	11	0.7752	2.5
Si-O	9	0.7752	2.5
O-O	7	0.7752	2.5

A.4 Paramètres pour le potentiel GVFF, (Eq. 3.10 et 3.11 ; pp. 36 et 37, respectivement).

Constantes de forces		K
SiO	(mdyn/Å)	5.38
SiO/SiO Si commun	(mdyn/Å)	0.19
SiO/SiO O commun	(mdyn/Å)	0.25
OSiO	(mdynÅ/rad^2)	0.78
SiOSi	(mdynÅ/rad^2)	0.12
SiO/OSiO SiO commun	(mdyn/rad)	0.13
SiO/OSiO Si commun	(mdyn/rad)	-0.13
OSiO/OSiO SiO commun	(mdyn/rad)	-0.11
OSiO/OSiO Si commun	(mdyn/rad)	-0.32

	Constantes d'équilibre		
	Quartz α	Cristobalite α	Faujasite
Si-O (Å)	1.61	1.61	1.61
O-Si-O (deg.)	109.47	109.47	109.47
Si-O-Si (deg.)	143.9	146.7	143.9

Table des figures

1.1 Amélioration de la qualité optique des verres au cours des siècles. 2

1.2 Structure ordonnée de la silice sous forme cristallisée et structure désordonnée de la silice vitreuse. 2

2.1 Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'un instant t à un instant $t + \delta t$, avec l'algorithme de Verlet sous la forme vitesse [5]. 8

2.2 Application de conditions périodiques à la boîte de simulation (en gris) et aux particules (cercles) qu'elle contient. Les flèches montrent les interactions de la particule grise avec les autres particules compte tenu de l'utilisation de la convention de l'image la plus proche et du rayon de coupure R_c. 10

2.3 Facteur de correction quantique dans les spectres Raman. 26

3.1 Energie d'interaction entre les atomes Si et O issue des quatre modèles de potentiels effectifs. 37

3.2 Structure du quartz α (gauche), de la cristobalite α (milieu) et de la faujasite (droite). . 38

3.3 Fonction radiale de distribution de paires Si-O (à gauche) et de paires Si-Si (à droite) dans la structure du quartz α calculée avec les quatre modèles de potentiels effectifs. . . 40

3.4 Fonction radiale de distribution de paires O-O (à gauche) et fonctions de distribution des angles O-Si-O et Si-O-Si dans la structure du quartz α calculée avec les quatre modèles de potentiels effectifs. 41

3.5 Fonction radiale de distribution de paires Si-O (à gauche) et de paires O-O (à droite) dans la structure de la cristobalite α calculée avec les quatre modèles de potentiel effectif. 42

3.6 Fonction de distribution des angles O-Si-O et Si-O-Si dans la cristobalite α calculée avec les quatre modèles de potentiel effectif. 42

3.7 Densité d'états vibrationnels pour les structures du quartz α (en haut) et de la cristobalite α (en bas) calculées avec les quatre modèles de potentiel effectif. 45

3.8 Spectres infrarouge du quartz α (en haut) et de la cristobalite α (en bas) calculés avec les quatre modèles de potentiel effectif. Le spectre infrarouge expérimental du quartz α a été obtenu à partir de données du tableau 2 de la référence [37], celui de la cristobalite α de la référence [38]. 46

3.9 Spectres Raman du quartz α (en haut) et de la cristobalite α (en bas) calculés avec les quatre modèles de potentiels effectifs. Les spectres expérimentaux sont issus de la références [39]. 47

3.10 Spectre Raman polarisé de symétrie A_1. Les spectres calculés ont été obtenus à partir des éléments A_{zz} du tenseur de polarisabilité. 50

3.11 Spectre Raman polarisé de symétrie E. Les spectres calculés ont été obtenus à partir des éléments A_{yz} du tenseur de polarisabilité. 50

3.12 Spectres Raman polarisés de la cristobalite α calculés à partir de l'élément A_{zz} (modes de symétrie A_1, en haut) et $A_{xx} - A_{yy}$ (modes de symétrie B_1, en bas) du tenseur de la polarisabilité. Les lignes pointillées montrent les fréquences expérimentales selon les références [41]. 53

3.13 Spectres Raman polarisés de la cristobalite α calculés à partir de l'élément A_{xy} (modes de symétrie B_2, en haut) et A_{yz} (modes de symétrie E, en bas) du tenseur de la polarisabilité. Les lignes pointillées montrent les fréquences expérimentales selon les références [41, 42]. 54

3.14 Spectre infrarouge expérimental [46] et spectres calculés de la faujasite. 56

3.15 Spectres Raman de la faujasite. Le spectre expérimental a été obtenu avec une poudre de la zéolithe Y désaluminée. 57

4.1 Schéma de la variation de l'enthalpie ou du volume molaire en fonction de la température - Définition des températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f. 64

4.2 Enthalpie du verre dépend de la température de l'échantillon. 67

4.3 Protocole de préparation des échantillons. 67

4.4 Densité du verre en fonction de la température de l'échantillon (Vitesse 7.14 K/ps). . . . 69

4.5 Fonctions radiales de distribution de paires Si-O, O-O et Si-Si (à gauche) et fonctions de distribution des angles O-Si-O et Si-O-Si (à droite) des échantillons S_2 à S_4. 70
4.6 Densité d'états vibrationnels des verres S_2 à S_4 et les données expérimentales (Exp_1 : Réf. [35], Exp_2 : Réf. [36]). 73
4.7 Spectres infrarouge en réflexion calculé pour le verre S_3 ; données expérimentales [38]. Le spectre calculé a été obtenu par l'approximation simplificatrice qui assimile le spectre en réflexion au spectre dérivé du spectre en transmission. 74
4.8 Spectres infrarouge en transmission des verres S_2 à S_4. 75
4.9 Spectres Raman polarisés réduits VV (à gauche) et VH (à droite) des verres S_2 à S_4 et données expérimentales [38]. 75
4.10 Définitions des coordonnées de respiration des anneaux. 78
4.11 Spectre de puissance des anneaux 3R (à gauche) et des anneaux 4R (à droite) selon les trois types de définition des coordonnées de respiration. 79
4.12 Distribution des angles dièdres des anneaux 4R. Pour améliorer la lisibilité, les coubres des verres à fortes densités ont été translatées vers haut de la figure. 81
4.13 Spectre de puissance des anneaux. 82
4.14 a) Spectre Raman réduit en polarisation VV, b) Intensité Raman due à la coordonnée S_1 des anneaux 4R et c) Intensité Raman due à la coordonnée S_1 de 3R. Résultats pour l'échantillon S_3. 82
4.15 a) Spectre Raman réduit en polarisation VV, b) spectre Raman réduit VV dû aux liaisons Si-O localisées dans les anneaux 4R et c) spectre Raman réduit VV dû aux liaisons Si-O localisées dans les anneaux 3R. Résultats pour l'échantillon S_3 obtenu à partir d'un seul calcul. 83
4.16 Spectre de puissance des coordonnées de symétrie des angles Si-O-Si des anneaux 3R er 4R. 84
4.17 Spectres des pics de boson des échantillons S_3 et S_4. 85

5.1 Schéma des niveaux énergétiques de l'ion Er^{3+} indiquant la luminescence à 1530 nm. . . 94
5.2 Energie d'interaction des ions $Er^{\delta+}$ et $O^{\delta-}$ représentée par les potentiels de Peres et al [9], Corradi et al [20] et Du et Cormack [22]. 98
5.3 Fonctions de distribution radiale des ions Er^{3+} dans les verres modèls. 102

5.4 Fonctions de distribution des angles entre les liaisons Er-O dans les verres modèle. . . . 104

5.5 Trois dimères des ions Er^{3+} dans le modèle Er1. 105

5.6 Amas de cinq ions d'Er^{3+} dans le modèle Er5. 106

5.7 Spectre de puissance des anneaux 3R ne contenant que du silicium dans les modèles Er1 et Er5. 108

5.8 Spectre de puissance des anneaux 4R ne contenant que du silicium dans les modèles Er1 et Er5. 108

5.9 Spectre de puissance de tous les anneaux 3R dans les modèles Er1 et Er5. 109

5.10 Spectre de puissance des anneaux 4R dans les modèles Er1 et Er5. 110

Liste des tableaux

3.1 Données structurales des polymorphes cristallins de la silice : groupe d'espace, nombre d'atomes dans une maille élémentaire N, paramètres de maille, nombre de mailles prises en compte dans les simulations le long des axes cristallographiques $l \times m \times n$, nombre d'atomes dans la boîte de simulation N_{MD}. 38

3.2 Positions du premier pic dans les fonctions de distribution radiale (en Å) et positions du maximum dans les fonctions de distribution d'angles entre les liaisons (en deg.) dans la structure du quartz α obtenue avec les quatre modèles de potentiel. 41

3.3 Positions du premier pic dans les fonctions de distribution radiale (en Å) et positions du maximum dans les fonctions de distribution des angles entre les liaisons (en deg.) dans la structure de la cristobalite α obtenue avec les quatre modèles de potentiel. 43

3.4 Nombres d'ondes ω de modes de vibrations (cm^{-1}) du quartz α calculés avec les modèles BKS and GVFF en comparaison avec les valeurs expérimentales ($\Delta = |\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{calc}}|$). . . 51

3.5 Nombres d'ondes ω de modes de vibrations (cm^{-1}) de la cristobalite α calculés avec les modèles BKS and GVFF en comparaison avec les valeurs expérimentales. 52

4.1 Les vitesses de refroidissement et les masses volumiques des échantillons. 69

4.2 Positions du premier et deuxième pics dans les fonctions de distribution radiale (en Å) et positions du maximum dans les fonctions de distribution d'angles entre les liaisons (en deg.) dans la structure de verres densifiés et non-densifié ainsi que les données expérimentales correspondantes. 70

4.3 Pourcentage de défauts ponctuels dans les quatre verres modèles. 71

4.4 Nombre moyen d'anneaux 3R et 4R dans la boite de simulation pour les échantillons S_1 à S_4. 72

5.1 Paramètres de potentiel Er-O [22]. La forme du potentiel est donnée par l'équation (3.1). 98

5.2 Nombre d'atomes de chaque type et nombre total d'atomes, longueur des cotés de la boîte de simulation (L) et la densité (ρ) dans les structures modèles de verres Er : SiO_2. . . . 99

5.3 Répartition statistique (en %) des espèces Q_n dans les modèles de verre à base de silice. 101

5.4 Répartition statistique (en %) du nombre d'atomes d'oxygène dans la première sphère de coordination des ions Er^{3+} (CN(Er)) et du nombre d'ions Er^{3+} dans la première sphère de coordination d'oxygènes (CN(O)). Le rayon de la première sphère de coordination est égal à 3.0 Å. 101

5.5 Répartition statistique des anneaux de petite taille dans les verres modèles étudiés. Les chiffres correspondent aux anneaux stables qui existaient durant toute la trajectoire de simulation (50 ps). 107