



HAL
open science

Réponse vibrationnelle basse fréquence des verres de silice : modélisation et spectroscopie RAMAN

Boris Mantsi

► **To cite this version:**

Boris Mantsi. Réponse vibrationnelle basse fréquence des verres de silice : modélisation et spectroscopie RAMAN. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10240 . tel-00934253

HAL Id: tel-00934253

<https://theses.hal.science/tel-00934253>

Submitted on 21 Jan 2014

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 21 Novembre 2012

par

M. MANTISI Boris

Réponse vibrationnelle basse fréquence des verres de Silice : Modélisation et spectroscopie Raman

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Mme Anne Tanguy	Directeur de thèse
M. Alain Mermet	co-Directeur de thèse
M. Walter Kob	Rapporteur
M. Tanguy Rouxel	Rapporteur
M. Etienne Barthel	Examineur
M. Bernard Champagnon	Examineur
M. Claude Stolz	Examineur

Remerciements

En tant qu'auteur de ce manuscrit, il m'est nécessaire de reconnaître que ce travail n'aurait pas été réalisable sans un grand nombre de personnes que je me dois ici de remercier : je ne suis pas le seul acteur de ce travail.

J'ai été durant ces trois années de thèse encouragé, influencé et surtout guidé par mes encadrant de thèse, Anne TANGUY et Alain MERMET, à qui j'apporte mes plus sincères remerciements pour leur soutien et leur persévérance dans cette tâche délicate qu'est l'encadrement d'une thèse.

C'est dans une atmosphère chaleureuse et propice au travail que ce sont déroulées ces trois années de thèse. Je remercie ainsi les responsables des laboratoires qui m'ont accueilli, Jean-Louis BARRAT et Alfonso SAN MIGUEL au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructure, et Marie-France JOUBERT au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents. En ce qui concerne l'aboutissement de ce travail, ainsi que sa validation, je tiens à remercier chacun des membres du Jury : Les rapporteurs de ce manuscrit, Walter KOB et Tanguy ROUXEL, pour leurs remarques constructives aussi bien lors de la lecture du manuscrit que lors de la soutenance. Les examinateurs, Bernard CHAMPAGNON, Etienne BARTHEL et Claude STOLZ, pour l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail mais aussi pour la contribution scientifique qu'ils ont chacun, selon leurs domaines respectifs, apporté au manuscrit au travers de leurs remarques.

Ce travail de thèse regroupe plusieurs spécialités, qui m'ont été donné d'approcher au travers de fortes collaborations initiées par Anne TANGUY. Je lui suis reconnaissant de m'avoir introduit au sein de différentes communautés tout en m'ayant accordé sa plus grande confiance, ayant ainsi apporté de la crédibilité à mon travail au vu de sa notoriété dans le domaine. Le volet mécanique a été guidé par les remarques de Guillaume KERMOUCHE et d'Etienne BARTHEL. Ils m'ont tous deux apporté beaucoup dans l'appréhension d'un domaine qui m'était jusqu'alors peu connu. La partie vibration et modélisation du spectre Raman a été en grande partie possible et réalisable par la collaboration avec Paolo UMARI, je l'en remercie chaleureusement. La partie expérimentale de ce travail, concernant l'aspect vibrationnel, a été initiée par Alain MERMET et l'ensemble de l'équipe SOPRANO (anciennement Verres, Nanostructures et Géomatériaux). Alain m'a initié aux outils expérimentaux de spectroscopie, en m'accordant son entière confiance quant à l'utilisation de ceux-ci, et ce avec une grande rigueur scientifique. Il m'a aussi

apporté une base solide de l'aspect vibrationnel des verres. Pour cela je lui suis extrêmement reconnaissant. L'ensemble de l'équipe SOPRANO répondait présent pour mes interrogations, que ce soit lors de discussions individuelles, ou lors de réunions d'équipes, où prenait place, après les présentations, une discussion ouverte et accessible à tous. L'aspect expérimental de ce travail, n'est donc pas représenté à la même hauteur que l'investissement que l'équipe a pu m'apporter ces trois dernières années. Merci donc à Dominique DE LIGNY, Bernard CHAMPAGNON et Eugène DUVAL pour leurs discussions riches, et le partage de leur savoir et de leurs idées. Merci à Valérie MARTINEZ pour sa disponibilité quand il s'agissait de me présenter l'utilisation des outils de mesure de spectroscopie Raman. Merci à Mlle SONNEVILLE pour ses explications et son temps lors de la préparation et de la réalisation d'expériences sous enclume diamant. Merci à Laurent GROVALET pour la mise à disposition d'outils de coupe et de polissage, ainsi que de la disponibilité qui l'accompagne. Merci à Françoise et Rihab pour leur efficacité en tant que secrétaires, mais surtout pour leur bonne humeur contagieuse. Enfin merci au reste de l'équipe, Gérard PANCZER, Micheline BOUDEULLE, Jérémie MARGUERITAT, Christine MARTINET, Dominique VOUAGNER pour leur disponibilité, et l'accueil chaleureux qu'ils m'ont chacun accordé.

Ce travail, qui est en grande partie un travail de modélisation, a été principalement effectué au sein de l'équipe Théorie et modélisation. Tous les membres de l'équipe ont pu apporter, chacun comme il le pouvait, un peu de leur expérience, de leur temps, ou une aide matérielle à la réalisation de ce travail. Je leurs en suis extrêmement reconnaissant. Merci à ma directrice de thèse Anne TANGUY qui m'a montré une grande disponibilité; tout d'abord pour les échanges initiés autour des discussions des résultats, mais aussi pour l'apport scientifique de grande qualité, tant l'apprentissage lors des débuts, que les conseils qui ont permis de mener à bien ce travail. Merci à Thierry BIBEN, responsable de l'équipe théorie et modélisation, qui m'a accueilli au sein de l'équipe, et a toujours été disponible pour mes interrogations en tout genre. Merci à Tristan ALBARET pour m'avoir guidé dans mes premiers pas de LINUX, puis de Dynamique Moléculaire, mais aussi pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir, lors desquelles il nous arrivait de perdre notion du temps. Lise en sait quelque chose pour tous ces soirs ou je suis rentré plus tard que prévu. Merci à Laurent JOLI, adepte de LAMMPS, il a su m'y faire adhérer, mais m'a aussi donné de son temps pour les petits bugs

que j'ai pu rencontrer. Merci à Christophe ADESSI, Miguel MARQUES et Sylvania BOTTI pour le temps de calcul « quasi infini », dont j'ai pu profiter sur leurs machines. Merci à Jacques CHANNEL, Ruben MASCART et Fabio RAMPOLDI, responsables informatiques pour leur disponibilité nécessaire au bon déroulement de ce travail. Et puis, merci à Olivier PIERRE-LOUIS pour les parties de tennis, un exutoire aux longues journées de programmation.

Un Grand merci à ma famille et plus spécialement à mes parents. Ce travail est un aboutissement et ainsi une conclusion logique du soutien qu'ils m'apportent depuis de nombreuses années. Avec une mention spéciale pour papa, pour les échanges scientifiques, un réel plaisir et une grande chance à la fois.

Enfin, c'est aussi une vie de thésard, avec des collègues thésard qui mettent la bonne ambiance dans le bureau - merci à Diego, Walter, Félix, Julien et Simon - pendant le repas - merci à Nico, Thom, Delphine, Jérém - les cafés - merci Jérém ! - ou pendant les parties en réseau - merci Thom, Dim, Lucas, Jérém - et puis la vie d'à côté, les soirées, le Boston, les soirées sport ou Bière/pizza... Bref, des bons moments avec les « copains de la fac », merci Elise, Yo, Alice, François, Estelle, Jibé, Nico, Béné, Jérém et Emilie.

Au-delà du manuscrit et de la trace écrite de ce travail, c'est le chemin pour y arriver qui est enrichissant. Je suis convaincu que le doctorant est l'aventurier des temps modernes, et cette aventure je ne l'aurais certainement pas aussi bien réussie sans le soutien permanent de ma femme. Merci Lise. Avec un aboutissement des plus merveilleux, la naissance de notre fils Raphaël.

Table des matières

1	Introduction Générale	1
2	Les outils numériques	7
2.1	La modélisation numérique	7
2.2	La dynamique moléculaire	8
2.2.1	Le potentiel BKS : Cas de la Silice et autres oxydes	10
2.2.2	Boîte de simulation	13
2.2.3	Les ensembles statistiques	15
2.3	Obtention d'un verre de silice : Résultats et discussions	18
2.3.1	Structure	19
2.3.2	Dynamique	23
2.4	Conclusion	25
3	Réponse mécanique de la silice	27
3.1	Introduction	28
3.2	La déformation dans les amorphes	31
3.2.1	Validité de l'approche numérique	31
3.3	Compression hydrostatique	33
3.3.1	Introduction	33
3.3.2	Démarche et protocole	34
3.3.3	Module de rigidité	35
3.3.4	Analyse de l'évolution structurale	45
3.3.5	Conclusion	52
3.4	Cisaillement à volume constant	53
3.4.1	Démarche et premiers résultats	53
3.4.2	Analyse du comportement Elasto-Plastique de la silice densifiée	57
3.4.3	Limite d'élasticité - Ecoulement plastique	63

3.4.4	Conclusion	66
3.5	Cisaillement à pression constante	67
3.5.1	Démarche	67
3.5.2	Evolution des modules d'élasticité sous pression	68
3.5.3	Loi de comportement et déplacement non-affine	70
3.5.4	Limite Elastique : Loi d'écoulement.	73
3.5.5	Conclusion	77
3.6	Perspectives : Les sodo-silicates	78
3.6.1	Présentation de l'étude	78
3.6.2	Caractérisation du verre sodo-silicaté	79
3.6.3	Chargement mécanique	82
3.6.4	Résultats et Discussions	85
4	Réponse vibrationnelle : Spectroscopie Raman	89
4.1	Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle Raman	90
4.1.1	Introduction	90
4.1.2	Description de l'effet Raman	91
4.2	Principes théoriques de la modélisation	94
4.2.1	Bond Polarizability Model	94
4.2.2	Etude de la matrice dynamique	96
4.2.3	Activité Raman et ellipsoïde de polarisabilité	99
4.2.4	Modélisation du spectre Raman	101
4.3	Expérimentation : Spectroscopie Raman sous pression	103
4.3.1	Présentation du spectre Raman à pression ambiante	104
4.3.2	Etude sous pression	105
4.3.3	Résultats et discussions	107
4.4	Spectres Raman modélisés	109
4.4.1	Densité d'état vibrationnel (VDOS)	109
4.4.2	Modes de vibration basses fréquences	111
4.4.3	Spectres Raman	114
4.5	Conclusion et perspectives	116
5	Conclusion Générale	119
A	Matrice dynamique	123

TABLE DES MATIÈRES

B	Table de caractère (T_d)	125
C	Algorithme de Localisation des événements plastiques	127
D	Quelques chiffres	129
	D.1 Echantillons	129
	D.2 Matrice Dynamique	129
	Bibliographie	131
	Index	139

1 Introduction Générale

L'histoire du verre débute par d'une découverte involontaire il y a près de 5000 ans en Egypte [83]. Ce sont alors des verres d'oxydes (ou minéraux) dont il est question. C'est seulement en 1960 que Klément et al. découvrent et fabriquent les premiers verres métalliques en ruban [50], et il a encore fallu attendre les années 90 pour la fabrication de verres métalliques massifs [74].

C'est l'utilisation quotidienne des verres qui banalise le matériau. Nous le retrouvons dans notre habitat depuis plusieurs siècles sous différentes formes (vitres, bouteilles...). Depuis l'ère industrielle l'Homme a appris à maîtriser les verres pour en exploiter diverses propriétés. Les industries du bâtiment et de l'automobile empruntent au verre les caractéristiques désirées comme la grande résistance aux chocs (vitres pare balle) sans pour autant délaisser l'esthétisme ; les techniques de pointe utilisent le verre, comme par exemple la fibre optique pour les télécommunications ; l'industrie nucléaire vitrifie les déchets pour diminuer l'effet de la radioactivité. Malgré cette utilisation dans des domaines divers et variés, les verres soulèvent des questions qui restent sans réponses.

Le verre se présente comme un matériau possédant un ordre à courte distance et un désordre aux plus grandes distances. Au delà de ces observations structurales (figure 1.2) faites par Zachariasen [119] et mises en évidence par B.E. Warren au travers d'une analyse par Rayons X [113], les verres sont caractérisés par le phénomène de transition vitreuse. Cette dernière est illustrée sur la figure 1.2 de gauche où l'évolution du volume en fonction de la température est représentée. Ce schéma, emprunté à J. Barton et C. Guillemet [6], est usuel dans l'explication du phénomène de transition vitreuse. Sur la figure 1.2 l'intersection des droites du liquide et du verre [2] définit la température de transition vitreuse. L'étude du déplacement des espèces atomiques au sein du matériau permet d'encadrer la valeur de la température de transition vitreuse. On distingue ainsi deux échelles de temps : l'une correspondant à la vibration des particules dans une "cage" et l'autre

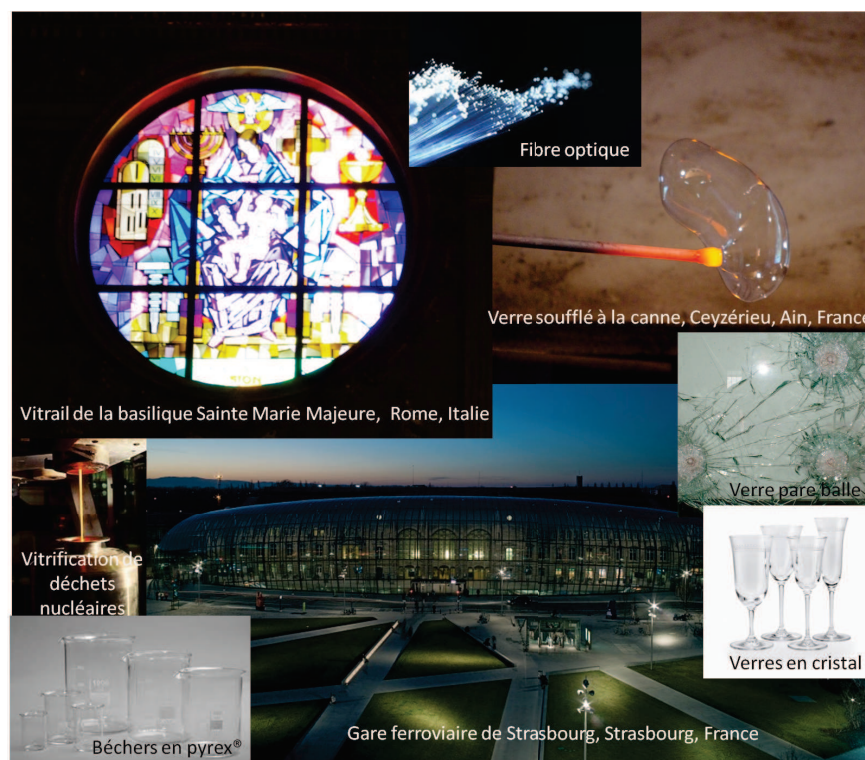


FIGURE 1.1: Photographie de illustrant les utilisations diverses et variées du verre : dans le bâtiment (vitraux de la basilique Sainte-Marie Majeure à Rome, gare ferroviaire de Strasbourg), dans les télécommunications (fibre optique), dans la vie de tous les jours (verres à boire), en exploitant une grande résistance à la chaleur (verres en pyrex), aux chocs (vitre pare-balle), aux radiations (vitrification de déchets nucléaires). Les verres occupent une place prépondérante dans notre vie. La création artisanale de ceux-ci remonte au moyen-âge et consiste à prendre à l'aide d'une canne un bloc de verre visqueux dans un four, et à le souffler pour lui donner la forme voulue.

au déplacement des particules au sein du matériau aux temps plus longs [41]. La température de transition vitreuse dépend de la vitesse trempe. Cette température correspond au passage de l'état liquide vers l'état de solide non-cristallin. Bien que le verre acquiert des caractéristiques structurales et dynamiques différentes selon sa température de transition vitreuse [110] [111] [112], il existe néanmoins d'importantes différences systématiques entre le verre et le cristal de compositions chimiques identiques. En effet, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, le verre est moins rigide, mais sa limite d'élasticité est beaucoup plus élevée que celle du cristal. Ce qui permet au verre de subir de fortes contraintes avant de casser

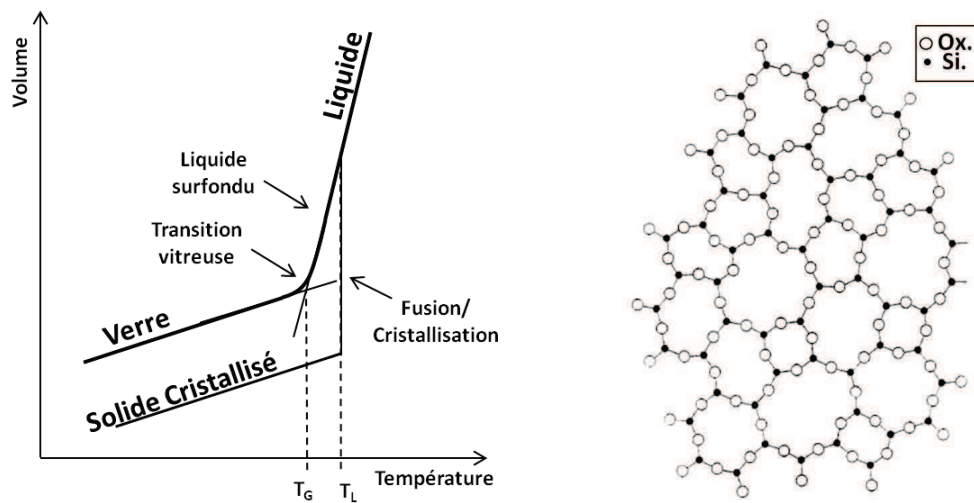


FIGURE 1.2: A gauche : schématisation du phénomène de transition vitreuse caractérisant les verres. A droite : représentation schématique du verre de Silice donnée par Zachariasen [119] (1932). L’auteur commente son schéma en précisant que cette représentation ne peut pas s’appliquer à un verre à 3 dimensions.

[84] [94].

D’autre part, la composition chimique va également être responsable d’importants changements dans la réponse mécanique des verres : pour des liaisons de différente nature (liaisons métalliques/liaisons covalentes [36] [87]), mais aussi lors d’ajouts de sels (Verres de silice/verres sodosilicaté [36] [87] [25]). En effet, Pour les verres à base d’oxydes, l’ajout de cations peut modifier radicalement les propriétés du matériau [41] (abaisser la température de fusion, diminuer les modules d’élasticité...). Néanmoins, T. Rouxel et al. [87] ont montré une corrélation entre le coefficient de Poisson et la densification irréversible maximale que peut atteindre un verre sollicité mécaniquement.

Le verre de silice pur (figure 1.2 de droite), quant à lui, présente aussi des caractéristiques bien particulières, comme par exemple une anomalie dans les modules d’élasticité lors d’un chargement mécanique sous pression [52] [121].

Les propriétés particulières des verres que nous avons présentées résident dans le désordre présent dans leur structure. Le comportement mécanique des cristaux s’explique par la présence de défauts (par exemple dislocations). Alors que dans le verre, le désordre rend difficile l’identification des défauts [97] [23] [24]. Ce désordre s’est avéré être le seul responsable de nombreuses propriétés spécifiques telles que l’anomalie de capacité calorifique. En effet, les verres présentent une anomalie

par rapport aux cristaux. Celle-ci s'observe à basse température dans la chaleur spécifique ainsi que dans la conductivité thermique [120] et à basse fréquence par un excès de densité d'état vibrationnel (pic boson) [15]. Plusieurs modèles tentent d'expliquer ces comportements. Le "Soft Potential Model" [48] [71] invoque des systèmes différents selon l'énergie qui lui est attribuée (système à double puits de potentiel) avec une anharmonicité du potentiel responsable de l'anomalie de densité d'état vibrationnel. Depuis ce modèle, U. Buchenau et & al. [14] ont proposé le "Vibration-Relaxation Model" avec une analyse des spectres de diffusion inélastique de neutrons. L'étude plus approfondie du premier pic de diffraction (First Sharp Diffraction Peak) a conduit S.R. Elliot [32] à corrélérer le pic boson à la présence de clusters et de vides dans la structure de la silice prise pour exemple. Dans de plus récents développements, D. Parshin & al. [72] relie l'existence du pic boson à l'apparition de diffuseurs dus au désordre [1]. Ils appuient leur modèle sur le calcul de facteurs de structures dynamiques de systèmes plus ou moins rigides représentés par des matrices aléatoires. Enfin, d'autres modèles sont fondés sur des distributions aléatoire dans les modules d'élasticité [92] [92] [5]. Entre autres, celui de E. Duval [30] prône l'existence d'inhomogénéités élastiques de tailles nanométriques comme étant la cause de l'anomalie dans la densité d'état vibrationnel. Il convient de noter que certains de ces modèles ne sont pas incompatibles entre eux, néanmoins au delà de leur présentation faite ici nous ne discuterons pas de leur validité.

L'étude entreprise ici a pour objectif de comprendre la réponse mécanique macroscopique du verre de silice au travers du comportement microscopique, et de relever la trace vibrationnelle laissée par la sollicitation mécanique. Cette étude se placera dans une gamme de température très inférieure à la température de transition vitreuse : nous ne nous intéresserons pas à l'effet de la température sur le comportement mécanique.

Dans le chapitre 2, nous allons présenter la méthode de modélisation numérique que nous avons utilisée ainsi que les outils qui l'accompagnent. Des méthodes de dynamique moléculaire classique ont été appliquées pour modéliser le verre à l'aide d'un potentiel BKS tronqué et lissé [19]. La validité du modèle est testée au travers de comparaisons structurales et dynamiques avec des expériences de diffusion de rayons X et de neutrons.

Ensuite, dans le chapitre 3, l'échantillon numérique est sollicité mécaniquement,

et sa réponse à la déformation (compression hydrostatique, cisaillement à volume constant ou à pression constante dans les régimes élastiques et au-delà de la limite d'élasticité) est étudiée dans le cadre de la théorie classique de l'élasticité. L'utilisation de la dynamique moléculaire nous permet de nous orienter vers une approche microscopique via l'étude du déplacement non-affine. Cette dernière semble expliquer des comportements macroscopiques encore peu décrits dans la littérature. En particulier, l'origine de l'anomalie du module de compressibilité dans la silice est ici reliée à un comportement micro-plastique. La micro-plasticité qui a lieu au sein de l'échantillon a déjà été observée expérimentalement par spectroscopie Brillouin, et la dissipation d'énergie qui y est associée, est expliquée par la théorie du double puits de potentiel [104]. Nous donnerons une interprétation microscopique à ce comportement. Finalement, la courbe de charge du verre de silice est déterminée afin de décrire le comportement élasto-plastique du verre étudié.

Dans le chapitre 4, nous modélisons le spectre Raman du verre de Silice à l'aide du "Bond Polarizability Model" [115] [116]. L'analyse par spectroscopie Raman [82] est couramment utilisée expérimentalement et permet de remonter à des informations structurales. Nous présenterons le principe de la modélisation, puis comparons les résultats obtenus numériquement aux résultats expérimentaux. Enfin en complément aux chargements mécaniques (chapitre 3), des études expérimentales de spectroscopie Raman sous cellule enclume diamant sont comparées aux spectres Raman modélisés. En conclusion, nous discutons de la validité de la description théorique ainsi que de ses limites.

2 Les outils numériques

Sommaire

2.1	La modélisation numérique	7
2.2	La dynamique moléculaire	8
2.2.1	Le potentiel BKS : Cas de la Silice et autres oxydes . .	10
2.2.2	Boîte de simulation	13
2.2.3	Les ensembles statistiques	15
2.3	Obtention d'un verre de silice : Résultats et discussions	18
2.3.1	Structure	19
2.3.2	Dynamique	23
2.4	Conclusion	25

2.1 La modélisation numérique

Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, l'informatique a connu un essor important. La rapidité des calculs obéissant, jusqu'à présent, à la loi de Moore (doublant tous les ans), a permis à l'expérimentation numérique de prendre une place considérable, voire indispensable, au sein de la recherche scientifique. Il existe néanmoins des limites physiques aux calculs numériques qui ont nécessité le développement de diverses techniques de modélisation, chacune permettant d'explorer des échelles de temps ou d'espace distinctes. Ainsi pour étudier les courants océaniques on pourra avoir recours à la modélisation par éléments finis, permettant de résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles ; lorsque l'on souhaitera comprendre le mécanisme de diffusion d'un atome dans un fluide, la dynamique moléculaire s'avèrera certainement plus efficace ; et quant à la propagation d'un électron dans un nanotube de carbone, l'utilisation de méthodes *ab-initio* se révélera indispensable. Toutefois, l'utilisation couplée de ces différentes méthodes

n'est pas des moins populaires puisqu'elle permet d'accéder à de nouvelles échelles de grandeur et de rendre compte d'une description plus rigoureuse du phénomène physique mis en jeu. Par exemple le couplage de calculs *ab-initio* et de dynamique moléculaire dans l'étude de fractures dans le silicium a permis d'apporter de nouvelles pistes quant à la compréhension du problème [34].

Malgré l'engouement qu'il peut y avoir autour de l'expérimentation numérique, elle n'en reste pas moins un outil dangereux. L'utilisation doit être rigoureuse et les résultats à interpréter doivent tenir compte des approximations sous-jacentes au modèle.

L'étude présentée ici rend compte de la plasticité du verre de silice à l'échelle du nanomètre. Aussi l'utilisation de la dynamique moléculaire est tout à fait cohérente pour l'appréhension d'un tel système.

2.2 La dynamique moléculaire

La puissance de cette méthode réside dans la simplicité de la brique élémentaire du protocole de calcul. La dynamique moléculaire consiste à faire interagir, au travers d'un potentiel empirique, des particules entre elles. Ainsi connaissant la position et la vitesse des particules à un instant t , il est possible de déterminer leurs positions à un instant $t + \Delta t$. C'est à l'aide d'un algorithme que l'on intègre dans le temps l'équation du mouvement. L'algorithme de Verlet permet cette intégration. Il consiste à effectuer un développement limité à l'ordre 3 de la position aux instants $t + \delta t$ et $t - \delta t$, ce en faisant apparaître la force d'interaction via la seconde loi de Newton et la dérivée seconde de la position par rapport au temps. Soit :

$$q(t + \delta t) = q(t) + \delta t \frac{dq}{dt} + \frac{\delta t^2}{2m} F(q(t)) + \frac{\delta t^3}{6} \frac{d^3 q}{dt^3} + o(\delta t^3) \quad (2.1)$$

$$q(t - \delta t) = q(t) - \delta t \frac{dq}{dt} + \frac{\delta t^2}{2m} F(q(t)) - \frac{\delta t^3}{6} \frac{d^3 q}{dt^3} + o(\delta t^3) \quad (2.2)$$

Ainsi on détermine, d'après ces deux équations, la position à l'instant $t + \delta t$:

$$q(t + \delta t) = 2q(t) - q(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m} F(q(t)) + o(\delta t^4) \quad (2.3)$$

La vitesse à l'instant t se déduit donc de 2.3 :

$$\dot{q}(t + \delta t) = \frac{q(t + \delta t) - q(t - \delta t)}{2\delta t} + o(\delta t) \quad (2.4)$$

Il est donc possible de déterminer les vitesses et les positions à l'instant $t + \delta t$, connaissant les positions aux instants t et $t - \delta t$. Il est nécessaire de noter qu'aux temps longs l'algorithme d'intégration commet des erreurs numériques non négligeables sur l'énergie. Donnelly et al. [29] ont montré l'importance de l'algorithme, et l'erreur aux temps longs ; avec au final un choix à faire entre précision et coût de calcul. Bien que ce coût de calcul puisse être réduit par la taille du pas de temps que l'on considère, le choix de ce dernier ne doit pas être négligé. En effet, selon le pas de temps que l'on utilise on sera capable, ou non, de décrire la physique étudiée. Pour cela il faut avoir conscience du temps caractéristique qui décrit le phénomène physique mis en jeu. Ainsi, que l'on regarde la diffusion d'une particule ou bien sa vibration autour de sa position d'équilibre le temps caractéristique sera différent de plusieurs ordres de grandeurs.

En ce qui concerne l'interaction des particules entre elles, nous utilisons un potentiel dit de *paires* : l'énergie potentielle Φ_{ij} entre deux particules i et j ne dépend ici que de la distance entre les particules i et j . Nous noterons cette distance dans la suite de ce manuscrit r_{ij} . Les forces appliquées sur un atome i par son environnement correspondent donc à la somme de toutes les interactions avec un atome j voisin de i . Au delà d'une certaine distance, l'interaction entre deux atomes diminue, et la force résultante devient négligeable. On introduit donc un rayon de coupure au delà duquel le calcul n'est pas effectué.

Le point clé de la simulation reste le potentiel qui gouverne la description classique de l'interaction entre particules. Il existe plusieurs moyens de représenter cette interaction. En général le potentiel d'interaction se constitue d'une somme de différents types d'interactions.

Tout d'abord l'utilisation d'une partie Coulombienne est nécessaire . Elle permet de décrire l'interaction électrostatique des charges (caractère ionique des liaisons) avec une dépendance spatiale à longue portée en $1/r$. Cette dépendance est problématique pour la continuité du potentiel et la convergence des calculs. Il existe néanmoins des outils pour outrepasser cette difficulté, comme par exemple la *somme d'Ewald* qui consiste à remplacer l'interaction dans l'espace réel par une sommation rapidement convergente dans l'espace de Fourier. Ceci peut cependant coûter beaucoup en temps de calcul et c'est pour cela que des potentiels écrantés ont vu le jour, tel que le potentiel de Yukawa [118] par exemple. Ceux-ci permettent de représenter l'interaction à grandes distances. La troncation dite de Wolf [114]

est une autre méthode qui consiste à représenter ces interactions en considérant qu'au delà d'une certaine distance les charges se compensent entre elles.

Une seconde partie du potentiel peut prendre différentes formes. Les plus connues sont celles de Morse [65], Buckingham [16] et Born-Huggins-Mayer [10]. Ceux-ci décrivent deux types d'interactions : la répulsion à courte portée (Répulsion de Pauli entre les nuages électroniques) et la dispersion (Corrélation entre les fluctuations de charge entre deux atomes). Ce second terme contient d'importants paramètres tels que la largeur ou la profondeur du puits de potentiel correspondant à l'interaction entre deux atomes. Ces caractéristiques sont ajustées à l'aide de calculs *ab-initio* [19].

Enfin, parce que la seconde partie ne suffit parfois pas à décrire entièrement la directionnalité des liaisons, on peut rajouter un terme à trois corps. Cela permet aux liaisons entre un atome et deux de ses plus proches voisins de se répartir autour d'un angle moyen. L'interaction à trois corps proposée par *Stillinger-Weber* en est l'illustration la plus courante, en l'occurrence pour le silicium amorphe [98]. Celle de Huang et Kieffer quant à elle permet de reproduire la distribution angulaire des différentes espèces chimiques constituant la silice de manière plus réaliste [44].

Bien qu'il y ait un vaste choix parmi tous ces potentiels, nous avons quelques restrictions à prendre en compte. Tout d'abord, nous voulons utiliser de grands échantillons (autour de la dizaine de nanomètres), ensuite nous avons besoin d'un potentiel avec une expression analytique simple et enfin dans l'optique du calcul des modes de vibration et de la diagonalisation de la matrice dynamique, d'une distance d'interaction la plus petite possible. Ceci nous a amené à utiliser un potentiel BKS modifié par A. Carré et al. [19]. Le détail de ce potentiel constitue la section suivante.

2.2.1 Le potentiel BKS : Cas de la Silice et autres oxydes

Le potentiel BKS [11] a été introduit en 1990 par B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer et R.A. Van Santen pour représenter au mieux les interactions interatomiques dans les composés silicatés. Historiquement le potentiel ainsi proposé prend la forme d'un terme Buckingham plus un terme Coulombien.

$$\Phi_{ij}^{BKS} = \Phi_{ij}^{Coul} + \Phi_{ij}^{Buck} \quad (2.5)$$

Le terme coulombien consiste en une répulsion ou attraction électrostatique selon les charges des espèces considérées, et prend la forme suivante :

$$\Phi_{ij}^{Coul} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Le terme Buckingham quant à lui prend en compte la répulsion de Pauli entre les nuages électroniques. Il est modélisé par une exponentielle décroissante qui symbolise l'impossibilité d'avoir le recouvrement de deux nuages électroniques. Un second terme de dispersion est ajouté, ayant pour origine la corrélation entre les fluctuations de charges entre deux atomes. Aussi appelées forces de London, les forces de dispersion sont la conséquence du dipôle induit par la répartition probabiliste de la densité électronique autour du noyau. L'énergie de ces forces s'exprime telle que :

$$\Phi_{ij}^{London} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}^6} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \quad (2.7)$$

Où $\alpha_{i/j}$ est la polarisabilité de la particule i/j et $I_{i/j}$ l'énergie d'ionisation. L'expression du terme Buckingham est donc la suivante :

$$\Phi_{ij}^{Buck} = A_{ij} e^{(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}})} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.8)$$

Et les paramètres A_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} ont été ajustés par des calculs *ab-initio* [11]. Nous ouvrons ici une parenthèse sur l'utilisation de la dynamique moléculaire dans le cas général de l'interaction d'atomes lambda entre eux. Celle-ci est appliquée aux modélisations voulant rendre compte d'un phénomène physique plus global, comme par exemple l'écoulement d'un fluide, la compression d'un gaz ... Pour ce faire il convient d'utiliser un potentiel d'interaction commun représentant de manière assez générale l'interaction entre deux particules. Ce type d'interaction correspond à la somme d'une partie répulsive à courte portée et d'une partie dispersive. Elle est couramment nommée potentiel de *Lennard-Jones* [56]. Pour des raisons pratiques de calculs, une forme en $1/r^{12}$ a été choisie plutôt que la forme exponentielle, donnant ainsi lieu à l'expression suivante :

$$\Phi_{ij}^{L-J} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Où ϵ correspond à la profondeur du puits de potentiel, et σ caractérise la distance à l'équilibre entre les particules i et j pour $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma$. Nous retrouvons dans

ce potentiel les deux termes présents dans le potentiel de type Buckingham ; l'un représentant l'impossibilité du recouvrement total des nuages électroniques ($1/r^{12}$), l'autre représentant les forces de dispersions ($1/r^6$).

Le potentiel BKS historique a été enfin tronqué et lissé par A. Carré et al [19]. La troncature a été effectuée selon la méthode de Wolf, et pour éviter une discontinuité du potentiel, un second terme de lissage a été rajouté, donnant ainsi l'expression du potentiel suivante :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{BKS\text{W}}(r) = \Phi_{\alpha\beta}^{Coul}(r) + \Phi_{\alpha\beta}^{Buck}(r) \quad (2.10)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{Coul}(r) = q_{\alpha}q_{\beta}e^2V_W(r)G_W(r) \quad (2.11)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{Buck}(r) = \left(A_{\alpha\beta}e^{-\frac{r}{\rho_{\alpha\beta}}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} - \left[A_{\alpha\beta}e^{-\frac{r_{c,sh}}{\rho_{\alpha\beta}}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{c,sh}^6} \right] \right) G_{sh}(r) \quad (2.12)$$

avec :

$$V_W(r) = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{c,W}} \right) + \frac{1}{r_{c,W}^2}(r - r_{c,W}) \quad (2.13)$$

$$G_W(r) = \exp\left(-\frac{\gamma_W^2}{(r - r_{c,W})^2}\right) \quad (2.14)$$

$$G_{sh}(r) = \exp\left(-\frac{\gamma_{sh}^2}{(r - r_{c,sh})^2}\right) \quad (2.15)$$

$\gamma_{sh} = \gamma_W = 0.5$, $r_{c,W} = 10.17 \text{ \AA}$ et $r_{c,sh} = 5.5 \text{ \AA}$. Nous avons finalement rajouté à cette expression une partie fortement répulsive ($r < r_{inf}$) pour éviter que les atomes ne s'aggrègent aux fortes pressions ou hautes températures. La forme répulsive ajoutée prend la forme suivante :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{Rep}(r) = \left\{ \frac{D_{\alpha\beta}}{r} \right\}^{12} + E_{\alpha\beta}\dot{r} + F_{\alpha\beta} \quad (2.16)$$

Les paramètres $D_{\alpha\beta}$, $E_{\alpha\beta}$ et $F_{\alpha\beta}$ ont été ajustés pour avoir les dérivées premières et secondes du potentiel continues. Tous les paramètres de ce potentiel sont répertoriés dans la table 2.1. L'allure des interactions entre les différentes espèces est représentée sur la figure 2.1 Une fois le potentiel déterminé il convient de faire interagir un certain nombre de particules entre elles dans un espace donné restreint, fixant ainsi la densité de l'échantillon. Ceci concerne la partie suivante dédiée à la boîte de simulation.

	$A_{\alpha\beta}(eV)$	$\rho_{\alpha\beta}(\text{\AA})$	$C_{\alpha\beta}(eV.\text{\AA}^6)$	$D_{\alpha\beta}(\text{\AA}.eV^{-12})$
O-O	1388.773	0.3623	175.0	142.383338
Si-O	18003.7572	0.2052	133.5381	1.42402882
Si-Si	872360308.1	0.0657	23.299907	0.0
	$E_{\alpha\beta}(eV.\text{\AA}^{-1})$	$F_{\alpha\beta}(eV)$	$r_{inf}(\text{\AA})$	
O-O	-14.97811134	39.0602602165	1.75	
Si-O	-3.24749265	-15.86902056	1.27	
Si-Si	0.0	0.0	0.0	

TABLE 2.1: Paramètres du potentiel empirique utilisés pour modéliser le verre de Silice

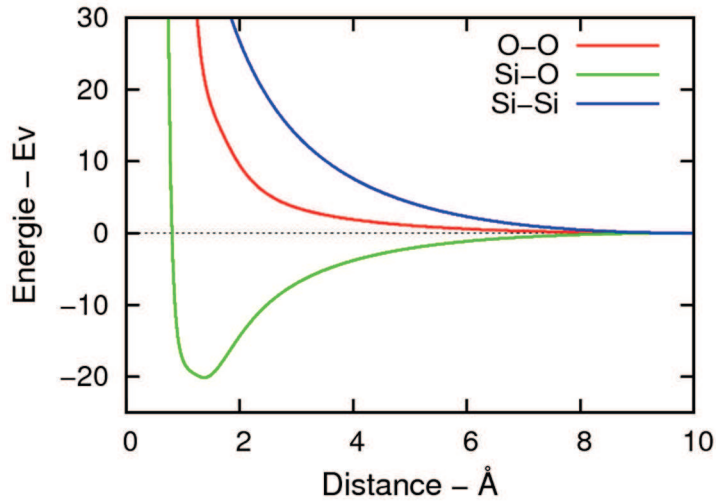


FIGURE 2.1: Interaction entre les différentes espèces (Silicium et Oxygène) correspondant au potentiel BKS, tronqué, lissé et auquel une partie répulsive à courte portée a été ajoutée

2.2.2 Boîte de simulation

L'importance de fixer une boîte de simulation finie se justifie tout simplement par la nécessité d'avoir une densité moyenne non-nulle. La taille de la boîte dépend quant à elle des capacités de calculs disponibles par l'utilisateur. Néanmoins, le fait d'imposer une taille de boîte finie fait apparaître des problèmes d'effets de bords. Ces effets vont rendre les résultats de la simulation dépendant de la géométrie, ainsi que de la taille de la boîte ce qui n'est pas souhaitable compte tenu des petites tailles utilisées en dynamique moléculaire. Il faut alors introduire les conditions aux limites périodiques qui permettent de s'affranchir partiellement de ce

problème. Ces conditions consistent à recentrer les particules autour de l'atome sur lequel les calculs sont effectués. Ceci revient à représenter des boîtes identiques tout autour de la boîte de simulation étudiée, dans la limite du rayon de coupure imposé par l'utilisateur. Ainsi, comme illustré sur la figure 2.2, même situées sur un bord de la boîte de simulation, on associe à une particule un nombre moyen d'interactions constant. De plus, lors de la redéfinition des positions et dans le

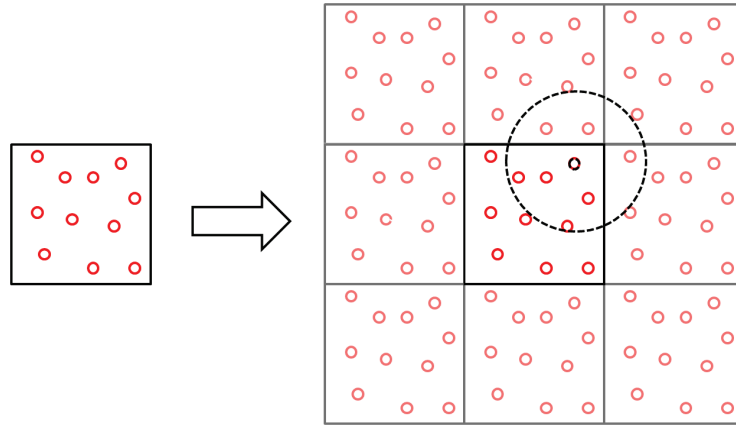


FIGURE 2.2: Représentation des conditions aux limites périodiques.

cas où elles seraient plus grandes que la taille de la boîte de simulation, l'atome n'est pas réfléchi élastiquement par les bords de la boîte, mais "renvoyé" au bord opposé. L'atome peut aussi être vu comme sortant de la boîte de simulation quand son homologue de la boîte opposée rentre, gardant ainsi le nombre de particules fixe. Des conditions aux limites périodiques plus élaborées peuvent être envisagées selon la géométrie de la boîte. Par exemple pour une boîte monoclinique (utilisée en cisaillement), les conditions aux limites de Lees-Edwards sont appliquées (figure 2.3). Ainsi une particule qui sortirait de la boîte en x_0 rentrerait à nouveau en x_1 , coordonnée dépendant de la déformation δu de la boîte de simulation. Il est de plus nécessaire de noter que le rayon de coupure doit être inférieur à la moitié de la taille de boîte, sans quoi, l'interaction d'une particule pourrait se faire avec elle-même, ou plutôt son image dans une boîte voisine; l'interprétation physique en serait alors hasardeuse. Ainsi pour une taille de boîte finie, et quelle que soit sa géométrie, la simulation ne rend pas compte des effets de bords sans s'affranchir des effets de taille, et évolue dans un ensemble statistique à nombre de particules constant. Il reste néanmoins nécessaire de définir des ensembles statistiques se-

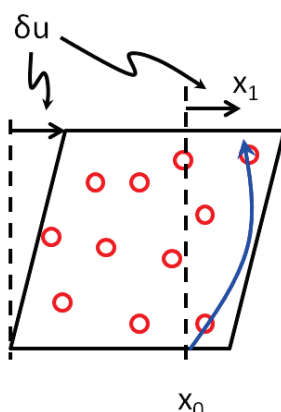


FIGURE 2.3: Représentation des conditions aux limites périodiques de Lees-Edwards.

lon les paramètres que l'on souhaite étudier, à température, volume ou pression constants. L'ensemble statistique dans lequel les particules vont évoluer fait l'objet de la partie suivante.

2.2.3 Les ensembles statistiques

Le potentiel gouvernant les interactions interatomiques étant défini, il reste à fixer l'ensemble statistique dans lequel les atomes vont évoluer. Plusieurs ensembles peuvent être envisagés. Pour la plupart des modélisations, il est commun de travailler dans un système isolé. Dès lors l'ensemble micro-canonique est requis, l'énergie est donc fixe et le système n'interagit pas avec l'extérieur. Certaines expériences vont nécessiter d'utiliser un thermostat, ceci se fait dans l'ensemble canonique. L'énergie totale du système peut donc varier puisqu'un bain thermique va interagir pour apporter ou bien absorber la quantité désirée d'énergie. On peut aussi vouloir garder la température constante, faire varier le volume du système et ainsi fixer la pression. Les aspects généraux de ces ensembles statistiques sont abordés dans les sous-parties suivantes.

Energie constante

La dynamique moléculaire à énergie constante a en réalité déjà été introduite dans ce travail, puisqu'elle consiste au travers de l'algorithme de Verlet à conserver l'énergie interne du système. La vitesse de chaque particule est ainsi déduite et

redistribuée à chaque pas de temps, selon l'énergie dont dispose le système initialement et le potentiel d'interaction duquel dérive la force.

Température constante

De manière générale, le rôle d'un thermostat est de fournir ou d'enlever de l'énergie à un système, permettant ainsi de réguler la température. Il existe en dynamique moléculaire plusieurs méthodes pour cela [9] [69]. L'une d'entre elles consiste à redistribuer les vitesses aux particules à l'aide d'un facteur comprenant la température instantanée et la température désirée ($\lambda = \sqrt{(T_0/T)}$); le lien entre la température et les vitesses se faisant au travers de :

$$\frac{3}{2}NkT = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (2.17)$$

Le facteur λ permet de s'approcher plus ou moins rapidement de la température T_0 que l'on souhaite atteindre tenant compte de la température actuelle T . Le facteur correcteur, ainsi que la méthode, peuvent être enrichis en introduisant un facteur tenant compte d'un temps de relaxation τ , fréquence de re-calculation des vitesses (thermostat de type Berendsen [9]), tel que :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

Avec T_0 la température désirée, Δt le pas de temps associé à la simulation et τ le temps au bout duquel les vitesses sont redéfinies. Cette expression introduit la méthode suivante puisque τ peut être assimilé à l'inverse d'un coefficient visqueux. Une autre approche consiste à dissiper de l'énergie au travers d'une force visqueuse supplémentaire. Cette force a été historiquement nommée force de Langevin, de par la mise en équation, en 1908, du mouvement Brownien de particules en suspension dans un liquide [53] par Paul Langevin. Ce thermostat est stochastique, car il utilise une force aléatoire dont l'amplitude moyenne au cours du temps est nulle ($\langle \vec{F}(t) \rangle = 0$) mais dont l'écart quadratique moyen est défini non nul ($\langle \delta \vec{F}^2(t) \rangle = Q$). Du fait du caractère aléatoire, la fonction d'auto-corrélation de ces forces est décrite par une indépendance pour des temps différents :

$$\langle \vec{F}(t_0) \vec{F}(t_1) \rangle = Q \delta(t_0 - t_1), \quad (2.19)$$

où δ symbolise le Kronecker et Q représente l'amplitude de fluctuation moyenne et est reliée à la température que l'on veut atteindre. L'idée générale est donc

d'imposer la température de l'ensemble du système au travers de l'amplitude de fluctuation des forces atomiques.

Une autre approche consiste à utiliser le thermostat dit de *Nosé-Hoover* dont l'idée est de rajouter un degré de liberté fictif, dans l'expression du Lagrangien, qui va interagir avec le système physique au travers d'une redéfinition des vitesses. Ceci peut être vu comme l'interaction avec un réservoir externe qui va fournir ou absorber de l'énergie [69]. De manière générale, le thermostat de Nosé-Hoover a été utilisé pour nos simulations.

Pression constante

De la même manière que pour fixer la température, il est possible de mettre en place un barostat, représenté lui aussi par un degré de liberté supplémentaire, qui va permettre en faisant varier le volume de garder la pression fixe. Ce degré de liberté agit comme un piston, auquel il faut associer une masse et une inertie. Ces paramètres permettent de définir un temps de relaxation que l'utilisateur doit fixer pour définir une fréquence de réinitialisation du volume. Ainsi, Berendsen [9] définit un facteur de renormalisation de la taille de la boîte μ , tel que :

$$\mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} (P_0 - P) \right]^{1/3} \quad (2.20)$$

Précisons que mathématiquement parlant τ a la dimension d'un temps fois une pression et qu'il est un paramètre de la simulation nous permettant de converger plus ou moins rapidement vers la pression P_0 désirée. Dans le cas d'une boîte monoclinique, la pression devient un tenseur :

$$\underline{\underline{P}} = \frac{1}{V} \left[\sum_i m_i v_i \otimes v_i + \sum_{i < j} r_{ij} \otimes F_{ij} \right] \quad (2.21)$$

Où la composante $P_{\alpha\beta}$ dénote la pression exercée sur la surface décrite par le vecteur normal $\vec{\alpha}$ par les forces de composante $\vec{\beta}$. Le volume, V , est décrit par les vecteurs des bords de la boîte de simulation tel que :

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (2.22)$$

Tout ceci est développé dans le papier de M. Parrinello et A. Rahman [70], ainsi que celui de H. J. C. Berendsen [9]. Ces différents ensembles permettent donc d'effectuer des moyennes statistiques selon les paramètres thermodynamiques que l'on souhaite

fixer. Nous pouvons dès lors les utiliser pour générer des configurations de silice amorphe, caractériser la structure des verres ainsi obtenus et enfin appliquer des contraintes mécaniques pour étudier la réponse du matériau.

2.3 Obtention d'un verre de silice : Résultats et discussions

Nous sommes partis de différentes tailles de boîtes allant du nanomètre à un peu moins d'une vingtaine de nanomètres, mettant ainsi en jeu de 192 à 375 000 particules. Ces différentes tailles sont utilisées d'une part pour permettre d'observer s'il y a des effets de taille finie, et d'autre part dans un souci technique de vérification du bon fonctionnement des différents protocoles mis en place sur des petites boîtes, avant de lancer des simulations coûteuses en temps sur des boîtes plus importantes. Les différentes tailles sont résumées dans le tableau 2.2.

La configuration de départ est la cristobalite- β , qui est le dernier état cristallin

Nombre de particules	Taille de boîte (nm)
192	1.433
648	2.1498
3000	3.583
24000	7.166
81000	10.75
192000	14.332
375000	17.915

TABLE 2.2: Tailles des différents échantillons de verre de Silice préparés

avant la liquéfaction à pression atmosphérique (figure 2.5). La maille élémentaire est cubique et les symétries selon les symboles de Hermann-Mauguin sont $4/m \bar{3} 2/m$. La brique élémentaire constituant tout composé de silice est le tétraèdre SiO_4 (figure 2.4).

L'échantillon est ensuite amené à la température de $5200K$ pendant $10ps$, permettant la diffusion des particules. L'ensemble est enfin amené à une température de $10^{-5}K$ avec une vitesse de trempe de $5.2 \cdot 10^{+12}K \cdot s^{-1}$. La température de $10^{-5}K$ a été choisie suivant [106], car c'est une température suffisamment faible pour ne pas permettre l'activation de réarrangements structuraux lors d'une déformation. Ainsi, tous les réarrangements structuraux qui auront lieu seront la conséquence de la déformation elle-même, l'énergie thermique étant insuffisante pour les déclencher.

La boîte de simulation est finalement relaxée à pression constante à l'aide d'un barostat de Berendsen pour s'affranchir de contraintes résiduelles. Nous pouvons

Systeme réticulaire cubique

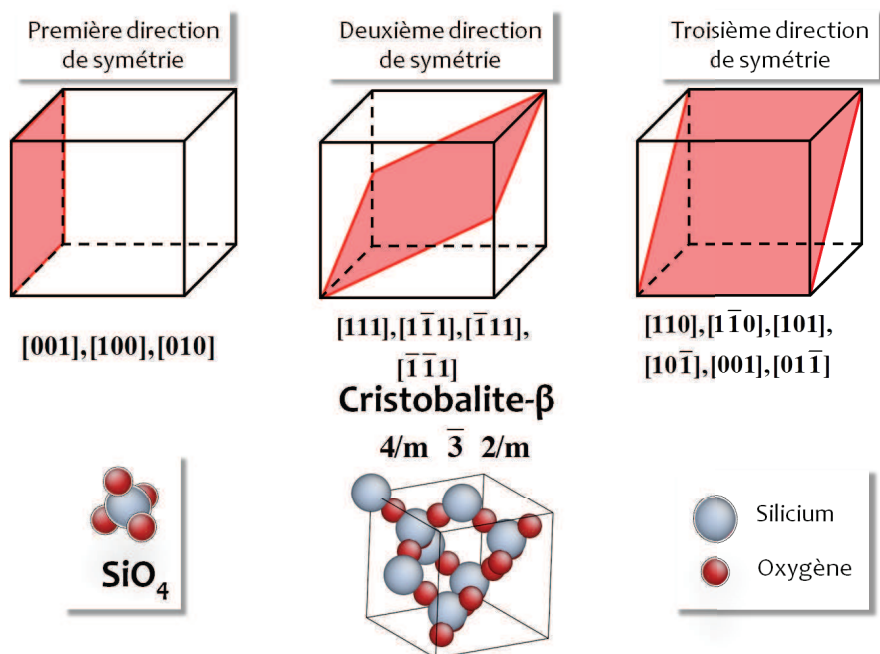


FIGURE 2.4: Description de la maille élémentaire de la cristobalite- β . Les indices de symétrie $4/m \bar{3} 2/m$, correspondent respectivement et selon l'ordre donné par les trois différents plans de symétrie du système réticulaire cubique à la coexistence d'un axe de rotation d'ordre 2 et d'un miroir, une rotation impropre d'ordre 3 et enfin la coexistence d'un axe de rotation d'ordre 4 et d'un miroir.

alors étudier les propriétés structurales et dynamiques de l'échantillon ainsi obtenu.

2.3.1 Structure

La fonction de corrélation de paire, $g(r)$, est le premier outil permettant de caractériser la structure, et s'exprime sous la forme suivante :

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N \langle \rho \rangle} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \rangle \quad (2.23)$$

Cette fonction permet de décrire la probabilité que deux particules ont d'être séparées d'une distance r . La fonction de corrélation de paire est représentée pour la silice sur la figure 2.6. Celle-ci nous renseigne tout d'abord sur un aspect général des

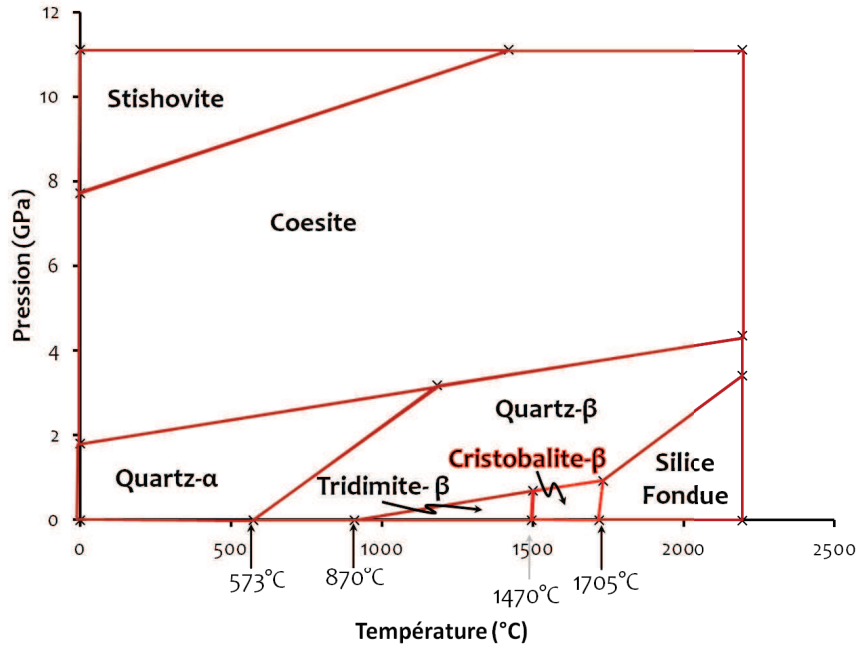


FIGURE 2.5: Diagramme de phase de la silice.

verres : un ordre à courte distance, identique aux cristaux, qui met en évidence une structure élémentaire qu'est le tétraèdre SiO_4 . L'autre information est la présence d'un désordre à grande distance. En effet la fonction de corrélation de paire tend vers la valeur de 1 pour des distances supérieures au nanomètre. Ceci a bien été décrit et imagé par B. E. Warren en 1937 [113] lors des premières expériences de rayons X sur les verres et les liquides, lorsqu'il écrit : "If a man sitting on a silicon atom could look no farther than the nearest and next nearest atoms, he would not know whether he was in a piece of silica glass or in a cristobalite crystal."

La diffraction de rayons X ou la diffusion inélastique de neutrons permettent de remonter à la fonction de corrélation de paire par le biais du facteur de structure $S(q)$. C'est cette grandeur que l'on peut directement lier à l'expérience une fois normalisée en fonction des espèces présentes et du type d'expérience. Le facteur de structure non normalisé s'obtient en faisant la transformée de Fourier de la fonction corrélation de paire, de telle manière que :

$$S_{\alpha\beta}(q) = \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.24)$$

Où le couple α, β décrit les atomes que l'on étudie. Pour la diffraction de neutrons il suffit de normaliser le facteur de structure par la concentration de chaque espèce

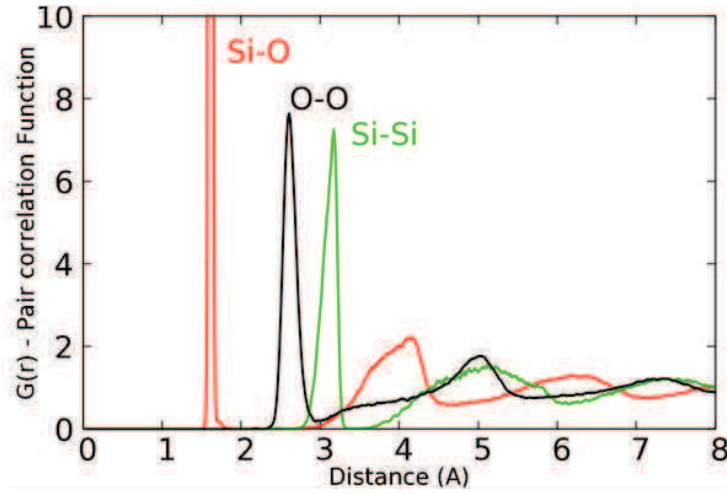


FIGURE 2.6: Fonction de corrélation de paire des différentes espèces présentes dans la silice obtenue par le potentiel BKS dans un échantillon de 24000 particules.

et par le facteur de diffusion de telle manière que :

$$S^N(q) - 1 = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta [S_{\alpha\beta}(q) - 1] \quad (2.25)$$

c_i représente la concentration atomique de l'espèce i , b_i la longueur de diffusion des neutrons pour l'espèce i , et S_{ij} le facteur de structure partiel mettant en jeu les espèces i et j ($b_O = 5.805 fm$ et $b_{Si} = 4.15071 fm$). On peut ainsi comparer direc-

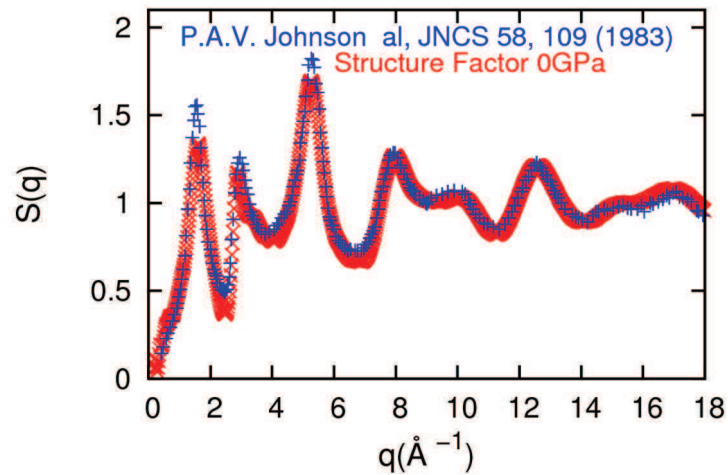


FIGURE 2.7: Facteur de structure obtenu depuis la fonction de corrélation de paire (rouge) comparé à la diffraction de neutron obtenu expérimentalement [47](bleu).

tement nos résultats obtenus sur des boîtes de 24000 atomes avec les expériences (Figure 2.7). Nos calculs et les mesures effectuées par P.A.V. Johnson et al. [47] sont en très bon accord, et nous laissent penser que la structure de la silice est fidèlement reproduite par le potentiel que nous utilisons.

Il est aussi possible de représenter le facteur de structure pour des expériences de diffraction de rayons X. Contrairement à la diffusion de neutrons où le facteur de normalisation est constant, pour les rayons X il dépend de q et de E , l'énergie incidente d'excitation.

$$S^{RX}(q) - 1 = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta f_\alpha(q, E) f_\beta(q, E) [S_{\alpha\beta}(q) - 1] \quad (2.26)$$

Ce facteur de normalisation est complexe, et s'exprime sous la forme suivante :

$$f_\alpha(q, E) = f_0(q) + \Delta f_1(q, E) + i\Delta f_2(q, E) \quad (2.27)$$

La partie imaginaire correspond à l'absorption de l'énergie incidente par l'atome. La partie réelle, quant à elle, est décomposée en deux parties, l'une, $f_0(q)$, correspond à la diffusion élastique, les autres $\Delta f_{1,2}(q, E)$ à la diffusion inélastique. Les deux termes en Δ sont des facteurs correcteurs déduits du rapport de la fréquence d'oscillation des électrons autour du noyau et de la fréquence des électrons due à l'excitation électromagnétique. Ces deux facteurs correctifs sont donc propres à l'espèce atomique considérée. Néanmoins, cette méthode donne une bonne approximation jusqu'aux environs de 6\AA^{-1} , au delà les courbes expérimentales et théoriques ne sont plus en bon accord. Sur la figure 2.8 sont représentées les contributions des parties réelle f_1 et imaginaire f_2 selon l'énergie utilisée pour le silicium et l'oxygène. L'intérêt expérimental que l'on apporte aux rayons X, est la possibilité de faire varier l'absorption de l'énergie incidente par une espèce atomique bien déterminée, et ainsi de mettre en évidence les différentes structures atomiques.

Comme nous l'avons observé précédemment à l'aide de la fonction de corrélation de paire, des bases élémentaires - que sont les tétraèdres de SiO_4 - forment le verre de silice. C'est l'agencement, de ces tétraèdres entre eux, qui peut jouer un rôle important lors d'un réarrangement structural. Aussi, il convient de tracer la distribution angulaire des atomes d'oxygène faisant le lien entre les tétraèdres (Angles Si-O-Si dits inter-tétraédriques) correspondant à l'agencement des tétraèdres entre eux, ainsi que la distribution angulaire des atomes de Silicium entourés de leur

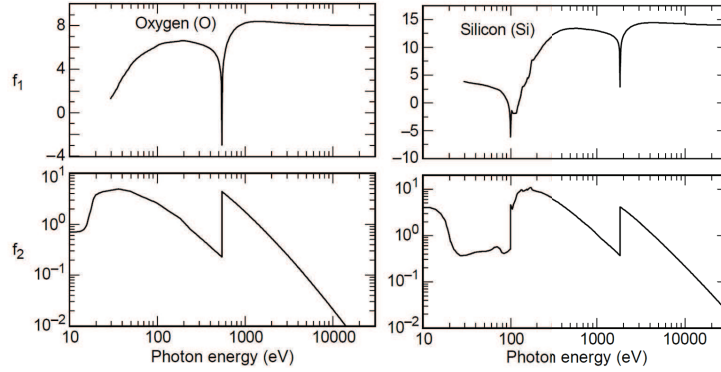
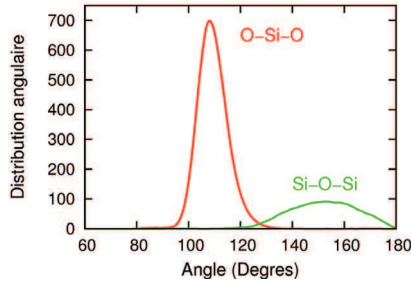


FIGURE 2.8: Facteur de forme atomique en fonction de l'énergie incidence, pour le silicium et l'oxygène , tiré du X-ray data booklet [117].



	0 GPa
Si-O-Si	151.5° 144°[66] 148.3°[68] 152°[21]
O-Si-O	109.5° 109.5°[66] 109.47°[68] 109.7°[21]

FIGURE 2.9: A gauche : Distributions angulaires obtenues pour les échantillons de 24000 particules. A droite : Valeurs en degrés des maxima des distributions angulaires Si-O-Si(inter-tétraèdres) et O-Si-O(intra-tétraèdres). Les données des simulations sont comparées avec celles de la littérature

premiers voisins d'oxygène pour suivre l'évolution même des tétraèdres (Angles O-Si-O dits intra-tétraédriques)(Figure 2.9).

2.3.2 Dynamique

L'information sur la dynamique du système est accessible au travers des relations dites de Green-Kubo. Par exemple la viscosité est reliée à la fonction d'auto-corrélation du tenseur des contraintes de la manière suivante :

$$\eta = \frac{1}{k_b T V} \int_0^\infty dt \langle A_{\alpha\beta}(t) A_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (2.28)$$

Où $A_{\alpha\beta}(t)$ représente le tenseur des contraintes, et a pour expression :

$$A_{\alpha\beta} = \sum_{i=0}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \sum_{i=0}^N \sum_{j>i}^N F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \quad (2.29)$$

2. LES OUTILS NUMÉRIQUES

Il est ainsi possible de calculer la densité d'état vibrationnel (VDOS) en faisant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses :

$$g(\omega) = \int_0^\infty \frac{1}{k_b T} \sum_j m_j \langle v_j(t) \cdot v_j(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (2.30)$$

Cette étude de la fonction d'auto-corrélation est un moyen de sonder les états vibrationnels accessibles au travers de l'énergie thermique fournie au système. La transformée de Fourier permet de répertorier les fréquences caractéristiques des vibrations des atomes autour de leur position à l'équilibre. Expérimentalement, la VDOS est accessible au travers de la diffusion de neutrons inélastique et la comparaison entre expériences et simulations est représenté sur la figure 2.10. La

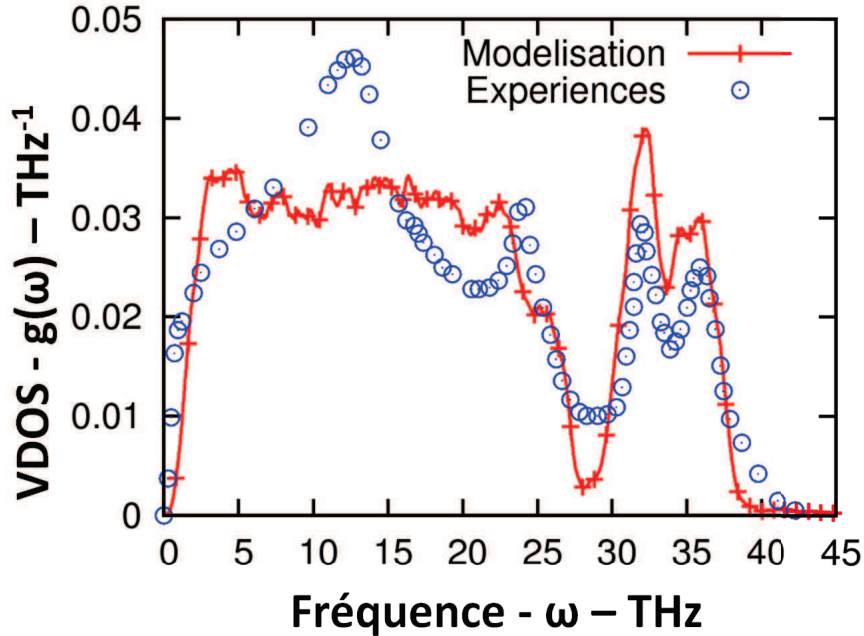


FIGURE 2.10: Densité d'état vibrationnel calculée pour 24 000 atomes (rouge) comparée aux expériences de diffusions de neutrons inélastiques [4] (points bleus).

correspondance est nettement discutable et moins bonne que la structure. Il faut noter que malgré les similitudes pour les hautes fréquences, on observe que le potentiel empirique utilisé peine à décrire les vibrations ayant des fréquences allant de 200 à 500 cm^{-1} . La VDOS est une caractéristique dynamique importante d'un matériau. En effet, au-delà de la simple vision de l'atome qui oscille autour de sa position d'équilibre, il faut voir le comportement diffusif des ondes au sein du

matériau. La propagation des ondes sonores et la diffusion thermique se font au travers de la vibration des atomes, soit le mouvement des phonons dans le matériau. Dans les matériaux désordonnés, tels que les verres, il subsiste une caractéristique jusqu'alors universelle. Une anomalie dans la propagation des ondes acoustiques de longueurs d'onde de quelques nanomètres, affectant aux basses températures la chaleur spécifique et la conductivité thermique. Cet aspect est développé plus en détail dans le chapitre 4. Une explication est donnée à cette anomalie, et fait l'hypothèse d'hétérogénéités élastiques à l'échelle nanométrique [30, 31]. Des domaines plus ou moins cohésifs coexisteraient et seraient à la base de nano-inhomogénéité élastiques (typiquement de l'ordre du nanomètre dans la silice). L'étude des modes de vibration d'un matériau sous contrainte a ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'inhomogénéités élastiques dans des verres modèles de type Lennard-Jones [102].

2.4 Conclusion

Nous avons donc un outil de simulation numérique qu'est la dynamique moléculaire, avec l'utilisation d'un potentiel empirique pour la silice qui a été modifié pour nous permettre de diminuer les temps de calculs pour les différentes étapes de calcul qui suivent. Malgré ces modifications, l'analyse de la structure, au travers de la fonction de corrélation de paire et du facteur de structure, est cohérente avec les expériences. Notre objectif est de comprendre l'influence du cisaillement et de la compression sur la structure ainsi que sur la dynamique, c'est à dire sur le comportement vibrationnel. Expérimentalement, la diffusion Raman donne accès aux modes de vibration. L'étude du spectre Raman sous pression est réalisable, mais l'interprétation du spectre ne permet pas de donner une compréhension exacte des phénomènes physiques qui apparaissent, et encore moins de donner des informations sur l'évolution de la structure. C'est ici que la dynamique moléculaire peut beaucoup nous apporter. En effet nous pouvons suivre l'évolution de la structure sous pression ainsi que celle des modes de vibration et donc du spectre Raman que nous allons modéliser dans cette étude. En parallèle de l'évolution du spectre Raman, nous pourrions visualiser les modes de vibration et la structure des échantillons soumis à des contraintes mécaniques. Le chapitre qui suit traite la réponse mécanique de la silice au travers de la compression hydrostatique et du cisaillement. Des compa-

2. LES OUTILS NUMÉRIQUES

raisons avec les résultats expérimentaux sont effectuées pour s'assurer de la bonne modélisation de notre matériau. Enfin le chapitre suivant s'intéresse au caractère vibratoire de la matière, ainsi que les aspects spectroscopiques expérimentaux, ce en vue de suivre l'évolution des modes de vibration lorsque le verre est soumis à une contrainte mécanique.

3 Réponse mécanique de la silice

Sommaire

3.1	Introduction	28
3.2	La déformation dans les amorphes	31
3.2.1	Validité de l'approche numérique	31
3.3	Compression hydrostatique	33
3.3.1	Introduction	33
3.3.2	Démarche et protocole	34
3.3.3	Module de rigidité	35
3.3.4	Analyse de l'évolution structurale	45
3.3.5	Conclusion	52
3.4	Cisaillement à volume constant	53
3.4.1	Démarche et premiers résultats	53
3.4.2	Analyse du comportement Elasto-Plastique de la silice densifiée	57
3.4.3	Limite d'élasticité - Ecoulement plastique	63
3.4.4	Conclusion	66
3.5	Cisaillement à pression constante	67
3.5.1	Démarche	67
3.5.2	Evolution des modules d'élasticité sous pression	68
3.5.3	Loi de comportement et déplacement non-affine	70
3.5.4	Limite Elastique : Loi d'écoulement.	73
3.5.5	Conclusion	77
3.6	Perspectives : Les sodo-silicates	78
3.6.1	Présentation de l'étude	78
3.6.2	Caractérisation du verre sodo-silicaté	79
3.6.3	Chargement mécanique	82

3.1 Introduction

Cadre de l'approche scientifique

L'étude du comportement mécanique de la silice va s'effectuer dans le cadre de la théorie classique de l'élasticité. Ainsi, il est nécessaire de rappeler les hypothèses sous jacentes à cette théorie.

La première hypothèse considère que la description des propriétés mécaniques d'un solide peut se faire entièrement au travers d'un seul champ continu : le champ de déplacement ($\vec{u}(\vec{r})$) des volumes élémentaires constituant le matériau. Deux approches vont permettre de décrire le déplacement de ces éléments de volume, et vont mener à deux expressions différentes des paramètres nécessaires à la description de la réponse mécanique continue. La première approche, dite eulérienne, consiste à définir le champ de déplacement en fonction de la position actuelle des éléments de volume. La seconde approche, Lagrangienne, définit le vecteur position en fonction la configuration initiale.

La seconde hypothèse consiste à considérer que les forces qui agissent sur les éléments de volume sont de courtes distances. En effet nous ne rentrerons pas dans les considérations faites sur les théories non-locales de l'élasticité développées par A.C. Eringen [33], mettant en jeu des liaisons élastiques entre des éléments de volume non-voisins. Ceci nous amène à ne considérer que les termes du premier ordre des dérivées spatiales.

Enfin la troisième hypothèse considère que le mouvement d'un corps rigide sous l'effet d'une translation ou d'une rotation n'affecte pas l'énergie interne du système. Cette hypothèse nous place ainsi loin des développements formulés par E. et F. Cosserat [22], et nous permet d'avoir des tenseurs de contraintes et de déformations symétriques [88].

Ainsi dans le cadre d'une approche Lagrangienne, il est possible de définir une énergie mécanique telle que :

$$E_{ML} = \int_{V_0} \underline{\underline{\pi}} : \underline{\underline{e}} dV_0 \quad (3.1)$$

Où $\underline{\underline{e}}$, est le tenseur des déformations de Green-Lagrange dont la variable conjuguée associée, $\underline{\underline{\pi}}$, est le second tenseur des contraintes de Piola-Kirshoff et V_0 le volume

initial de l'échantillon. Le tenseur des déformations de Green-Lagrange est défini tel que :

$$\underline{\underline{\epsilon}} \equiv \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\nabla u}}(X, t) + {}^t \underline{\underline{\nabla u}}(X, t) + {}^t \underline{\underline{\nabla u}}(X, t) \cdot \underline{\underline{\nabla u}}(X, t) \right) \quad (3.2)$$

Il est aussi possible de définir une énergie mécanique associée à la description Eulérienne, s'exprimant sous la forme suivante :

$$E_{ME} = \int_V \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\epsilon}} dV \quad (3.3)$$

Où V est le volume actuel de l'échantillon et où le tenseur des déformations est défini tel que :

$$\underline{\underline{\epsilon}} \equiv \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\nabla u}}(x, t) + {}^t \underline{\underline{\nabla u}}(x, t) \right) \quad (3.4)$$

On peut montrer [88] que le tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\underline{\sigma}}$, intervient dans le principe fondamental de la dynamique tel que :

$$\rho(\underline{x}, t) \underline{\underline{\gamma}}(\underline{x}, t) = \text{div} \underline{\underline{\sigma}} + \rho(\underline{x}, t) \cdot \underline{\underline{f}}_{ext} \quad (3.5)$$

Ainsi, nous pouvons donner une interprétation physique au tenseur des contraintes de Cauchy. Il décrit les forces par unité de surface agissant sur l'élément de volume situé en x à l'instant t . Le tenseur de modules d'élasticité peut être, quant à lui, défini depuis l'énergie Lagrangienne tel que :

$$e_{ML} = \underline{\underline{\pi}}^0 : \underline{\underline{\epsilon}} + \frac{1}{2} \underline{\underline{\epsilon}} : \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} : \underline{\underline{\epsilon}} + \dots \quad (3.6)$$

et

$$\underline{\underline{\pi}} \equiv \frac{\partial e_{ML}}{\partial \underline{\underline{\epsilon}}} = \underline{\underline{\pi}}^0 + \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} : \underline{\underline{\epsilon}} + \dots \quad (3.7)$$

$\underline{\underline{\pi}}^0$ correspondant dans cette description aux contraintes gelées présentes dans le matériau . L'équation 3.7 est valable localement, et il est possible de définir un module effectif tel que :

$$\langle \underline{\underline{\pi}} \rangle = \langle \underline{\underline{\pi}}^0 \rangle + \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}_{eff} : \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle + \dots \quad (3.8)$$

Des limites supérieures (Voigt 1889) et inférieures (Reuss 1929) ont pu être calculées permettant ainsi de borner les valeurs de $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}_{eff}$. L'écart à la déformation homogène permet de définir le champ de déplacement non-affine :

$$\underline{u}_{non-aff}(\underline{x}) \equiv \underline{u}(\underline{x}) - \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle \cdot \underline{x} \quad (3.9)$$

Le déplacement non-affine ($u_{non-aff}(\underline{x})$) apparaît aussi dans les contributions surfaciques aux bornes de Voigt et de Reuss [103]. Microscopiquement, c'est un déplacement des atomes vers un état d'équilibre plus stable suite à une déformation macroscopique. L'introduction de ce déplacement particulier n'est pas anodine. En effet, les méthodes de dynamique moléculaire nous donnent accès à ce déplacement. Le paragraphe suivant décrit ce déplacement plus en détail.

Champ non-affine

Nous allons solliciter de trois manières différentes nos verres de silice : en compression hydrostatique, en cisaillement à volume constant et en cisaillement à pression constante. Quelle que soit la déformation appliquée, le pas de déformation consiste en un déplacement très petit devant la taille de la boîte suivi, soit d'une étape de minimisation de l'énergie, soit de pas de dynamique moléculaire pour atteindre un état d'équilibre stable. L'outil numérique que nous utilisons nous donne facilement accès à l'information microscopique. Notre démarche dans l'analyse des configurations obtenues après déformation sera de calculer le déplacement affine (dû à la déformation imposée) et de le soustraire au déplacement total entre deux configurations pour extraire le déplacement non-affine. Nous représentons sur la

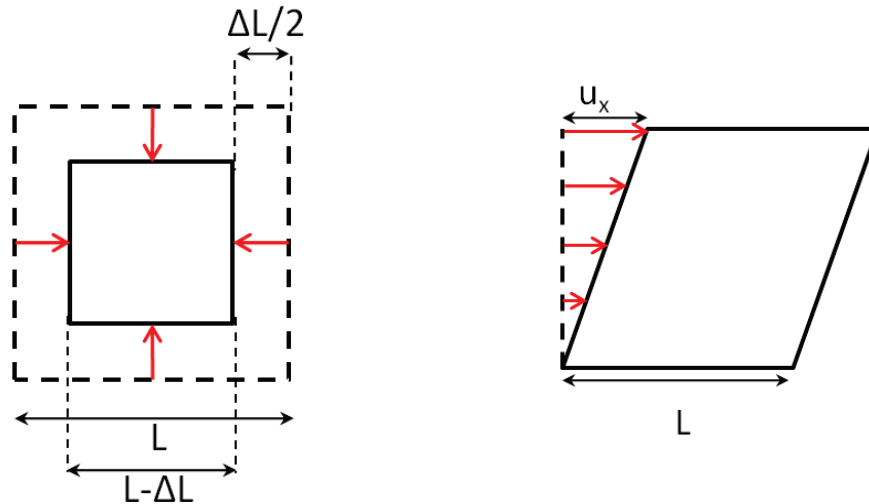


FIGURE 3.1: Représentation des déformations en compression et en cisaillement. Les flèches rouges correspondent à gauche au déplacement affine d'une compression hydrostatique, et à droite à celui d'un cisaillement. Au déplacement total il faut retirer le déplacement affine pour obtenir le déplacement non-Affine.

figure (figure 3.1) les deux types de déplacements affines que nous avons eus à calculer. L'étude en soit de ces déplacements se fera au travers du taux de participation, ou/et des moments de premier, second et troisième ordre des distributions des déplacements, nous permettant ainsi de déterminer respectivement la moyenne, l'écart quadratique moyen et l'asymétrie des distributions. Le taux de participation est une grandeur qui s'exprime telle que :

$$P.R. = \frac{1}{N} \frac{\left(\sum_{i=1}^N u_i^2\right)^2}{\sum_{i=1}^N u_i^4} \quad (3.10)$$

Ce paramètre permet d'expliquer davantage les mouvements collectifs des atomes lors d'un réarrangement. En effet, lorsque sa valeur tendra vers 1, cela signifiera que les déplacements sont totalement délocalisés et que toutes les particules bougent ensemble. En revanche pour des valeurs proches de $1/N$, cela signifiera que chaque particule aura un déplacement indépendant de ses voisines. Les valeurs intermédiaires donneront des indications sur le nombre de particules qui seront impliquées dans un déplacement collectif. On pourra ainsi déterminer une taille caractéristique de ces réarrangements.

3.2 La déformation dans les amorphes

3.2.1 Validité de l'approche numérique

Nous avons introduit le cadre de la théorie classique de l'élasticité accompagné du déplacement non-affine, il convient dès lors de déterminer si ces outils conviennent à l'étude des matériaux amorphes. L'approche numérique microscopique que nous utilisons nous amène à nous demander quelle est la limite de taille en dessous de laquelle la mécanique des milieux continus n'est plus valide. Une étude, réalisée par Tsamados & al [105], a montré qu'en dessous d'une certaine échelle, il n'était pas rigoureux d'appliquer la loi de Hooke, de considérer le milieu amorphe comme homogène et enfin de le considérer isotrope. Cette étude, utilisant un potentiel Lennard-Jones¹, a montré qu'au dessus de tailles supérieures à 20 distances inter-atomiques il était possible de décrire l'élasticité au travers de la loi de Hooke, et de considérer le matériau comme homogène et isotrope. La plupart de

1. Ce potentiel décrit brièvement dans le premier chapitre sur les méthodes numériques a l'avantage de représenter une interaction moléculaire type rendant ainsi possible l'analogie avec d'autres matériaux.

nos simulations sont réalisées sur des boîtes contenant 24000 atomes, soit environ 30 atomes par côté, nous plaçant ainsi au dessus de cette limite. Il nous sera ainsi possible d'apporter une description rendant compte du caractère macroscopique au travers des lois de comportement, et mettre donc en évidence le caractère élastique ou plastique du matériau en fonction de la déformation.

Loi de comportement - Elasticité et Plasticité

Trois différentes déformations vont être appliquées au verre de silice. La réponse à la déformation sera représentée par des courbes contraintes/déformations. Dans le cas de la compression hydrostatique, nous représenterons la pression en fonction de la variation relative de volume. Dans le cas du cisaillement à volume constant et du cisaillement à pression constante, nous regarderons l'évolution de la contrainte de cisaillement σ_{xy} en fonction de la contrainte en déformation de cisaillement ϵ_{xy} . La variation des contraintes en fonction de la déformation va permettre de caractériser le régime dans lequel nous nous situons. En effet, lors d'un aller-retour à un état sans contrainte suite à une déformation donnée, si la déformation finale est la même que l'initiale alors nous serons dans le domaine élastique. Au contraire, lorsque la déformation finale ne sera plus négligeable (la majorité des critères étant fixés à environ 0,2% de déformation résiduelle), alors nous serons rentrés lors de la déformation dans un régime plastique macroscopique. Il est néanmoins possible d'explorer un régime élastique tout en développant de la micro-plasticité [63]. Sur la figure 3.2 nous représentons les différents caractères cités précédemment pour des déformations en compression et en cisaillement. Le cadre de l'étude ainsi que la validité de notre modèle aux petites échelles auxquelles nous effectuons nos simulations, étant posés, nous allons présenter les trois déformations que nous allons appliquer au verre de silice. Dans un premier temps nous étudierons la réponse à une compression hydrostatique, et montrerons les similitudes avec les études expérimentales. Puis nous effectuerons des cisaillements à volume constant, qui nous permettront de mieux comprendre les réarrangements structuraux qui ont lieu lors de la déformation, et enfin nous exploiterons le cisaillement à pression constante, qui nous donnera des informations sur l'évolution du module d'élasticité de cisaillement sous pression et nous permettra de construire la courbe de charge. Ces trois déformations seront accompagnées d'une analyse microscopique, et nous donneront accès à une information complète sur le comportement élasto-plastique

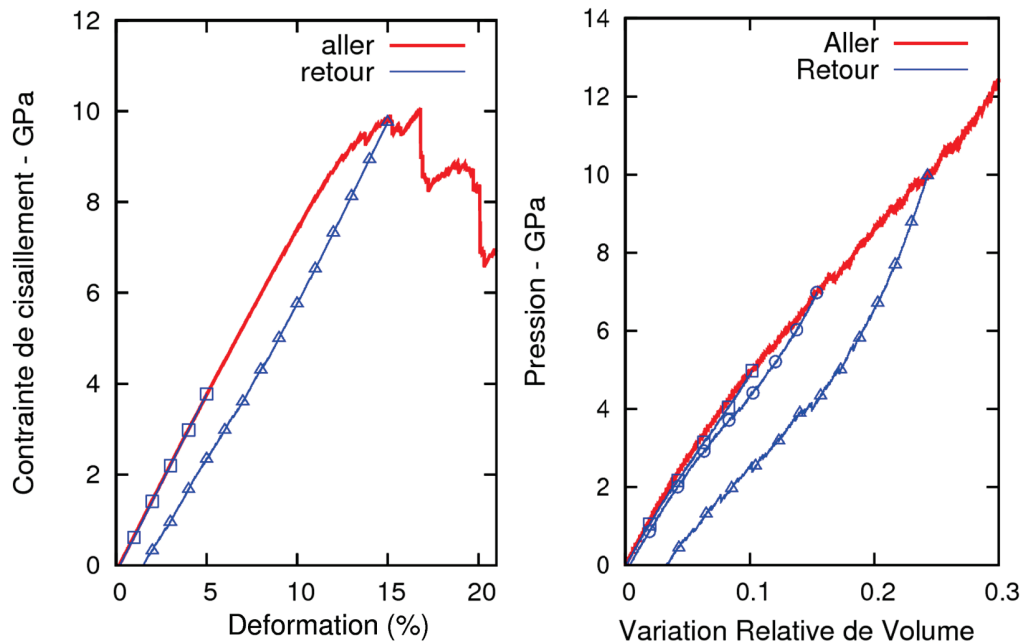


FIGURE 3.2: Représentation des lois de comportement en déformations Allers-retours. À gauche nous représentons une déformation en cisaillement, à droite une déformation en compression hydrostatique. Les courbes avec des symboles carrés correspondent à des déformations dans le domaine élastique et celles avec les symboles triangulaires correspondent à des déformations explorant le domaine plastique. Nous avons aussi représenté pour la déformation en compression hydrostatique une courbe ayant des symboles ronds. Cette courbe reste dans le domaine élastique, néanmoins le chemin suivi met en évidence la présence de micro-plasticité lors de la déformation.

de notre verre de silice modèle.

3.3 Compression hydrostatique

3.3.1 Introduction

Bien que le verre de silice ait donné lieu à de multiples études, son comportement sous contrainte mécanique soulève encore des questions. En effet, Kondo et al [52] ont montré un comportement contre-intuitif dans l'évolution des modules d'élasticité sous pression. On parle d'ailleurs plus communément d'anomalie, qui se traduit par exemple par une plus grande facilité à comprimer un verre de silice quand la pression augmente. Ceci reste néanmoins valable dans une gamme de pres-

sion restreinte, au delà de laquelle le module de rigidité augmente à nouveau. Pour comprendre ce comportement, nous souhaitons tout d'abord le reproduire pour en donner une description microscopique permettant d'interpréter le comportement macroscopique. Ceci passe par la modélisation de la déformation en compression et en décompression permettant à la fois l'analyse du matériau sous pression, mais aussi celle du matériau densifié de manière irréversible. Nous allons donc présenter la démarche et le protocole que nous avons utilisés pour cette étude en compression.

3.3.2 Démarche et protocole

Nous disposons de deux méthodes numériques pour compresser notre échantillon. En effet, soit nous utilisons la minimisation de l'énergie à pression désirée puis à volume constant, soit la dynamique moléculaire dans l'ensemble statistique NPT. Notre étude concernant les réarrangements microscopiques induits par un chargement mécanique, il est important de ne pas apporter une autre contribution énergétique au système. Ainsi, pour les simulations de dynamique moléculaire, nous effectuerons 2000 pas ($\Delta t = 1ps$) dans un régime athermal, et comme il a été montré par M. Tsamados [106], il nous suffira pour cela de faire évoluer notre système à une température de $10^{-7} \times T_{fusion}$.

En ce qui concerne la méthode de minimisation nous appliquons une pression hydrostatique de 25 bars, et minimisons l'énergie à pression constante (faisant ainsi varier le volume), puis minimisons à volume constant pour assurer l'équilibre des forces. Il se peut que la pression appliquée ne soit pas suffisante pour faire évoluer l'échantillon dans une configuration différente, dans un tel cas nous incrémentons la pression à nouveau de 25 bars, réappliquons la méthode de minimisation et réitérons cette opération jusqu'à l'obtention d'une configuration différente. Nous avons comparé l'évolution du comportement mécanique sous pression hydrostatique pour les deux méthodes de simulation (Dynamique Moléculaire et Minimisation) et l'avons représenté sur la figure 3.3. Les deux méthodes présentent un comportement similaire. Néanmoins, lorsque l'on agrandit la fenêtre, la méthode de minimisation montre des chutes de pression brusques à volume imposé, qui ne sont pas visibles avec la méthode de dynamique moléculaire qui tend plutôt à les lisser. Nous utiliserons par la suite principalement la méthode de minimisation.

Dans l'étude du comportement plastique nous aurons aussi besoin de revenir à des pressions nulles et d'observer les changements irréversibles qui ont pu apparaître

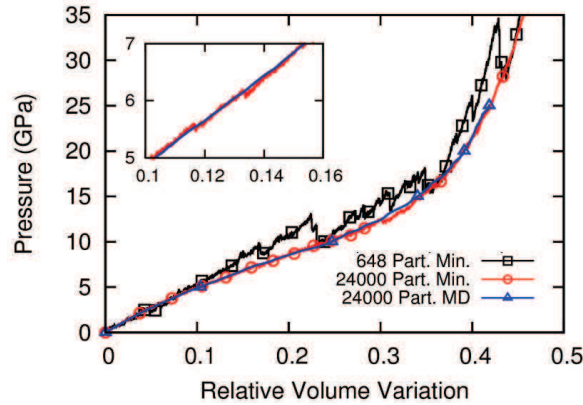


FIGURE 3.3: Comparaison de deux différentes méthodes de compression pour 24000 atomes (bleu et rouge). En noir est superposé la même compression pour un échantillon de plus petite taille (648 particule soit une boîte de 2.1 nm de coté) avec la méthode de minimisation.

au cours de la déformation. Nous avons donc effectué des cycles en pression selon deux protocoles distincts. Pour cela nous utilisons un set de pressions maximales ($P_{max}=2,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25$ GPa) depuis lesquelles nous avons décompressé notre système. Le premier protocole que nous avons appelé "One Shot" consiste à reprendre les configurations que nous avons lors de la montée en pression présentées sur la figure 3.3 et à effectuer des décompressions depuis différents P_{max} jusqu'à atteindre une pression nulle. Le second protocole, "cyclique", quant à lui, consiste à emprunter un chemin cyclique ($0 \rightarrow P_{max}^1 \rightarrow 0 \rightarrow P_{max}^2 \rightarrow 0 \rightarrow P_{max}^3$ etc ...) pour explorer les différentes pressions maximales. On différencie ces deux méthodes par leur histoire respective; leur comparaison peut ainsi apporter des indices sur le rôle de l'état initial lors d'un chargement mécanique. Nous allons donc utiliser les différents protocoles présentés pour étudier le comportement mécanique de la silice. Dans un premier temps nous regarderons l'évolution du module de rigidité en fonction de la pression appliquée. Puis nous quantifierons la densification après un chargement, et étudierons les changements microscopiques qui ont amené à cette densification.

3.3.3 Module de rigidité

Cette étude prend place dans le cadre de la compréhension de la réponse du verre de silice soumis à une contrainte mécanique de compression. La première

approche de simulation, pour valider le potentiel dont nous nous servons, est de reproduire la réponse à une compression pure. Aussi l'étude du module de rigidité est indispensable puisqu'il donne accès à la réponse du matériau soumis à une contrainte de compression. L'expression du module de rigidité est la suivante :

$$K = -V_0 \frac{dP}{dV} \quad (3.11)$$

Ce module rend compte de la proportionnalité entre la variation de pression et la variation relative de volume. Nous avons mesuré pour les compressions que nous avons effectuées ce module moyenné sur des fenêtres de $\Delta P = 0,1$ GPa et reporté les valeurs en fonction de la pression sur la figure 3.4. Cette figure met clairement

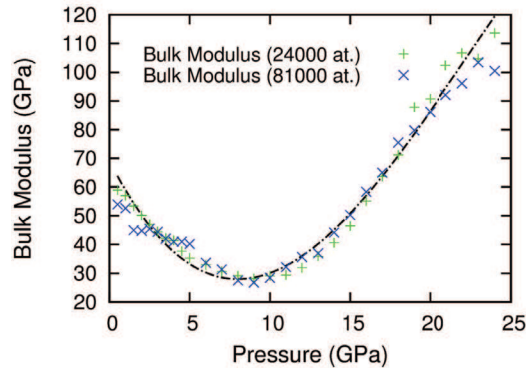


FIGURE 3.4: Etude du module de rigidité en fonction de la pression pour des échantillons de 24000 et 81000 particules.

en évidence la présence d'une anomalie dans l'évolution du module d'élasticité de rigidité en fonction de la pression. Ceci est qualitativement en accord avec les observations expérimentales [52] [121] [28], pour lesquelles la valeur minimale du module de rigidité est aux alentours de 2,5GPa, alors que nous la mesurons aux alentours de 8GPa dans nos modélisations. Notons aussi que ce comportement est le même pour deux échantillons de tailles différentes (7 et 10 nm). Ce comportement mécanique n'avait jusqu'à présent pas d'explications précise, même si Huang et collaborateurs [43] l'ont associé à un changement de forme d'anneaux dans la structure locale de la silice (transition $\beta \rightarrow \alpha$ emprunté à la cristobalite). Pour comprendre ce comportement nous avons effectué plusieurs chargements en compression selon le protocole suivant.

Nous sommes partis de la rampe en pression déjà réalisée précédemment. Depuis 15GPa nous avons décompressé le système puis re-compressé depuis des pressions

de 2 et 10GPa. Le schéma de ce protocole est résumé sur la figure 3.5. De ce

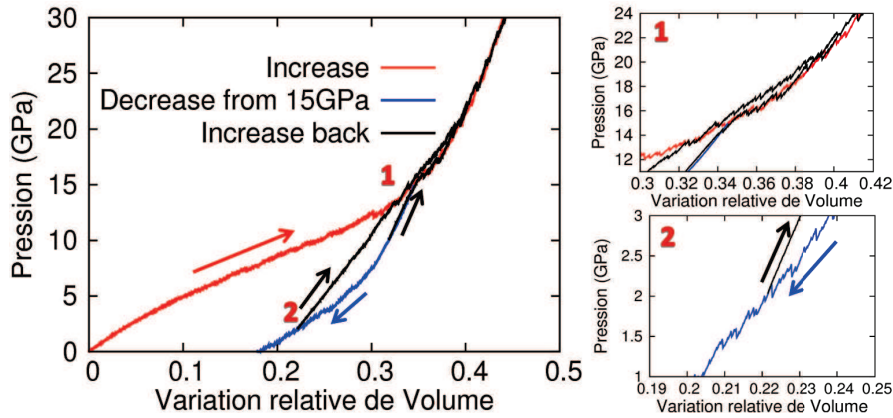


FIGURE 3.5: Etude de la réponse mécanique avec un enchaînement de compressions et de décompressions.

test, il faut relever deux éléments intéressants. Le premier se discerne bien sur la figure principale (gauche) : quelle que soit la pression depuis laquelle la recompression est effectuée, l'échantillon retrouve un comportement similaire lorsqu'il revient à la pression maximale atteinte précédemment. On est ainsi en présence d'une **mémoire structurale** de l'échantillon sous pression. Le second élément relevé concerne la succession des branches élastiques et des chutes de pression. En effet, sur les figures représentant la pression en fonction de la variation relative de volume, la pente (soit le module de rigidité), correspond à une succession de branches élastiques linéaires et de chutes de pression. On distingue deux "types de pentes" sur la même courbe. Une première pente correspond à un lissage de la courbe. Cette pente est la même qu'en dynamique moléculaire. Une seconde pente correspond aux branches élastiques entrecoupées de chutes de pressions. Par commodité pour la suite de ce travail, nous allons définir deux modules de rigidité, un local et un global. Le local correspond à la pente d'une branche élastique, le global correspond au lissage de ces branches et chutes sur un incrément ΔP d'au moins 0,1 GPa. Aussi pour introduire et comprendre le module de rigidité local nous avons tracé son évolution avec la pression (figure 3.6). Nous remarquons sur cette figure que, malgré les fluctuations importantes, le module de rigidité local ne cesse d'augmenter en fonction de la pression. Il n'y a donc pas d'anomalie dans le module de rigidité à cette échelle locale. Le module de rigidité global, c'est à dire celui qui est mesuré expérimentalement, est donc, quant à lui,

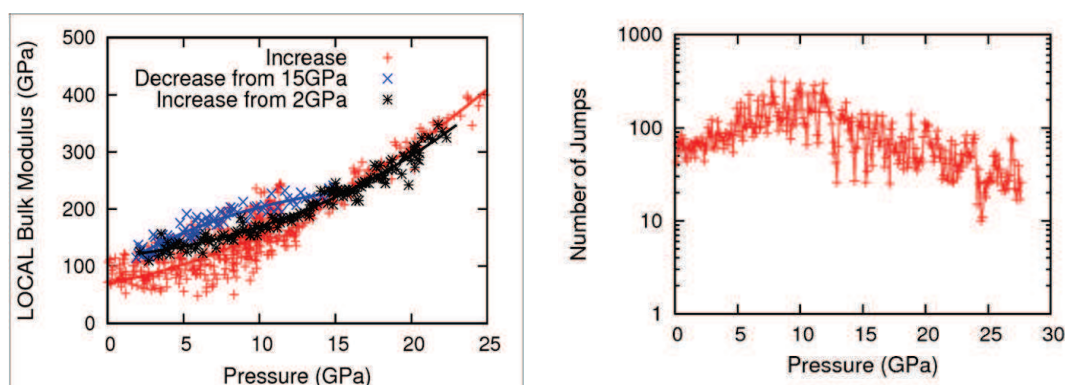


FIGURE 3.6: Gauche : Représentation du module de rigidité local au cours de la première compression ($N=24\ 000$), la décompression, et la seconde compression depuis 2GPa. (Le code couleur étant identique au précédant) Droite : Nombre de sauts dans un intervalle ΔP de 0,1GPa de la pression moyenne P , en fonction de la pression appliquée.

une compétition entre branches élastiques et chutes de pression, correspondant à des réarrangements structuraux qu'il reste à définir. Cette compétition entre branches élastiques et chutes de pression est d'autant plus flagrante pour un plus petit échantillon contenant 648 atomes. En effet, une compression similaire appliquée sur une boîte de 648 particules soit 2,1 nm de côté (courbe noire sur la figure 3.3), montre clairement une rupture à cette échelle dans le comportement mécanique de la silice sous pression. Les chutes de contraintes sont brusques, et le module de rigidité local, correspondant à chacune des pentes sur la courbe, augmente de manière constante. La taille des réarrangements plastiques, provoquant des chutes de pression non négligeables, doit être du même ordre que celle de la boîte. Ceci peut se vérifier par exemple à l'aide de l'analyse du déplacement non-affine.

Nous avons pu mettre en évidence sur la figure 3.6 de droite, l'effet du nombre important de chutes de contraintes sur l'anomalie du module de rigidité. Nous avons représenté sur cette figure l'histogramme des chutes de pression en fonction de la pression appliquée. Le maximum du nombre de sauts coïncide avec l'anomalie du module de rigidité, expliquant ainsi la diminution du module d'élasticité global vis à vis de la pression. Il est désormais nécessaire de déterminer de quel régime dépend cette anomalie de module. La détermination de la limite élastique s'établit en faisant des aller-retours en déformation et en notant la déformation résiduelle. Ces déformations ont été effectuées en compression sur notre échantillon et constituent

la partie suivante.

Densification et déplacement non-affine

Dans le but de caractériser la limite élastique en compression de nos échantillons, nous avons effectué deux types de chargements, Cyclique et OneShot, détaillés dans l'introduction de ce chapitre dans la section démarche et protocole. Les lois de comportement pour ces deux protocoles ont été représentées sur les figures 3.7 et 3.8. De ces deux figures plusieurs points se dégagent. Tout d'abord, pour mettre en

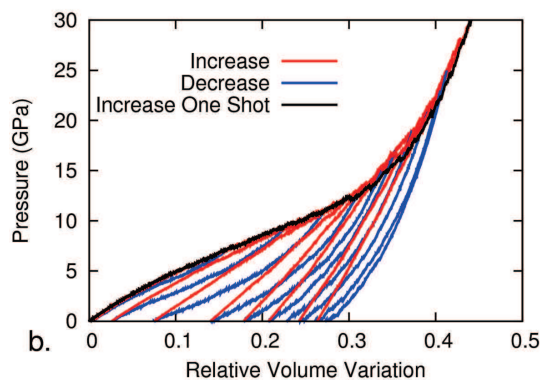


FIGURE 3.7: Etude en pression en suivant un protocole de compression et de décompression cyclique.

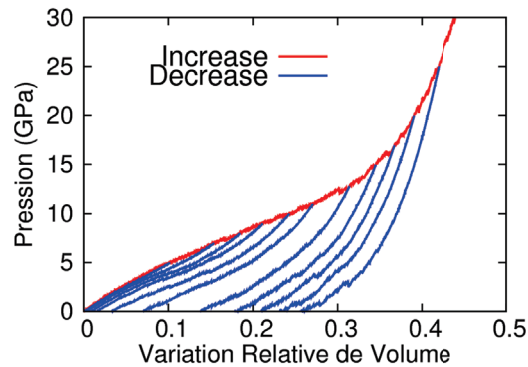


FIGURE 3.8: Protocole de compression ne tenant pas compte de l'historique : Montée en pression unique, puis descente de différentes "pression maximales".

exergue la similitude entre les deux protocoles nous avons représenté sur la figure 3.7, l'évolution en compression du protocole OneShot (Trait plein noir). A l'instar du test présenté précédemment, nous avons une mémoire structurale lors de la remontée en pression. Le second point intéressant concerne l'ouverture des cycles de pression. En effet, les chemins en compression et décompression ne sont pas les mêmes, et laissent présager que les réarrangements structuraux constituant les chutes de pression n'ont pas lieu aux mêmes valeurs de déformations. Enfin le dernier point à mentionner concerne l'analyse à l'échelle atomique. Les réarrangements constituant les chutes de pression au cours de la déformation ont pu être visualisés. Nous avons représenté sur la figure 3.9 la composante irréversible des déplacements atomiques quand le volume retourne à sa valeur initiale. Les chutes de pression sont bien combinées à des micro-réarrangements dissipatifs. Ce sont ces réarrangements qui vont conduire, soit à un comportement microplastique, soit à une déformation irréversible lors du retour à une pression nulle. La déformation irréversible macro-

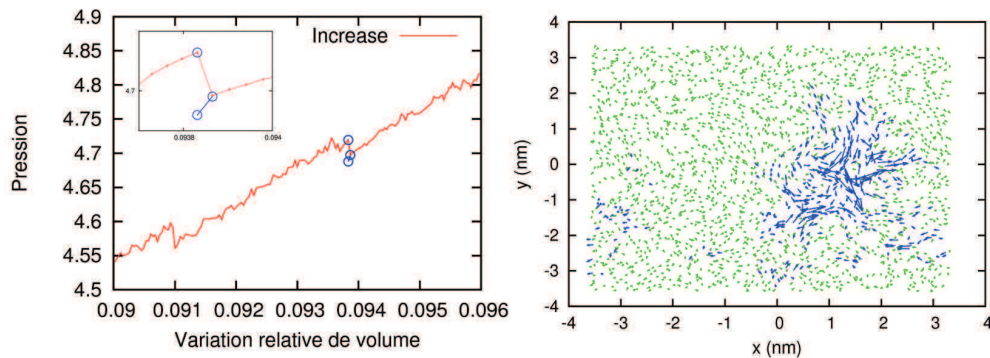


FIGURE 3.9: A gauche : En rouge la loi de comportement en compression, les points bleus représentent les différentes configurations prises en compte dans le calcul du déplacement non-affine. Lors d'un retour au volume initial, on remarque que la pression diminue à nouveau. A droite : représentation d'une couche de 1nm du déplacement non-affine des atomes entre la configuration initiale (avant la chute de pression) et la configuration finale (lors du retour au volume initial). Les flèches bleues représentent les 3% des déplacements les plus importants.

scopique est quantifiée sur la figure 3.10. Cette dernière représente la variation relative de volume lors d'un retour à des pressions nulles en fonction de la pression maximale atteinte auparavant. Cette figure montre tout d'abord une correspon-

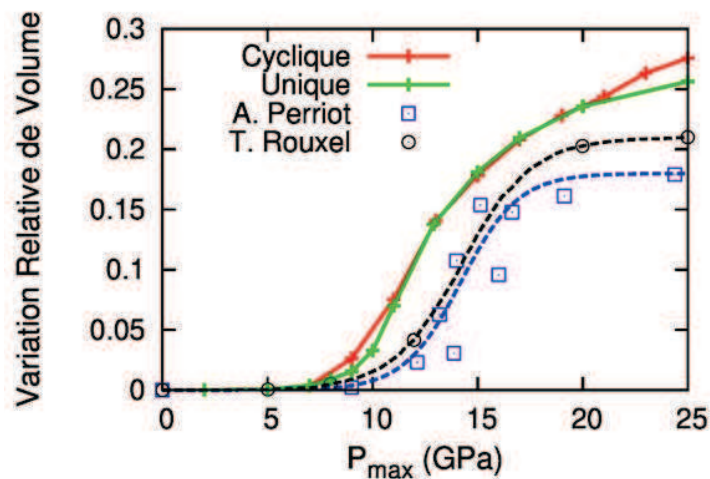


FIGURE 3.10: Etude de la densification irréversible d'un verre de silice en fonction de la pression maximale atteinte précédemment. Ces résultats sont comparés aux expériences menées par A. Perriot [75] [76] [77] et T. Rouxel [87] [46].

dance qualitative avec les expériences. On met ainsi en évidence l'apparition d'un comportement macroscopique irréversible aux alentours de 10GPa, et donc par la même occasion, d'une limite d'élasticité autour de cette pression. La variation relative de volume tend ensuite vers un plateau correspondant pour l'expérience à une densification de l'ordre de 20% et de 25% pour nos simulations. On note que, quel que soit le protocole de montée en pression, la densification suit la même évolution. On peut ainsi confirmer qu'il existe une mémoire de l'état de densification atteint auparavant.

Finalement, pour comprendre l'évolution microscopique qui a lieu au cours de la déformation nous avons étudié le déplacement non-affine des particules lors d'un aller-retour en pression ($0GPa \rightarrow P_{max} \rightarrow 0GPa$). Les deux protocoles de densification ayant le même effet sur la réponse mécanique apparente de la silice (figure 3.10), nous avons choisi d'utiliser les données du protocole cyclique pour étudier le déplacement non-affine lors d'aller-retours en pression. Ainsi nous avons représenté dans le tableau 3.11 le déplacement non-affine pour une compression, une décompression et pour l'aller et le retour cumulés. En dernière colonne est tracé l'histogramme des déplacements en compression (noir) et en décompression (rouge). Ceci a été fait pour toutes les pressions maximales atteintes lors du cycle en pression (2,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23 et 25 GPa), mais nous avons représenté dans ce tableau seulement 2,7,13,19 et 25GPa. L'analyse du tableau 3.11 se combine avec les figures 3.36 et 3.12 en parallèle. Sur la figure 3.12 l'histogramme des déplacements non-affines lors d'un aller-retour en pression est représenté. Enfin la figure 3.36 montre l'évolution des différents moments des distributions des déplacements-non affines en fonction de la pression.

Les déplacements non-affines du tableau 3.11 sont représentés avec un code couleur particulier : en rouge est représenté le déplacement de toutes les particules, les flèches bleues correspondent aux 10% des particules dont l'amplitude de déplacement est la plus importante. Notons que les particules qui bougent le plus semblent réparties uniformément dans l'échantillon. Commençons par les basses pressions, soit le comportement dit élastique de notre échantillon. Il y a bien des déplacements atomiques irréversibles lors de la montée et de la descente en pression pour 2 et 7 GPa. Néanmoins, ces déplacements non-affines sont respectivement de 0,1Å et 0,5Å en moyenne et le déplacement non-affine moyen sur l'aller-retour est inférieur au dixième d'angström, avec un déplacement maximal inférieur à la plus petite

3. RÉPONSE MÉCANIQUE DE LA SILICE

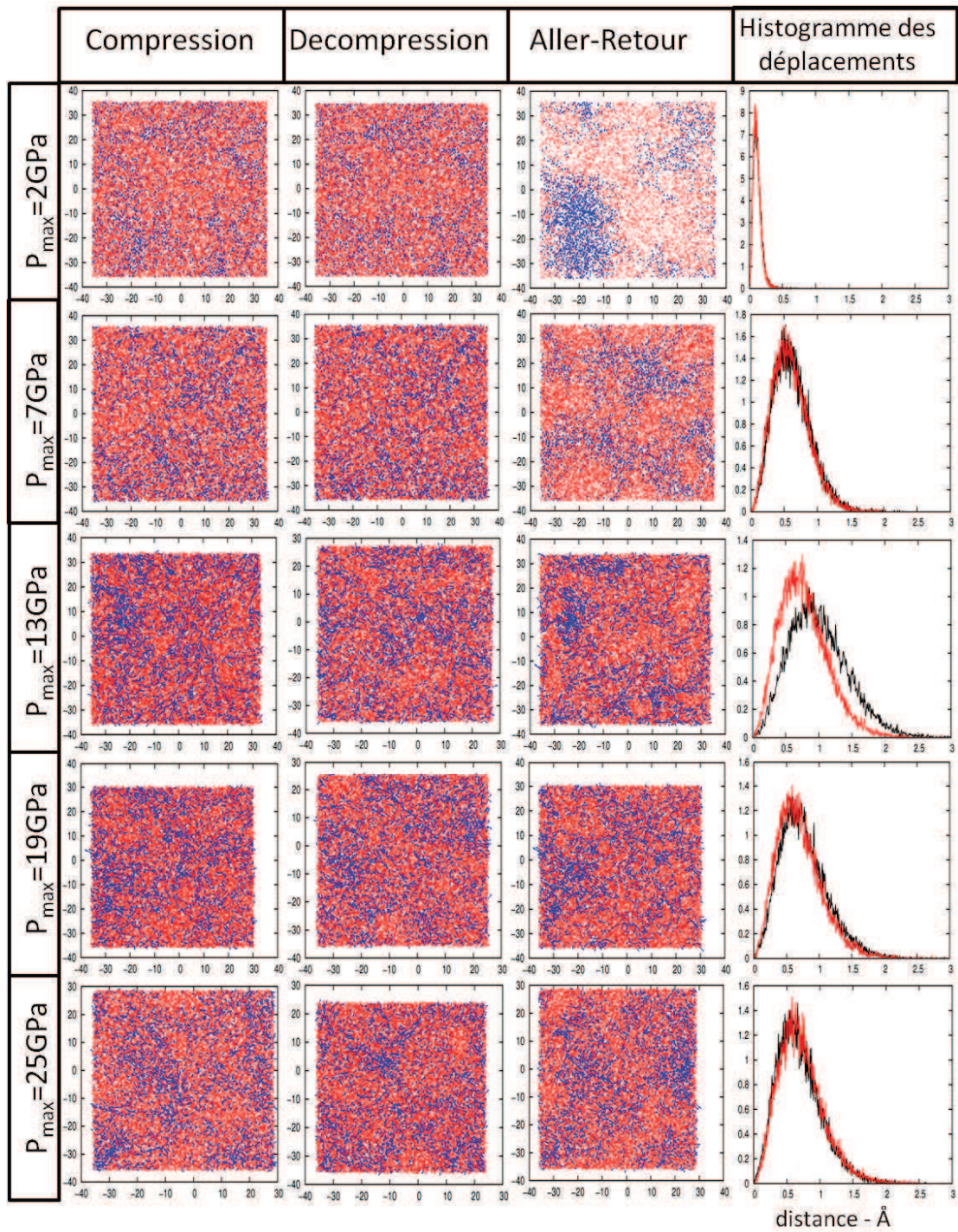


FIGURE 3.11: Déplacements non-affines en compression, décompression et lors d'allers-retours selon la pression maximale atteinte lors du cycle.

distance inter atomique. La distribution du déplacement non-affine lors d'un aller-retour présente une largeur ainsi qu'une asymétrie faible (figure 3.36). Notons que ces déplacements n'entraînent pas de variation notable du volume total ($tr(\underline{\epsilon}) \sim 0$) : le comportement est donc quasi réversible.

Au delà de 7GPa, l'évolution est nette, et montre clairement à 13GPa un comportement plastique irréversible, avec des distributions des déplacements différentes lors de la compression et de la décompression : la montée en pression provoque des réarrangements plus importants qu'en descente et le déplacement non-affine maximal lors de l'aller-retour en pression peut être de plusieurs distances inter atomiques. D'autre part, la moyenne du déplacement atteint une valeur plateau maximale, qui ne sera pas dépassée par la suite pour des pressions plus importantes. L'évolution de la distribution du moment de second ordre montre un pic avec un maximum atteint pour une pression de 13GPa. On note néanmoins que les distributions des déplacements non-affines pour la compression et la décompression sont comparables pour des pressions plus importantes. Ainsi la densification a majoritairement lieu entre 7 et 15 GPa. Plus exactement (figure 3.12) elle commence aux alentours de 9GPa. Lorsque nous atteignons des pressions plus importantes et que nous nous situons dans le plateau de densification, des évènements plastiques ont toujours lieu, mais à différents endroits dans l'échantillon, et au final ils se compensent entre eux en terme d'amplitude totale de déplacement. Cette analyse

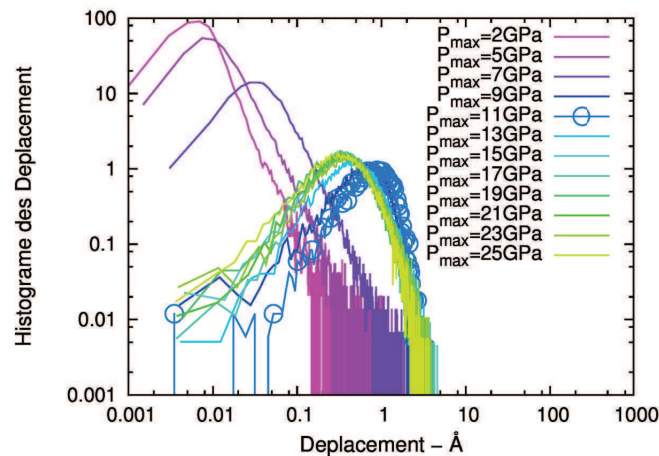


FIGURE 3.12: Histogrammes des déplacements non-affines pour des allers-retours en compression selon la pression maximale atteinte lors du cycle.

statistique a montré que, lors des chargements en pression, les déplacements ato-

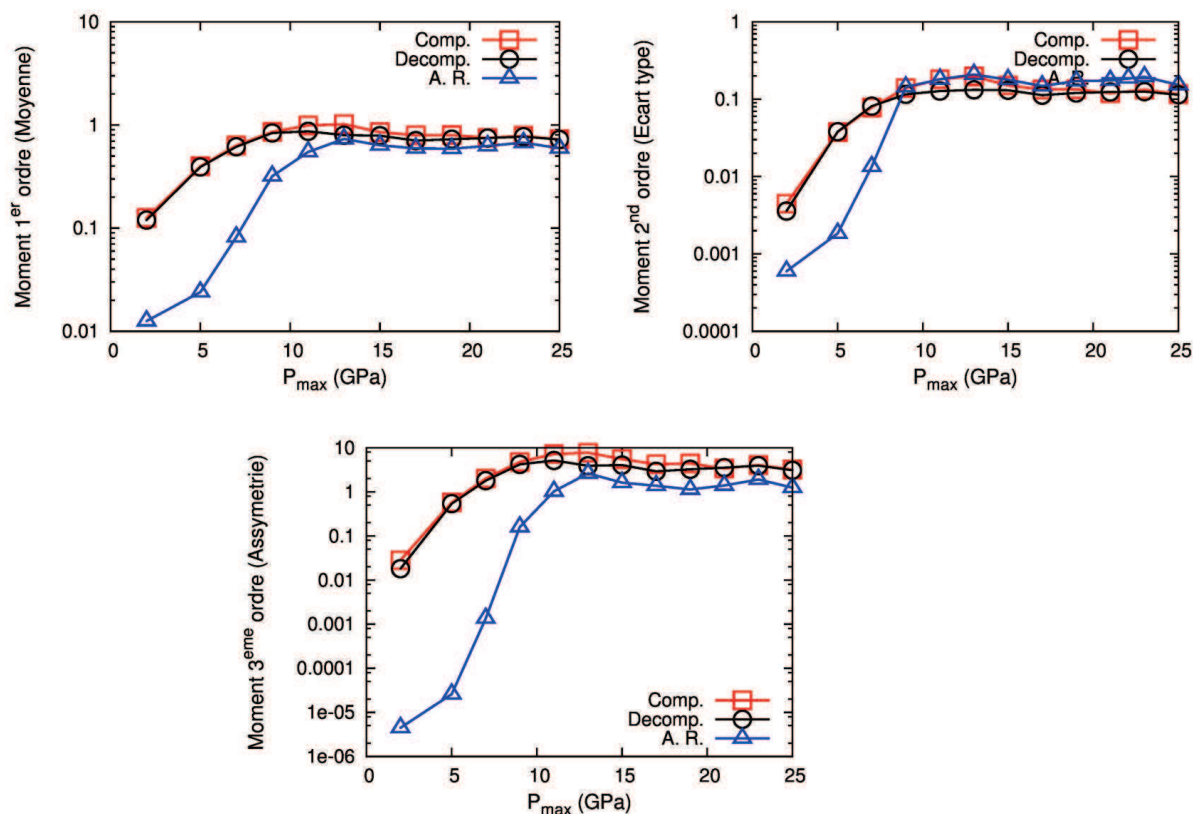


FIGURE 3.13: Evolution des différents moments des distributions des déplacements non-affines en fonction de la pression maximale atteinte. En rouge les moments correspondant aux compressions, en noir ceux de la décompression et en bleu ceux de l'aller-retour.

miques sont de plus en plus importants lorsque l'on atteint la limite d'élasticité, et qu'il existe une contribution non-négligeable de déplacements de grande amplitude (Moment du 3^{ème} ordre) qui contribuent à la plasticité au cours de la déformation. Nous pouvons compléter cette analyse par l'étude de l'évolution structurale au travers de l'évolution de certains paramètres tels que la coordinence et les distributions angulaires. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

3.3.4 Analyse de l'évolution structurale

Coordinance et angles

La coordinnance nous donne accès aux réarrangements structuraux permanents, en ce sens que le nombre de premiers voisins d'un atome après une étape de minimisation de l'énergie rend compte de l'agencement structural. Son évolution au cours de la compression est néanmoins assez controversée. Etant fortement dépendante du potentiel d'interaction que l'on utilise pour la simulation, il faut relativiser nos résultats [35]. Nous discuterons nos observations de l'évolution structurale pour le potentiel d'interaction que nous utilisons. Cette évolution est marquée expérimentalement par un changement d'atomes coordonnés 4 fois à des atomes coordonnés 6 fois (donnant l'allure d'une bipyramide distordue [61]). La coordinnance 6 prend proportionnellement le dessus aux alentours de 40GPa. Il a néanmoins été montré par des calculs ab-initio, que l'apparition d'une coordinnance 5 était indispensable pour expliquer l'écoulement plastique [54]. Nous retrouvons ces éléments dans l'évolution de la coordinnance que nous calculons avec notre modèle. En effet, comme représenté sur la figure 3.14, il y a au delà de 7-8GPa l'apparition d'atomes coordonnés 5 fois, et une légère contribution de la coordinnance 6 vers 10-11GPa de pression. Tout au long de la compression, depuis 7GPa, la coordinnance 4 diminue

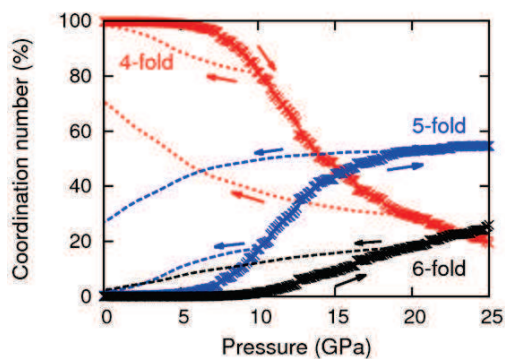


FIGURE 3.14: Evolution de la coordinnance (Si-O) au cours d'un chargement mécanique en pression ainsi qu'en décompression (traits en pointillés)

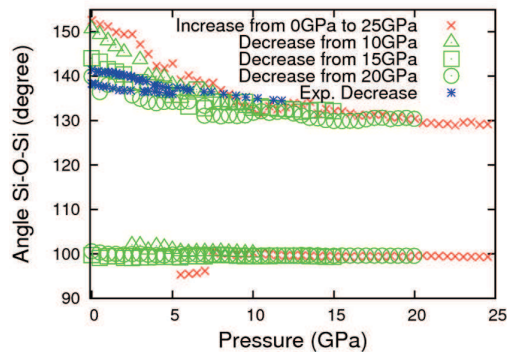


FIGURE 3.15: Etude de l'évolution de l'angle inter-tétraédrique au cours de la montée en pression, ainsi que pour des décompressions depuis différentes valeurs (10, 15, 20 GPa).

pour être inférieure en proportion, vers 15 GPa, à la coordinnance 5, puis inférieure à la coordinnance 6 aux alentours de 23GPa (la coordinnance 5 restant majoritaire à

cette pression). Nous avons aussi suivi cette évolution en décompression (traits en pointillés).

Ouvrons une parenthèse sur le chemin emprunté lors d'un retour à pression nulle. Nous retrouvons la signature des cycles d'hystérésis présents lors de la compression et de la décompression pour l'évolution de la pression en fonction de la variation relative de volume (Figure 3.7). Ces cycles ouverts sont l'œuvre de sauts de pression de petite amplitude, qui ne sont pas forcément réversibles lors du retour à pression ambiante, mais qui vont se compenser entre eux sur l'ensemble du chargement mécanique. Ainsi, nous décrivons ici, au travers de la coordinence, la micro-plasticité [63].

Lors de retours à pression nulle, on note des changements de la coordinence pour des pressions maximales atteintes auparavant d'environ 10GPa. C'est un cap que l'on a déjà pu noter lors de l'étude de la densification irréversible du matériau et que l'on retrouvera avec la fonction de corrélation de paires, et lors de cisaillements d'échantillons préalablement densifiés à des pressions équivalentes ou supérieures à 10GPa. La coordinence est directement liée aux angles inter-atomiques, et l'évolution des angles au cours de la compression montre aussi des changements aux pressions mentionnées précédemment. Dans la silice nous pouvons nous intéresser à deux types de distributions angulaires. Les Si-O-Si, correspondant aux liaisons inter-tétraédriques, et les angles O-Si-O correspondant aux liaisons intra-tétraédriques. Les briques élémentaires de notre matériau que sont les tétraèdres SiO_4 , sont liés entre eux par des angles inter-tétraédriques. Ce sont les liaisons qui vont être le plus facilement modifiables lors de déformations. Alors que les angles intra-tétraédriques qui constituent la forme de la brique élémentaire, vont eux être modifiables sous l'effet de contraintes plus importantes. Ceci peut se comprendre facilement au travers de la symétrie de la molécule de SiO_4 , qui permet une stabilité plus importante (de part le nombre de liens qui existe avec l'atome de Si, modèle de Phillips et Thorpe [78]) que l'agencement de ces molécules entre elles. Aussi nous sommes intéressés à l'évolution des angles inter-tétraédriques (Si-O-Si) sous pression, représentée sur la figure 3.15.

Le premier point que l'on peut soulever est l'apparition, lors de la compression de l'échantillon, d'une nouvelle distribution angulaire centrée sur 100° aux alentours de pressions de 5GPa. On note aussi une diminution de 151° vers 130° de l'angle présent à 0GPa qui met en évidence un changement structural en lien avec le chan-

gement de coordinence. Plusieurs décompressions ont été effectuées. On note que pour une pression maximale de 10GPa, la distribution angulaire ayant l'angle le plus important revient sur une valeur plus ou moins similaire à la valeur initiale, et que la seconde distribution qui était apparue à 5 GPa, disparaît aux alentours de 2GPa² pour revenir dans une configuration qui globalement ressemble à la configuration initiale. Pour des pressions plus importantes, l'angle initialement à 151° diminue progressivement en fonction de la pression maximale atteinte auparavant, et celui à 100° subsiste encore à pression nulle. Tout ceci montre clairement une densification irréversible du matériau pour des pressions maximales supérieures à 10GPa. Des études expérimentales de spectroscopie Raman permettent, au travers de relations empiriques [89], d'associer l'évolution d'un spectre de fréquence à des changements structuraux ; celles-ci [96] vont dans le même sens que nos observations. D'autres études permettant de sonder la structure, et l'évolution au cours de la déformation, se font au travers du facteur de structure. Aussi pour comparer ces résultats nous avons besoin de faire l'étude de la fonction de corrélation de paire pour remonter au facteur de structure.

Fonction de corrélation de paire et Facteur de structure

Contrairement aux expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons renseignant sur la structure au travers du facteur de structure, la dynamique moléculaire nous donne directement accès à la fonction de corrélation de paire. Son évolution sous compression hydrostatique pour les différentes espèces est représentée sur la figure 3.16. Cette figure montre une évolution dans les distances inter-atomiques à différentes échelles et pour différentes pressions. Nous pouvons traiter ces données en fonction de la distance r à un atome de référence. Si nous regardons aux grandes distances (seconds voisins) nous voyons une évolution importante jusqu'à 10GPa, suivie d'une évolution faible pour le reste de la compression. Cette tendance est aussi visible pour les liaisons Si-Si, qui traduisent le rapprochement des tétraèdres entre eux. Alors que l'évolution des grandes distances devient faible au-delà de 10GPa, les liaisons plus petites (O-O et surtout Si-O) vont continuer à être affectées, rendant ainsi compte d'une évolution des distances au sein du tétraèdre. Ceci se confirme sur l'étude du facteur de structure. En effet, sur la figure 3.17,

2. Cet effet montre encore une fois la présence de micro-plasticité lors de la déformation en pression

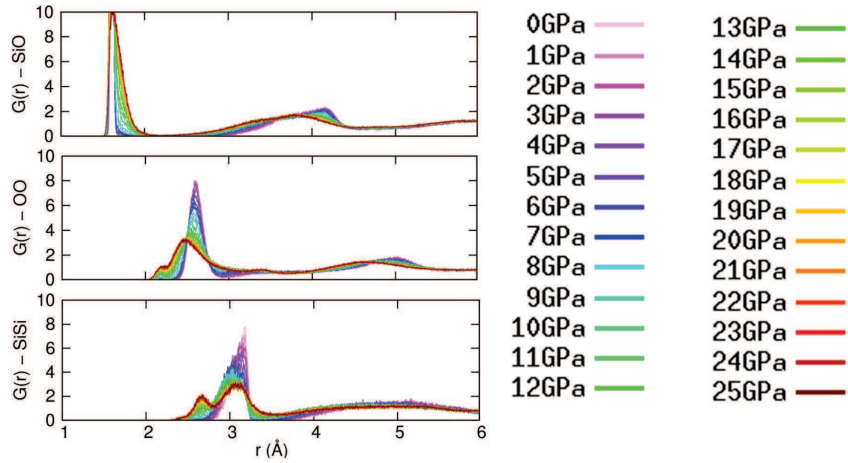


FIGURE 3.16: Evolution de la fonction de corrélation de paire sous pression.

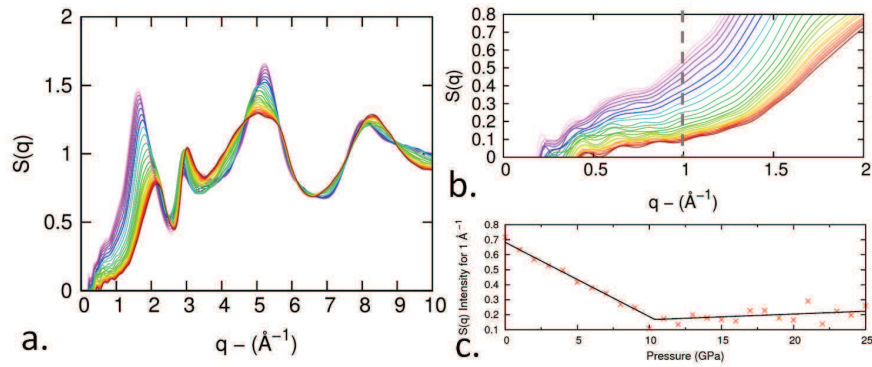


FIGURE 3.17: Evolution du facteur de structure en fonction de la pression. Le code couleur a été conservé par rapport à la figure 3.16. La figure b est un zoom autour des valeurs de q de 1\AA^{-1} , et la courbe c représente l'évolution de l'intensité du facteur de structure pour $q=1\text{\AA}^{-1}$ vis-à-vis de la pression.

nous représentons l'évolution du facteur de structure vis-à-vis de la pression appliquée. Nous pouvons noter qu'en accord avec les observations sur la fonction de corrélation de paire, l'évolution du facteur de structure est continue par rapport à la pression. Néanmoins, pour de petits q , soit une distance d'ordre moyen nous avons noté une évolution en deux temps du facteur de structure. Nous avons représenté sur la figure 3.17 c, l'évolution d'une entité correspondant à l'ordre aux moyennes distances (évolution du facteur de structure $S(q_0)$ pour $q_0 = 1\text{\AA}^{-1}$). Cette figure montre bien une évolution en deux temps pour des distances plus importantes que celles correspondant au premier pic de diffraction ($q_0 = 1\text{\AA}^{-1}$ équivaut environ

à une distance de 6\AA). De 0 à 10GPa, une diminution de l'intensité du facteur de structure, puis depuis 10GPa et au-delà une structure moyenne qui n'est plus affectée par la pression, alors que les pics suivants continuent à subir des modifications avec la pression.

Expérimentalement cette étude peut être effectuée par diffusion inélastique de neutrons ou de rayons X. Néanmoins, pour atteindre des pressions équivalentes à celles étudiées jusqu'à présent par la simulation, il est nécessaire d'utiliser une enclume diamant sur des petits volumes de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres cubes. Ces petits volumes sont un obstacle pour l'obtention d'un signal suffisamment intense en diffusion de neutron. En effet, pour la diffusion de neutron il est nécessaire d'avoir un échantillon d'épaisseur inférieure ou égale à la distance de libre parcours moyen des neutrons³. Cette condition nous oblige à avoir des échantillons allant du millimètre à la dizaine de millimètres [55], taille trop importante pour les expériences sous enclumes diamant. En revanche, l'utilisation de l'enclume diamant sous rayons X est plus appropriée en terme de taille d'échantillon, puisque les rayons X ont une très forte section efficace, et il est donc en réalité primordial d'avoir des échantillons de faible épaisseur pour ne pas absorber la totalité du signal (tailles allant de 0,01 mm à 1mm [55]). La condition requise reste à ne pas explorer des gammes de puissance pour lesquelles l'absorption des rayons X par le carbone est forte, puisque dans ce cas les diamants constituant l'enclume absorberaient tout le signal.

Il existe dans la littérature des expériences effectuées sous enclume diamant à l'aide de rayons X [8] [62]. Nous avons comparé les résultats de nos simulations aux expériences sur la figure et reporté les différents résultats expérimentaux et ceux de nos modélisations sur la figure 3.18. Les comparaisons avec les mesures en rayons X sont cohérentes. Pour ce faire, nous avons reporté sur la figure 3.18 de droite l'évolution du premier pic de diffraction en fonction de la pression. L'évolution présente alors une bonne correspondance avec les études expérimentales. D'autre part, sur la partie droite de la figure, nous présentons l'évolution du premier pic de la fonction de corrélation de paire pour le couple d'espèces Si-O. L'évolution des liaisons Si-O est, elle aussi, en bon accord avec les mesures expérimentales réalisée par Benmore et al. [8]. Ces derniers remontent à la coordinence, et montrent que

3. Le fait d'avoir des distances inférieures nous permet de nous affranchir du cas de la diffusion multiple de neutron. Néanmoins l'échantillon doit être suffisamment épais pour que la section efficace de collision ne soit pas trop faible.

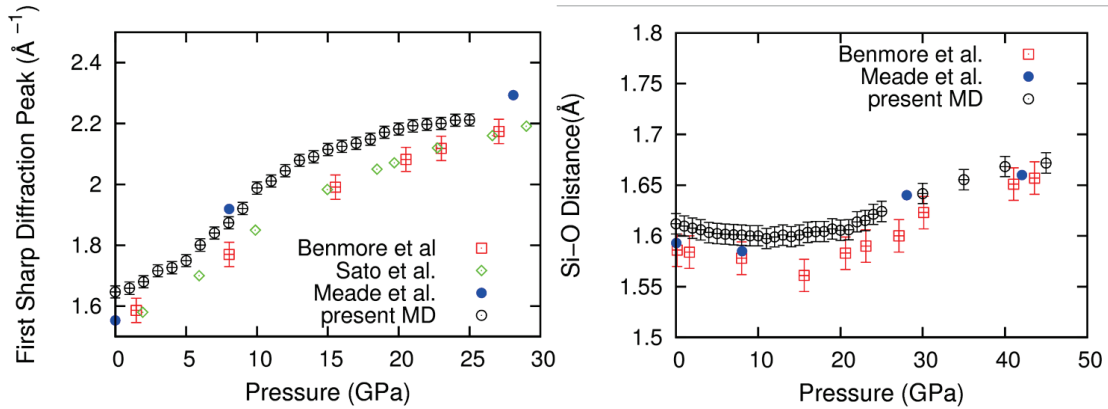


FIGURE 3.18: Comparaisons des structures obtenues par simulations avec les mesures expérimentales, au travers de la position du premier pic de diffraction (gauche) et de la distance Si-O (gauche).

les atomes de Silicium passent, en moyenne, d'une coordinence 4 à 6 avec une transition qui opère aux alentours de 15GPa. Cette similitude est notable, bien que l'évolution semble plus rapide pour notre modélisation qu'expérimentalement.

Dans l'étude des échantillons densifiés, nous avons comparé nos modélisations avec des expériences ex-situ réalisées par Susman et al [99] par diffusion de neutrons. Les comparaisons sont représentées sur la figure 3.19. Nous avons pris les données d'un échantillon densifié à 20,8% ($P_{max} = 17GPa$). La correspondance entre les résultats expérimentaux et nos simulations est bonne, et laisse présager une bonne description de la structure par notre modèle. Tant de similitudes qui nous laissent penser que le comportement structural des échantillons sous pression et densifiés est en bon accord avec les observations expérimentales. Nous nous servons d'un dernier outil pour caractériser de façon statistique les changements que nous observons sous pression : le taux de participation du champ de déplacement non-affine.

Taux de participation

L'intérêt du taux de participation (T.P.) 3.10 dans l'étude du déplacement non-affine réside dans le fait qu'il permet de caractériser les tailles des mouvements collectifs. Nous sommes donc en mesure de donner un nombre moyen de particules qui évoluent ensemble. Nous avons effectué une moyenne statistique sur 2000 configurations, et représenté l'histogramme du taux de participation autour de pressions moyennes (0.2GPa, 6.4GPa, 9.7GPa, 13.4GPa, 19.0GPa et 27.8GPa).

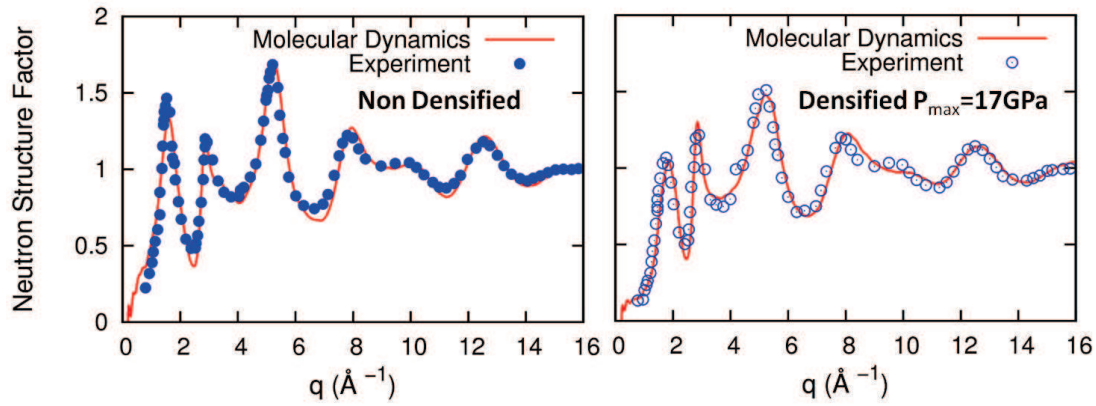


FIGURE 3.19: Facteur de structure comparé avec les expériences de diffusion de neutrons pour un échantillon non-densifié (gauche) et un échantillon densifié (droite) sous l'effet d'une pression maximale atteinte de 17GPa. Les calculs du facteur de structure ont été comparés avec les expériences de Susman & al. [99].

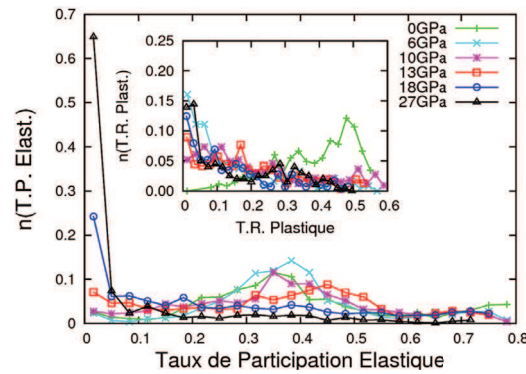


FIGURE 3.20: Représentation du taux de participation séparément pour les contributions élastiques et plastiques.

Ces histogrammes sont représentés sur la figure 3.20. Sur cette figure nous avons séparé les contributions plastiques des contributions élastiques en considérant un critère basique, qui est d'associer une chute de contrainte à un évènement plastique, le reste étant ainsi associé aux contributions élastiques. Cette figure montre tout d'abord que le taux de participation associé à la contribution élastique n'est pas négligeable et que l'histogramme présente une distribution étendue depuis les faibles T.P. jusqu'à 0,8. Ceci montre que la réponse à la compression hydrostatique est répartie dans tout l'échantillon et ne se voit pas attribuer de localisation particulière. La réponse plastique ne diffère pas de la réponse élastique, avec une

dispersion des distributions un peu moins importante (T.P. de 0 à 0.6). Notons que pour des faibles pressions, un taux de participation spécifique autour de 50% semble émerger et disparaître à plus haute pression. Cet effet diffus observé en compression, est totalement différent de la réponse en cisaillement, qui montrera une distinction nette entre la structuration spatiale de la réponse élastique et celle de la réponse plastique.

3.3.5 Conclusion

L'étude du comportement mécanique de la silice présente des anomalies dans les modules d'élasticité. L'évolution contre-intuitive du module de compressibilité est interprétée comme **l'effet d'une micro-plasticité** ne donnant pas lieu à une densification à l'échelle macroscopique. La micro-plasticité qui a lieu au sein de l'échantillon implique une dissipation d'énergie. D. Tielbürger & al. [104] ont mesuré la friction interne par spectroscopie Brillouin, et associent cette dissipation d'énergie à l'existence d'un double puits de potentiel dans le paysage énergétique rendant ainsi possible le passage d'un état énergétique vers un autre par effet tunnel. Nous avons montré qu'au niveau microscopique elle était reliée à des déplacements non-affines étendus mais ne conduisant pas à une variation de volume. Concernant la densification irréversible observée au delà d'une pression appliquée d'environ 10 GPa, nous avons mis en évidence qu'elle était reliée à **une évolution irréversible aux échelles nanométriques**. Les arrangements qui prennent place tout au long de la déformation ont pu être caractérisés au travers de l'étude de la coordinence et des distributions angulaires et nous avons pu montrer la robustesse de notre interprétation au travers des comparaisons de notre modèle avec des mesures expérimentales sur le facteur de structure. Enfin le comportement du champ non affine ne nous a pas permis de mettre en évidence de dépendance particulière en taille aussi bien dans le domaine élastique que plastique. Ce qui est très différent lors de sollicitations en cisaillement. Celles-ci qui vont nous permettre d'explorer un tout autre domaine du comportement élasto-plastique du verre de silice.

3.4 Cisaillement à volume constant

3.4.1 Démarche et premiers résultats

Nous avons effectué les déformations en cisaillement selon la composante xy du tenseur des déformations. Chaque pas de déformation consiste à appliquer aux atomes un déplacement élémentaire δu menant à une déformation du matériau de $\delta\epsilon = 10^{-4}$. La déformation totale appliquée au bout d'un certain nombre de pas va prendre la forme suivante :

$$\epsilon_{xy} = \frac{u_x}{2L_y} \quad (3.12)$$

Ainsi, lorsque nous sommes en présence d'une déformation en cisaillement dans le plan xy , celle-ci s'exprime en fonction du déplacement imposé (u_x) et de la taille (L_y) de la boîte (notations figure 3.1). Le déplacement $u(y)$ dans la direction x est proportionnel à la coordonnée y tel que $u(y) = u_x y / L_y$. Dans le cas où y est égal à la taille de la boîte on retrouve donc bien $u(L) = u_x$. Dans l'étude du comportement de nos verres, nous représentons la loi de comportement par la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation $\sigma_{xy}(\epsilon_{xy})$ ⁴. Nous représentons ainsi sur

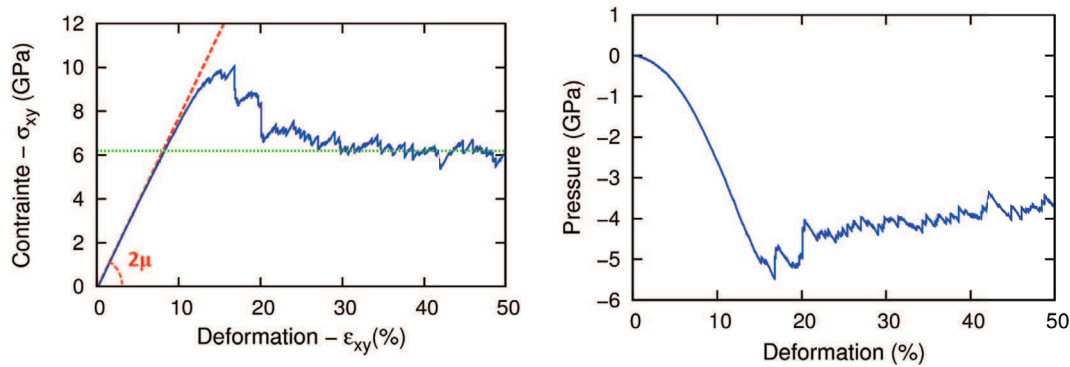


FIGURE 3.21: A gauche : Loi de comportement de la silice non densifiée lors d'une déformation en cisaillement. La droite verte représente la contrainte d'écoulement, la droite rouge correspond à l'ajustement du régime élastique. Sa pente donne accès au module de cisaillement. A droite : Représentation de la pression en fonction de la déformation en cisaillement.

la figure 3.21 la loi de comportement en cisaillement d'une boîte contenant 24000 particules. Sur cette figure nous retrouvons différents domaines rendant compte

4. Bien qu'il y ait des résultantes sur des composantes transverses, elles sont de bien moindre importance, et seront donc mentionnées lorsque leurs contributions ne seront plus négligeables.

d'une réponse caractéristique en fonction de la déformation appliquée. En effet, dans un premier temps on observe une contrainte qui évolue linéairement avec la déformation. Nous sommes dans un régime linéaire pseudo-élastique ; le retour en arrière n'entraînera pas de déformation résiduelle de cisaillement notable (même si des micros-événements plastiques sont toujours possibles). Ce comportement linéaire nous permet de déterminer le module de cisaillement de notre matériau, puisque dans ce régime la contrainte de cisaillement est liée à la déformation via le module d'élasticité de cisaillement défini par la loi de Hooke telle que $\sigma_{xy} = 2\mu\epsilon_{xy}$ ($\mu \equiv$ module de cisaillement). Lorsque l'on continue à déformer notre matériau un écart à la linéarité apparaît. Des réarrangements structuraux irréversibles sont clairement observables, mais restent néanmoins de très faible amplitude (environ 100 fois inférieure aux distances inter-atomiques). Suit un épaulement (overshoot) qui atteint une contrainte dite *à la rupture* définie ainsi car précédant une chute de contrainte importante (ou adoucissement, shear softening) due à un réarrangement d'atomes conséquent traversant tout l'échantillon : une bande de cisaillement. Nous atteignons alors un régime d'écoulement plastique, caractérisé par une contrainte moyenne constante (plateau) permettant au solide de s'écouler, et composé en réalité d'une succession de branches élastiques et de chutes de contraintes. Un caractère connu de la silice sous cisaillement [100] est sa tendance à se densifier sous cisaillement. En effet, nous avons représenté sur la figure 3.21 de droite l'évolution de la pression en fonction de la déformation imposée. Notons que l'indication d'une pression négative vient du fait que nous sommes en cisaillement à volume constant et nous renseigne ainsi sur le fait que la boîte a besoin de diminuer son volume pour être dans une configuration sans contraintes. Nous développerons ce caractère plus en détail dans ce qui suit. Tout comme nous l'avons observé lors de la compression, une étude en taille est indispensable à la bonne compréhension du comportement de notre verre. Des cisaillements d'échantillons de différentes tailles ont été effectués, nous avons représenté sur la figure 3.22 de gauche les lois de comportement associées. On note clairement une dépendance de la taille des sauts/chutes de contrainte en fonction de la taille de l'échantillon considéré. En représentant l'histogramme des chutes de contrainte (figure 3.22), on note une dépendance en $L^{-\alpha}$ (avec $\alpha = 2, 25$) qui correspond à un mélange de réarrangements localisés dans un petit élément de volume ($\propto 1/L^3$) ou alignés ($\propto L/L^3$). On montre ainsi que les chutes de contrainte sont associées à des réarrangements localisés (alors que ceux

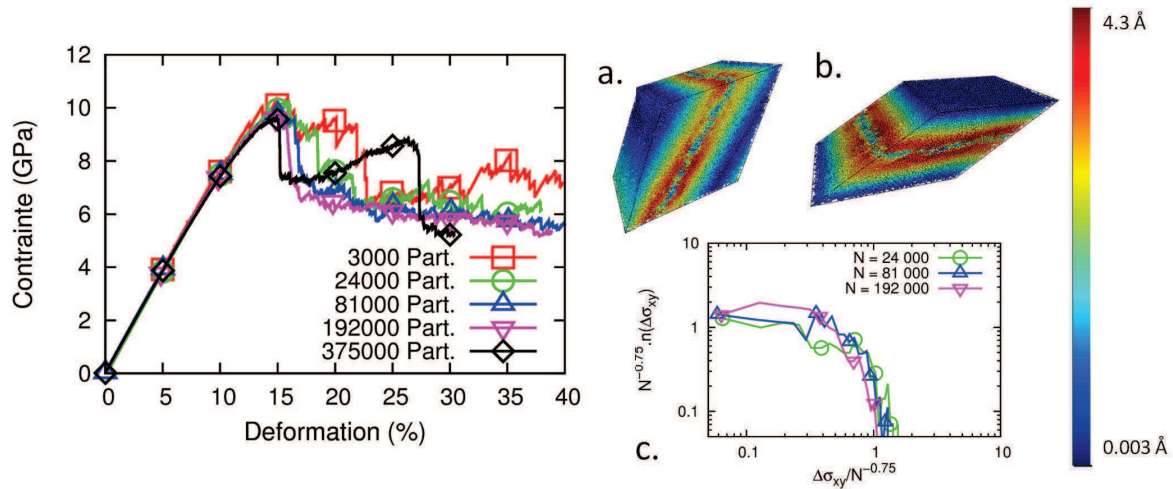


FIGURE 3.22: A gauche : Loi de comportement de la silice non densifiée Pour différentes tailles de boîtes de simulation. A droite : Représentation du déplacement non-affine pour l'échantillon de 375 000 particules. La figure a. montre une bande de cisaillement dans un plan orthogonal à la déformation appliquée.

présents lors de la compression hydrostatique sont répartis à travers l'échantillon). Nous avons observé d'autre part qu'il peut se produire plusieurs grosses chutes de contrainte menant toutes à des bandes de cisaillement, et en l'occurrence pour l'échantillon comprenant 375 000 particules, on observe deux bandes dans des plans orthogonaux entre eux. L'origine de ces bandes de cisaillement n'est pas encore clairement comprise. Néanmoins le lien entre réarrangements plastiques localisés et bandes de cisaillement a souvent été mentionné [35] [101].

Dans l'optique de mieux comprendre la plasticité des milieux hétérogènes nous avons étudié la géographie des réarrangements au sein de l'échantillon. Un algorithme, qui consiste à localiser les maxima du déplacement non-affine, a été développé. Nous avons représenté sur la figure 3.23 par un point la présence d'un réarrangement. Cette figure montre l'accumulation des événements tout au long de la déformation. Nous représentons en rouge les événements avant l'apparition de la bande de cisaillement et en bleu les événements après. On distingue clairement le changement de comportement et la localisation des réarrangements le long de la bande de cisaillement après son apparition. Nous n'avons néanmoins pas d'indicateur net sur cette figure en ce qui concerne l'apparition de la bande de cisaillement à cet endroit plutôt qu'à un autre, puisque les événements plastiques (points rouges) semblent distribués de manière aléatoire avant l'apparition de la

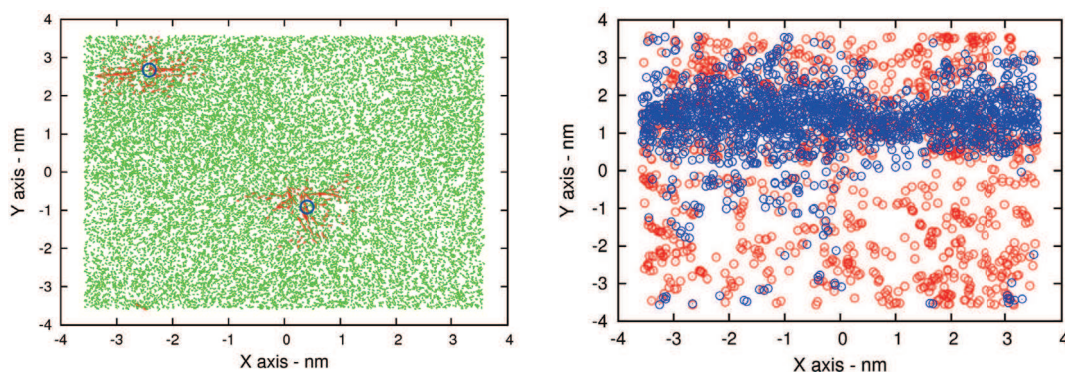


FIGURE 3.23: La figure de gauche représente une configuration dans laquelle se produit un réarrangement (4% de déformation). Les flèches rouges représentent 1% des déplacements les plus importants. Les points bleus sur cette même figure correspondent à la localisation par l'algorithme de ces deux événements. Sur la figure de droite nous avons représenté ces événements tout au long de la déformation par un code couleur différent. En effet, en rouge ce sont les événements qui ont lieu avant la chute de contrainte correspondant à une bande de cisaillement, en bleu ce sont ceux qui ont lieu après.

bande de cisaillement. On observe cependant des zones plus ou moins denses de points rouges, la projection dans le plan xy ne donne pas une bonne impression de la profondeur réelle.

Pour compléter cette étude nous avons donc représenté sur la figure 3.24 l'histogramme des événements cumulés selon l'axe y pour différents pourcentages de déformation. Sur cette figure nous avons noté l'apparition de la bande de cisaillement entre 15% et 20%. Nous montrons par cette figure, qu'avant la bande de cisaillement, l'histogramme ne présente pas d'éléments précurseurs annonçant la bande de cisaillement. Bien au contraire la localisation des événements plastiques le long de la bande de cisaillement apparaît ainsi comme une conséquence de cette dernière. Un raisonnement en terme d'énergie semble intéressant. En effet, malgré la quasi-staticité de la déformation, une trace énergétique a été déposée au sein de l'échantillon. Il est ainsi évident que la création de la bande de cisaillement a localement abaissé des barrières énergétiques augmentant la probabilité d'obtenir un réarrangement.

Ces résultats présentés sont source de plusieurs interrogations. Quelle est l'origine des bandes de cisaillement ? Et dans le but de mieux comprendre les arrangements présents dans la silice, quel serait le comportement de la silice densifiée sous cisaillement ? Nous allons donc dans un premier temps décrire la réponse sous cisaille-

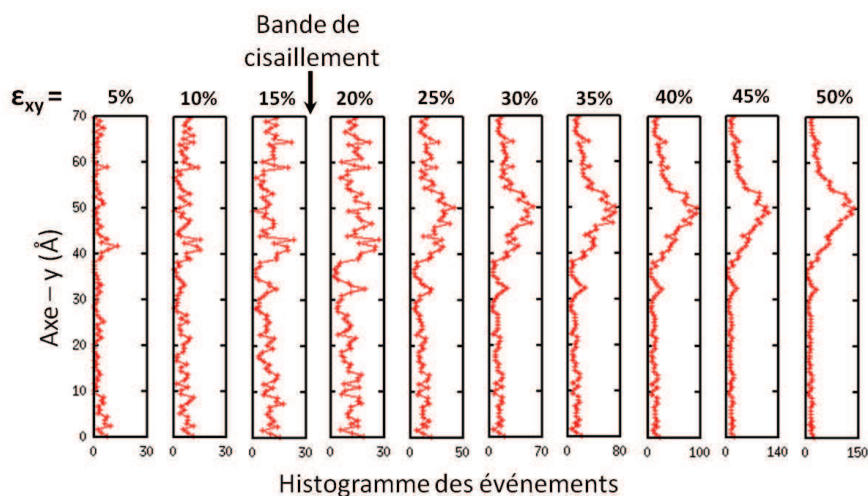


FIGURE 3.24: Evolution de l'historique des événements plastiques en fonction de leur position sur l'axe des y.

ment des échantillons préalablement densifiés. Ceci se fera au travers des méthodes présentées précédemment telles que les lois de comportement, le déplacement non-affine, et la localisation des réarrangements ainsi que l'étude du taux de participation des déplacements non-affines qui ont lieu au cours de la déformation. Enfin nous parlerons des critères qui nous serviront à décrire l'apparition de la plasticité (courbes de charge) et nous montrerons ainsi l'intérêt d'effectuer des simulations de cisaillement à pression constante.

3.4.2 Analyse du comportement Elasto-Plastique de la silice densifiée

Nous analysons dans cette partie les échantillons préalablement densifiés à P_{max} puis décompressés à 0GPa. Encore une fois, la dynamique moléculaire nous offre la possibilité d'observer les réarrangements microscopiques pour donner une interprétation du comportement macroscopique de la silice densifiée. L'analyse qui est donc entreprise ici consiste à caractériser la réponse élastique en lui attribuant un déplacement non-affine, un taux de participation et enfin en définissant un outil qui va nous permettre de caractériser la spatialité des réarrangements. Nous avons observé dans la partie précédente un résultat en bon accord avec l'expérience sur la densification de la silice. En effet, les réarrangements irréversibles au sein du matériau permettent sa densification. Nous étudions dans cette partie ces

échantillons densifiés en cisaillement à volume constant. La structure et la densité vont avoir un impact sur les réarrangements structuraux que nous avons observés précédemment. Nous allons le mettre en évidence au travers du déplacement non-affine (marqueur visuel du changement) à l'aide des distributions des déplacements, apportant ainsi un outil statistique ; et enfin une localisation des événements plastiques couplée au taux de participation. Cette analyse est effectuée pour les premiers 50% de déformation du matériau. Il conviendra donc pour certains de ces outils de différencier réponse plastique et élastique, et cette séparation sera mise en exergue par les résultats que nous obtiendrons.

Lois de comportement

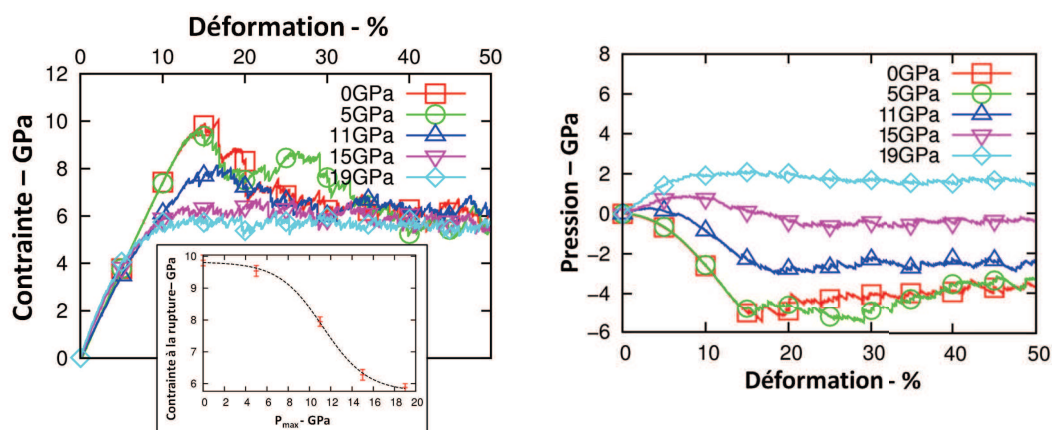


FIGURE 3.25: A gauche : Loi de comportement : contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour des échantillons de différentes densités. L'encart présente l'évolution de la contrainte à la rupture (contrainte maximale) pour les différentes pressions maximales. A droite : Evolution de la pression lors de la déformation pour les mêmes échantillons.

Plusieurs taux de densification ont été considérés allant d'une pression maximale atteinte de 5 GPa à 19 GPa. Les lois de comportement en cisaillement ont été représentées sur la figure 3.25 de gauche. Observons tout d'abord l'évolution de l'épaulement. Un comportement monotone avec la densification se dessine, cette évolution est représentée dans l'encart de la figure 3.25 de gauche. En effet plus l'échantillon est dense, plus l'épaulement diminue, jusqu'à disparaître pour des pressions maximale atteintes de 15 GPa et plus, avec un point d'inflexion dans l'évolution de la contrainte à la rupture aux alentours de 11 GPa. Malgré cela,

en ce qui concerne l'écoulement plastique, la contrainte d'écoulement semble la même quel que soit l'échantillon.

La figure 3.25 de droite, représente l'évolution de la pression au sein du matériau en fonction de la déformation pour les mêmes taux de densification que ceux présentés précédemment. On note encore une fois un changement de comportement pour des échantillons ayant un P_{max} supérieur à 15 GPa. En effet, cette limite sépare les échantillons peu densifiés qui vont avoir tendance à diminuer de volume (pression négative) de ceux qui sont suffisamment denses et qui vont avoir tendance à se dilater lors du cisaillement. Nous allons effectuer des analyses similaires à celles que nous avons présentées précédemment pour les échantillons densifiés à 11 et 19GPa, et les comparer avec l'échantillon non-densifié.

Déplacement non-affine

En tant que figure introductive à cette partie, nous avons représenté les déplacements non-affines cumulés de 15 à 30% de déformation (figure 3.26). L'évolution notable que l'on peut relever est la disparition progressive de la bande de cisaillement présente pour l'échantillon non densifié. Cette bande de cisaillement, que l'on a associée jusqu'à présent à l'épaulement suivi d'une grande chute de contrainte, est apparente pour l'échantillon densifié à 11GPa, puis disparaît pour l'échantillon densifié à 19GPa. La première image que l'on peut donner pour interpréter la si-

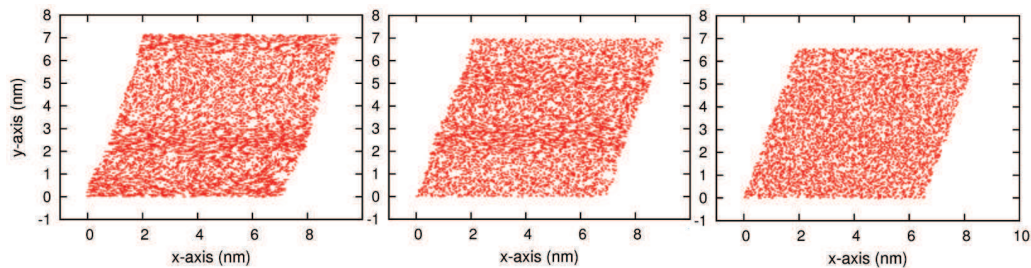


FIGURE 3.26: Représentation du déplacement non-affine cumulé de 15 à 30%. De gauche à droite l'échantillon non-densifié, celui avec $P_{max} = 11GPa$ et $P_{max} = 19GPa$.

tuation, consiste à considérer un milieu plus ou moins homogène permettant la dissipation d'énergie au sein du système. En effet, on peut considérer qu'un milieu peu dense, aura tendance à accumuler de l'énergie se libérant de manière subite lors de l'apparition de la bande de cisaillement, alors que l'échantillon dense va

3. RÉPONSE MÉCANIQUE DE LA SILICE

libérer de l'énergie plus facilement du fait de la plus grande facilité des sites de stockage à communiquer entre eux. Ceci n'est qu'une description qualitative que nous allons maintenant tenter d'étayer.

Les déplacements non-affines pour chaque pas de déformation ont été examinés. Les histogrammes des premiers et seconds moments ont été représentés sur la figure 3.27. Pour la figure de droite comme celle de gauche, en plus des valeurs concernant la totalité des configurations, nous avons sélectionné uniquement les événements plastiques pour mettre en évidence leur contribution. Assez intuitivement, on associe à un grand déplacement une activité plastique, et à l'inverse, à de faibles déplacements une activité élastique. On note d'autre part une activité élastique en moyenne plus importante pour des échantillons plus denses ainsi que des distributions plus étalées spatialement mais de variance plus faible, rendant donc compte d'une homogénéisation du matériau.

De cette étude du déplacement non-affine on retient donc une disparition de la bande de cisaillement avec la densification, un élargissement des distributions pour la réponse élastique avec en particulier une variance plus faible des déplacements pour les échantillons densifiés.

Cette information statistique donne de premières indications sur le comportement

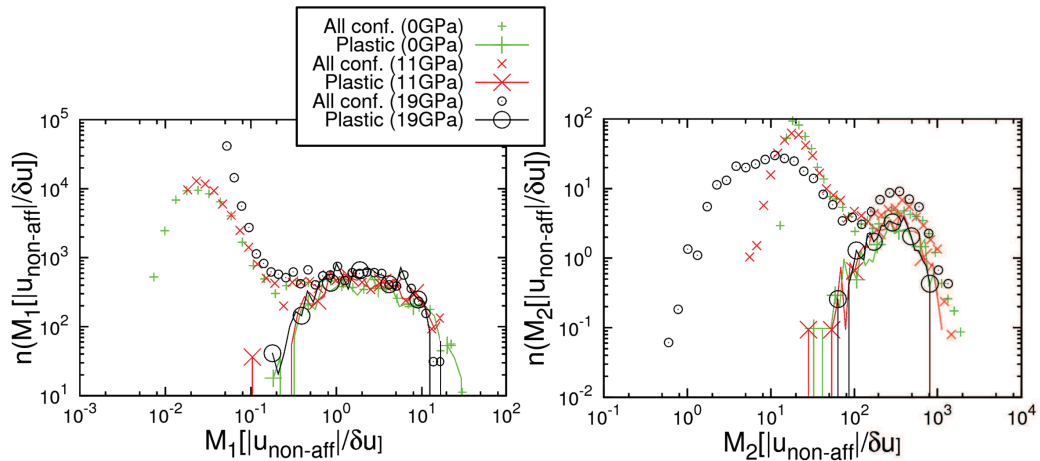


FIGURE 3.27: Représentation du moment de 1^{er} et 2nd ordre, avec dissociation des contributions plastiques et élastiques.

élasto-plastique. Nous pouvons néanmoins la compléter par l'étude de la localisation spatiale des différentes réponses mécaniques. C'est ce que nous faisons dans la partie suivante.

Taux de participation et localisation spatiale

Le taux de participation ainsi que l’algorithme de localisation spatiale présentés précédemment sont deux outils complémentaires. Ils nous donnent respectivement des informations sur le pourcentage de particules impliquées dans des mouvements collectifs, et la position des événements, permettant de montrer ou non une quelconque corrélation entre réarrangements. Sur la figure 3.28 représentant le taux

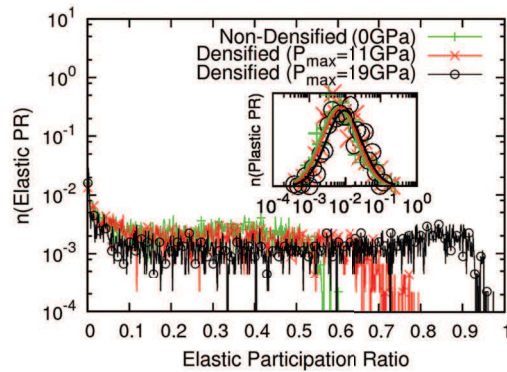


FIGURE 3.28: Représentation du taux de participation pour des échantillons densifiés. Les contributions élastiques et plastiques sont dissociées et les contributions plastiques sont représentées dans l’encart.

de participation au long de la déformation pour les différentes densifications, les contributions plastiques et élastiques ont été séparées. La réponse élastique montre une participation collective des particules plus importante pour des échantillons plus denses, quand la réponse plastique, elle, ne fait pas de distinction nette pour des échantillons plus ou moins denses. La réponse plastique, elle, ne varie pas, et permet d’accéder à une taille caractéristique. En effet, les distributions montrent un taux de participation d’environ $6.10^{-3} \pm 2.10^{-3}$, correspondant ainsi à des mouvements collectifs d’environ $0.6\% \pm 0.2\%$ des atomes, soit un volume de 144 ± 48 particules pour la taille considérée ici ($N=24\ 000$). Un cisaillement d’un échantillon contenant 192 000 particules à 0GPa a été effectué et nous a ainsi permis de distinguer une taille caractéristique. En effet, le taux de participation des événements plastiques pour cette boîte est de $9.10^{-4} \pm 3.10^{-4}$, soit des mouvements collectifs de $0.09\% \pm 0.03\%$ des atomes, et donc un volume de 173 ± 58 particules. Ceci est un résultat analogue à celui obtenu pour $N=24\ 000$. Cette taille caractéristique correspond à une sphère d’environ 6 à 7 atomes de diamètre, soit 1,3 nm environ.

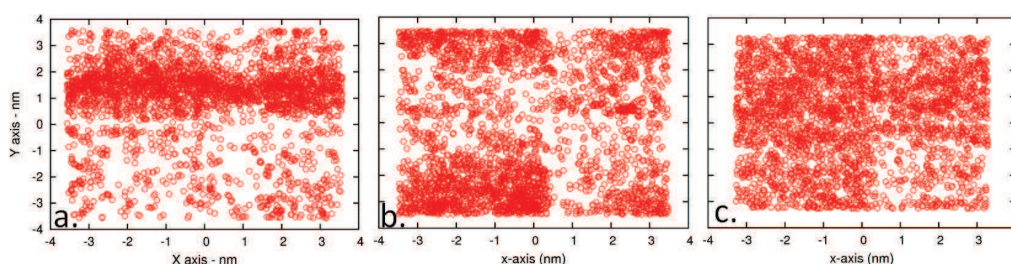


FIGURE 3.29: Utilisation de l’algorithme de localisation pour représenter spatialement les réarrangements. La figure a. correspond à l’échantillon non densifié, le b. à celui ayant atteint 11GPa, et le c. 19GPa. Ces figures représentent l’accumulation des événements pour une déformation imposée allant de 0% à 50%.

Pour comparer les différentes densifications entre elles nous avons représenté sur la figure 3.29 la superposition des centres de réarrangements dans l’échantillon non-densifié, montrant clairement une bande de cisaillement avec une localisation des événements plastiques sur cette bande. Pour le 11 GPa, on ne voit plus de bande de cisaillement mais une localisation des événements sur une zone plus importante que précédemment, ainsi qu’une zone de déplétion qui traverse l’échantillon de haut en bas et une autre de droite à gauche. Enfin pour l’échantillon densifié à 19GPa, l’impression d’une corrélation spatiale s’impose, et la notion d’homogénéisation que nous avons introduite précédemment semble prendre encore plus de sens. Pour compléter ces trois figures nous avons tracé les histogrammes de ces réarrangements cumulés le long de l’axe Y pour différentes déformations (figure 3.30). En vert pointillé, nous avons l’échantillon non-densifié, en rouge avec des traits discontinus l’échantillon qui a été densifié à 11GPa, et enfin en ligne pleine bleue celui à 19GPa. La comparaison avec le non densifié est flagrante, puisqu’il n’y a pas de préférence aussi marquée pour une localisation particulière dans les échantillons densifiés. D’autre part, dans les lois de comportement, l’écoulement commence prématurément lors de la déformation pour les échantillons densifiés par rapport à l’échantillon de référence. L’histogramme des événements plastiques laisse penser, quant à lui, qu’il n’y a pas de sites préférentiels sur lesquels les réarrangements vont se localiser, se distribuant ainsi dans tout l’échantillon.

Cette analyse microscopique du comportement élasto-plastique nous a permis de mettre en évidence l’effet de la densification sur la bande de cisaillement d’une part, et d’autre part d’associer à la densification une homogénéisation du verre de silice.

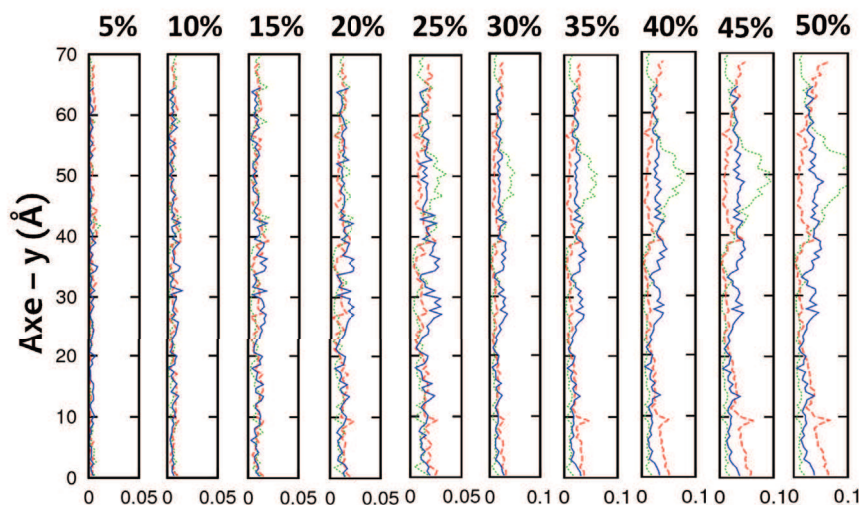


FIGURE 3.30: Evolution de l'historique des événements plastiques en fonction de leur position sur l'axe des y.

Il nous reste maintenant à caractériser l'écoulement plastique. Nous allons décrire les différentes lois qui permettent de caractériser cet écoulement et nous discuterons ainsi de l'interprétation que nous pouvons faire de l'écoulement plastique du verre de silice.

3.4.3 Limite d'élasticité - Ecoulement plastique

L'étude du mouvement d'un solide et des frottements induits (Tribologie) a été introduite par L. De Vinci (1508), et G. Amontons(1699). Ils ont montré que la force de frottement est proportionnelle à la charge, et indépendante de l'aire de contact apparente. Lorsque nous cisailons notre matériau amorphe nous sommes dans un contexte analogue en considérant que le cisaillement est relié à la friction [67] [38]. Il existe ainsi plusieurs critères permettant de décrire l'écoulement du matériau [85] que nous allons présenter. Nos cisaillements n'étant pas à pression constante, Nous discuterons ici des relations entre contraintes principales dans le régime d'écoulement (Plateau plastique de la loi de comportement). La représentation des contraintes dans un matériau peut s'effectuer selon les axes cartésiens utilisés pour la déformation, néanmoins il est aussi possible de représenter les axes principaux de contrainte en diagonalisant le tenseur des contraintes. Ces contraintes seront par la suite notées σ_1, σ_2 et σ_3 . Plusieurs critères de limite d'élasticité existent et

ils consistent à définir une fonction dite de charge, $f(\underline{\sigma})$, dépendant du tenseur des contraintes, qui renseigne sur la limite élastique de telle manière que dans la région élastique $f(\underline{\sigma}) < 0$ et lorsque l'on atteint le régime plastique $f(\underline{\sigma}) = 0$. Le critère le plus usuel est celui de Tresca. La fonction de charge associée s'exprime sous la forme suivante :

$$f(\underline{\sigma}) = \max|\sigma_i - \sigma_j - \sigma_0|_{i \neq j \text{ et } i,j=1,2,3} \quad (3.13)$$

σ_0 est la contrainte seuil pour laquelle l'écoulement a lieu. Dans le cas de contraintes seuil en tension et en compression différentes on peut généraliser le critère de Tresca à celui de Mohr-Coulomb, qui permet d'associer les contraintes déviatoriques maximales aux contraintes de compression. La représentation usuelle se fait sous la forme suivante :

$$\max|\sigma_i - \sigma_j|_{i \neq j \text{ et } i,j=1,2,3} = A_{MC}(\sigma_i + \sigma_j) + B_{MC} \quad (3.14)$$

On a ainsi accès à deux quantités intrinsèques au matériau qui sont l'angle de friction interne ($\phi = \arcsin(A_{MC})$) et la cohésion ($c = B_{MC}/\cos(\phi)$). La loi de Mohr-Coulomb est souvent utilisée dans les granulaires pour décrire les frottements internes lors d'écoulements [81]. Un autre critère de plasticité, dit de Von Mises (1913) permet de tenir compte de la variation de volume lors de la déformation. Il utilise l'énergie de cisaillement, et sa fonction de charge s'exprime de la manière suivante :

$$f(\underline{\sigma}) = \left(\frac{1}{6} [(\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2] \right)^{\frac{1}{2}} - \sigma_0 \quad (3.15)$$

On définit ainsi une limite d'élasticité, σ_0 , pour une contrainte de cisaillement moyennée sur les 3 axes de contraintes principales. Il est possible de définir de la même manière que pour Tresca un critère équivalent à celui de Von Mises en comparant les contraintes de cisaillement et les contraintes normales. Ce critère est celui de Drucker-Prager et s'exprime tel que :

$$\left(\frac{1}{6} [(\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2] \right)^{\frac{1}{2}} = A_{DP}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + B_{DP} \quad (3.16)$$

Ce critère de plasticité a été introduit pour discuter de la déformation plastique des sols, et rend compte de l'énergie élastique de cisaillement stockée. Ce critère est isotrope dans sa représentation. De façon générale, le tenseur des contraintes peut se décomposer en deux tenseurs : le tenseur isotrope des contraintes hydrostatiques (normales) et le tenseur des contraintes déviatoriques (ou de cisaillement).

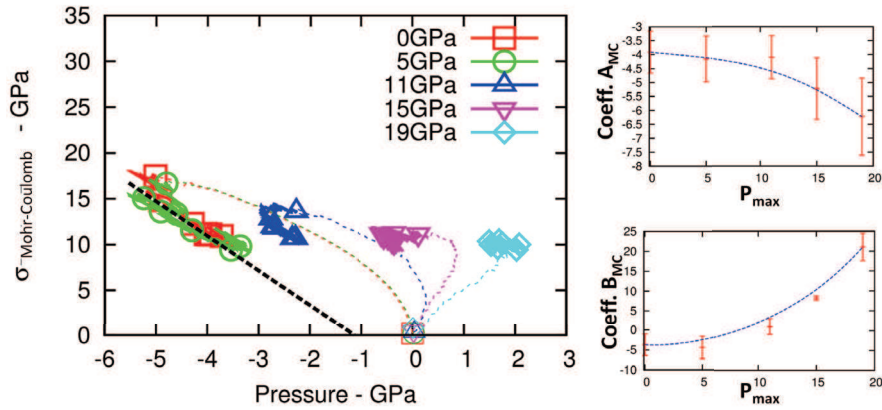


FIGURE 3.31: A gauche : Représentation de la loi de Mohr-Coulomb mettant en évidence une évolution linéaire de la contrainte de cisaillement principale en fonction des contraintes de pression principales au cours de l'écoulement plastique. A droite les paramètres de la loi linéaire sont tracés pour différents P_{max} , rendant compte d'un coefficient de friction de plus en plus grand en valeur absolue, et restant de signe négatif. Les barres d'erreurs représentent les valeurs calculées pour différents ajustements de la loi linéaire pour un même échantillon à différentes positions dans la loi d'écoulement.

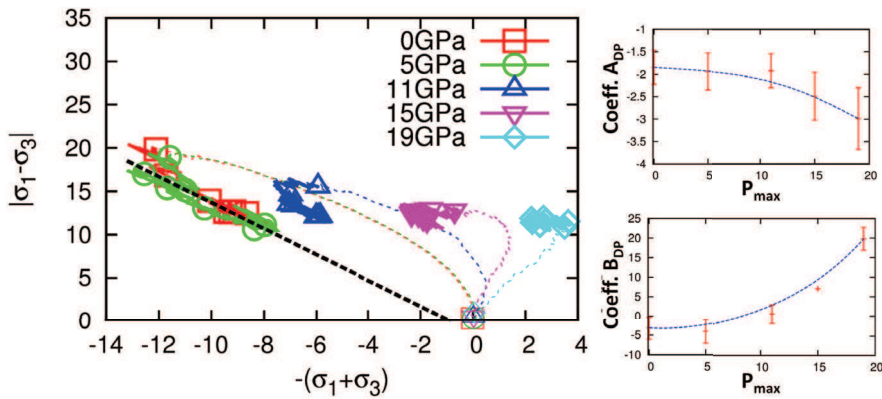


FIGURE 3.32: A gauche : Représentation de la loi de Drucker-Prager mettant en évidence une évolution linéaire de la contrainte de cisaillement globale en fonction des contraintes de pression totales au cours de l'écoulement plastique. A droite les paramètres de la loi linéaire sont tracés pour différents P_{max} , rendant compte d'un coefficient de friction de plus en plus grand en valeur absolue, et restant de signe négatif. Les barres d'erreurs ont la même signification que sur la figure 3.31

Les critères de plasticité tendent à opposer ces deux tenseurs, soit par les composantes les plus importantes (Tresca, Mohr-Coulomb) soit par une moyenne des

composantes, correspondant à l'énergie élastique de cisaillement emmagasinée (Von Mises, Drucker-Prager).

Nous présentons sur les figures 3.31 et 3.32 les deux lois discutées précédemment, soit respectivement celle de Mohr-Coulomb, et celle de Drucker-Prager. Nous avons étudié ces lois pour des cisaillements à volume constant, et elles sont observées dans le régime d'écoulement plastique (les ajustements numériques (fits) ont été effectués de 20% à 50% de déformation). Nous notons dans un premier temps que les portions en traits pleins avec des symboles sur ces deux figures sont des droites, dont le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine sont représentés pour différents échantillons densifiés dans les figures de droite.

En ce qui concerne la loi de Mohr-Coulomb, nous nous mettons clairement en opposition avec un comportement granulaire, pour lequel le coefficient de friction interne est positif. En effet le coefficient A_{MC} que nous décrivons lors de l'écoulement de notre matériau est négatif et correspondrait ainsi plus à un coefficient d'entraînement. Son augmentation en amplitude pour des échantillons densifiés traduit un entraînement plus important, ce qui nous laisse encore penser à une homogénéisation de l'échantillon avec la densification.

En ce qui concerne la loi de Drucker-Prager, nous montrons que le coefficient directeur (A_{DP}) présente la même évolution que celui de la loi de Mohr-Coulomb, la contrainte de cisaillement principale semble donc peu affectée par les deux autres (elles-mêmes incluses dans le critère de Drucker-Prager).

Nous mettons ici en évidence le comportement non trivial de la silice, qui semble se comporter à l'opposé des granulaires et qui présente une plus grande facilité à être cisailée plus la pression augmente. Cette analyse met aussi évidence l'importance et la nécessité de caractériser le comportement plastique au travers d'essais en cisaillement à pression constante. En effet, cette sollicitation va permettre de connaître pour une pression donnée la limite d'élasticité en cisaillement et ainsi de décrire la surface de charge du verre de silice, alors qu'ici nous avons dû nous contenter de caractériser l'écoulement du verre.

3.4.4 Conclusion

En guise de conclusion à cette partie sur le cisaillement à volume constant, nous montrons que la sollicitation mécanique a mis en évidence la présence **d'hétérogénéités de déformation**. Leur taille est approximativement de l'ordre de 1 à 2 nanomètres

dans le régime plastique. Elles constituent un moyen de relaxer les contraintes lors de la déformation. La localisation de ces hétérogénéités le long d'une bande de cisaillement est montrée pour les échantillons peu densifiés. En revanche, pour des échantillons denses ces hétérogénéités vont se répartir dans tout l'échantillon faisant ainsi disparaître toute bande de cisaillement. L'étude du comportement dans l'écoulement plastique montre un matériau ne faisant pas preuve de frottements internes, mais plutôt d'**un entrainement lors de l'écoulement**, et de manière plus générale un cisaillement facilité par la pression. Ceci peut s'expliquer par la tendance du verre de silice à se densifier sous cisaillement. Ces simulations ont été effectuées à volume constant, la pression s'adaptant au cours de la déformation. Elles ne permettent pas de déterminer la courbe de charge de notre verre de silice. Or celle-ci est un paramètre important à connaître pour des simulations par éléments finis. En effet, ces modèles ne possèdent pas intrinsèquement d'indices sur la limite élastique, il faut donc la leur fournir si l'on souhaite que la simulation en tienne compte. La description de la surface de charge en régime quasi-statique est en grande partie l'objet de la partie suivante qui consistera à effectuer des chargements à pression constante afin de décrire l'écart à l'élasticité.

3.5 Cisaillement à pression constante

3.5.1 Démarche

Cette section consiste à étudier le comportement en cisaillement à une pression donnée. Expérimentalement, un cisaillement s'effectue à pression constante ; en effet, le volume va s'adapter à la déformation. Nous partons d'une boîte cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Nous pouvons traduire le déplacement que nous imposons aux particules pour cisiller la boîte comme une incrémentation de l'angle α d'une quantité $-\delta\alpha$. Une fois la déformation appliquée, nous effectuons des pas de dynamique moléculaire à température et pression imposées (Barostat de Berendsen introduit dans la section 2.2.3) pour équilibrer la configuration. Nous sommes ainsi à l'équilibre thermodynamique. Les pas de dynamique moléculaire vont donc s'effectuer indépendamment de la déformation, et la température imposée sera suffisamment basse pour qu'elle ne puisse pas activer un réarrangement plastique [106]. Durant l'étape de dynamique moléculaire le volume va s'ajuster selon la nouvelle métrique (due à la déformation en cisaillement) dépendant du nouvel angle

$\alpha - \delta\alpha$. Ce protocole est répété jusqu'à atteindre la déformation en cisaillement souhaitée.

Ainsi, en ce qui concerne le calcul du déplacement non-affine, nous utilisons la

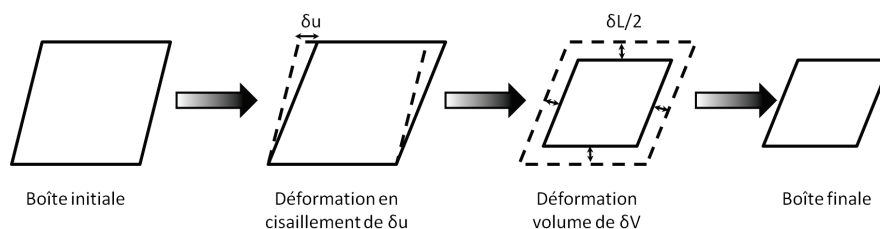


FIGURE 3.33: Evolution de l'historique des événements plastiques en fonction de leur position sur l'axe des y .

métrique de la boîte pour déterminer la composante du déplacement affine mise en jeu lors de l'ajustement du volume de notre boîte de simulation (figure 3.33) et le soustrayons au déplacement total. Nous nous sommes intéressés ici à deux aspects de la déformation. Le premier est l'élasticité de notre matériau en fonction de la pression. En effet, nous pouvons remonter à un second module d'élasticité en fonction de la pression ⁵, le module de cisaillement (μ), en mesurant le coefficient de proportionnalité entre contrainte et déformation dans les 3 premiers pourcents de déformation. Le second intérêt réside dans l'étude de la surface de charge. En effet, nous nous sommes intéressés à l'écart à la linéarité pour évaluer la limite élastique, mais nous pouvons également évaluer la limite à l'élasticité en considérant la contrainte à la rupture, ou encore la contrainte d'écoulement. Nous discuterons de ces trois différents paramètres. Des déformations en cisaillement ont donc été effectuées à différentes pressions permettant ainsi de caractériser la plasticité de notre matériau. Nous allons aborder l'évolution des modules de cisaillement en fonction de la pression, puis dans une seconde partie nous étudierons l'écart à l'élasticité.

3.5.2 Evolution des modules d'élasticité sous pression

De par le caractère macroscopique de ce que nous regardons, nous pouvons aisément comparer nos résultats aux mesures expérimentales pour jauger la fidélité

⁵. le premier étant le module de rigidité calculé précédemment dans la partie sur les chargements en compression hydrostatique

de nos modélisations. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les vitesses des ondes mécaniques sont reliées aux modules d'élasticité via les relations suivantes :

$$C_L = \sqrt{\frac{\frac{4}{3}G + K}{\rho_m}} \quad (3.17)$$

$$C_T = \sqrt{\frac{G}{\rho_m}} \quad (3.18)$$

En effectuant donc des essais mécaniques il nous est possible de mesurer les modules de cisaillement, et en les couplant aux modules de rigidité, nous pouvons remonter aux vitesses du son dans le matériau.

Expérimentalement, les vitesses du son peuvent être mesurées par spectroscopie Brillouin. La spectroscopie Brillouin est une analyse spectroscopique vibrationnelle, qui consiste à exciter un matériau à l'aide d'une onde électromagnétique et d'observer la réponse basse fréquence à cette excitation. Les ondes électromagnétiques récoltées après le passage dans l'échantillon vont donner la trace énergétique déposée dans le matériau (sous forme de vibration), qui selon la géométrie de l'expérience va nous permettre de remonter aux vitesses du son [121].

Nous avons représenté sur la figure 3.34, l'évolution de la vitesse du son pour notre verre de silice modélisé, et comparé avec les données expérimentales de Zha & al. [121] obtenues par spectroscopie Brillouin. L'analyse de la figure de gauche

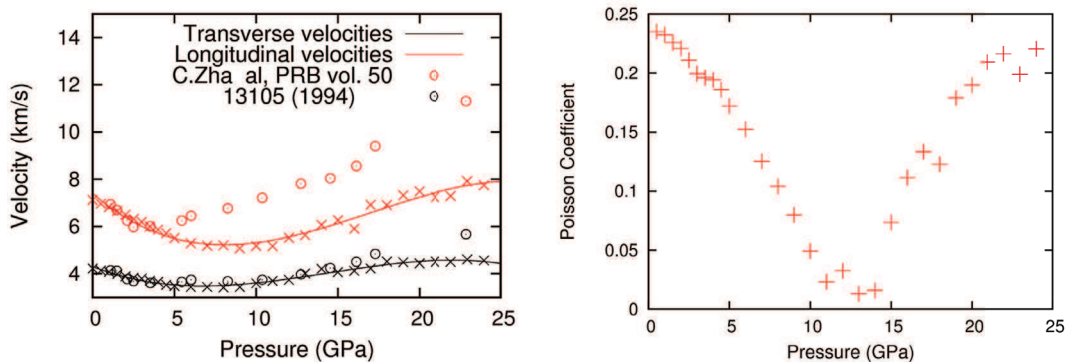


FIGURE 3.34: A gauche : vitesses transverses et longitudinales calculées à partir des modules de rigidité et de cisaillement, et comparées avec les mesures expérimentales effectuées par Zha [121] par spectroscopie Brillouin. A droite : Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la pression

est intéressante. En effet, la comparaison avec les résultats expérimentaux montre une très bonne correspondance jusqu'à 5GPa. Au delà, les valeurs pour les vitesses

longitudinales, dues au module de rigidité, décrochent, mais l'évolution suivie est la même. Quant aux vitesses transverses, la correspondance est bonne jusqu'à 15GPa. Pour des pressions plus importantes, l'expérience montre des valeurs de plus en plus grandes alors que nos simulations montrent une saturation. Néanmoins, lorsque l'on regarde les données expérimentales pour de plus hautes pressions, la saturation des vitesses transverses apparaît aussi, ce pour des pressions légèrement supérieures, de l'ordre de la trentaine de GigaPascals.

Nous avons aussi regardé l'évolution du coefficient de Poisson. Celui-ci permet de décrire en tension uni-axiale quel va être le changement de volume dans la direction transverse à l'étirement. Nous représentons sur la figure 3.34 de droite, l'évolution du module de Poisson en fonction de la pression. Cette évolution ainsi que les valeurs ne coïncident pas avec ce que l'on trouve expérimentalement [121]. Néanmoins, nous pouvons quand même donner une interprétation de l'évolution du module de Poisson sous compression pour notre matériau. Zha et al. [121] trouvent un module de Poisson entre 0.2 et 0.15 aux basses pressions, et mettent en évidence une augmentation du module certaine au delà de 5GPa. Nous voyons avec notre matériau une évolution de module en deux temps. Une première diminution du module de 0GPa à 11-12GPa pour des valeurs du coefficient de Poisson allant de 0.23 à 0.02, puis une augmentation franche pour des pressions supérieures à 15GPa pour atteindre un module proche de la valeur initiale à 0GPa. La première diminution du coefficient de Poisson montre que plus on étire l'échantillon plus il y a une résistance à la déformation dans la direction transverse au chargement ; pour que finalement au delà de 15GPa, la variation de taille transverse devienne de plus en plus importante. L'évolution du coefficient de Poisson suit celle du module de compressibilité et le désaccord avec les mesures expérimentales traduit en réalité l'erreur que le modèle fait sur le module de rigidité.

3.5.3 Loi de comportement et déplacement non-affine

Contrairement aux lois de comportement à volume imposé, nous n'observons pas sur les lois en contrainte/déformation à pression constante de brusques chutes de contrainte (figure 3.39). A l'instar du protocole de compression hydrostatique avec la dynamique moléculaire, les chutes/sauts de contrainte vont être lissés par cette méthode. Cela ne signifie pas qu'il n'y a pas de réarrangements, mais ces réarrangements vont avoir lieu durant l'étape de dynamique moléculaire. Nous

avons étudié le déplacement non-affine lors de la déformation (de 0% à 50%) à trois pressions imposées différentes : 0 GPa, 10 GPa et 20GPa. Les valeurs des moments de 1^{er} et 2nd ordre sont représentés sur la figure 3.35, et leurs distributions sont représentées sur la figure 3.36. Nous notons que l'évolution en fonction de la

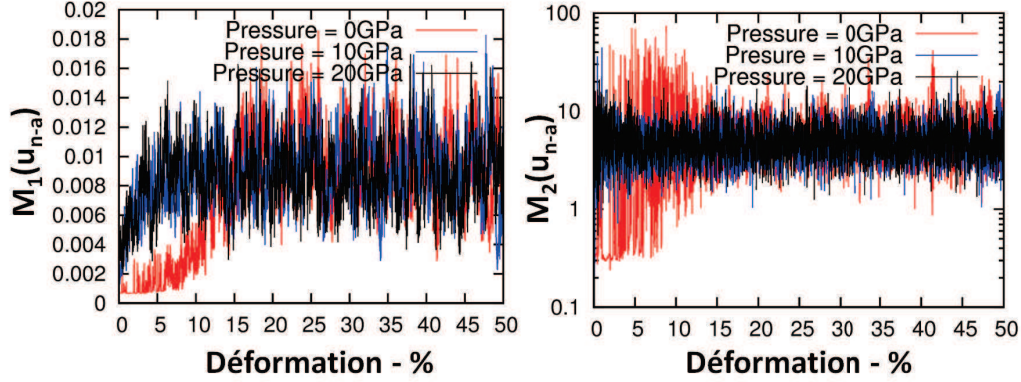


FIGURE 3.35: Représentation du moment de 1^{er} (gauche) et 2nd (droite) ordre lors de la déformation en cisaillement à pression imposée pour trois pressions différentes : 0GPa, 10GPa et 20GPa.

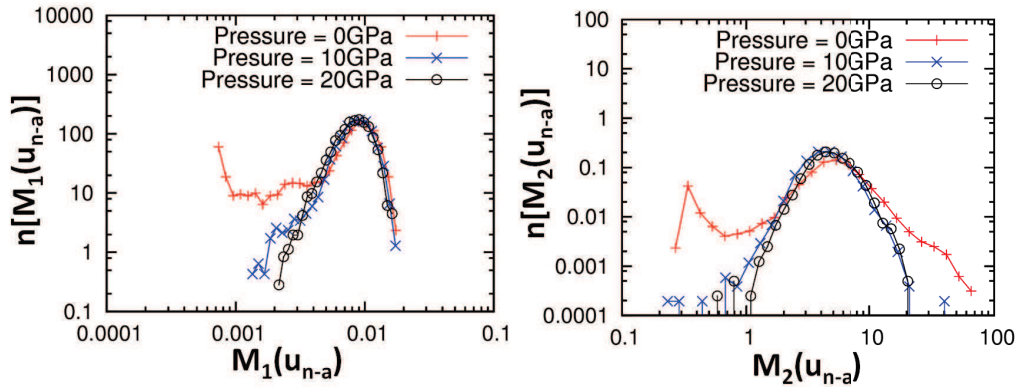


FIGURE 3.36: Représentation des distributions des moments de 1^{er} (gauche) et 2nd (droite) ordre lors de la déformation (de 0% à 50 %) en cisaillement à pression imposée pour trois pressions différentes : 0GPa, 10GPa et 20GPa.

déformation pour les différents moments montre des différences notables dans les 15 premiers pourcents (figure 3.35). En effet, nous pouvons distinguer l'échantillon cisailé à 0GPa des deux autres, par la moyenne des déplacements non-affines qui atteint un seuil pour une déformation de 17,5 % environ, alors que pour des pressions de 10GPa et 20GPa, cette même valeur seuil (environ 1.10^{-2}) est atteinte pour 5% en déformation. La description statistique des moments du 1^{er} et 2nd

ordre (figure 3.35) montre en effet très peu de différences entre les différentes pressions appliquées, seulement les 17,5 premiers pourcents laissent une trace sur l'histogramme pour l'échantillon cisailé à 0GPa (pour les faibles déplacements et un étalement plus important). Le taux de participation ne permet pas de dissocier d'avantage les différents échantillons, excepté des taux de participation légèrement plus importants pour la réponse élastique de l'échantillon cisailé à 0 GPa (figure 3.37).

Lorsque l'écoulement est atteint, on ne distingue plus les échantillons entre eux

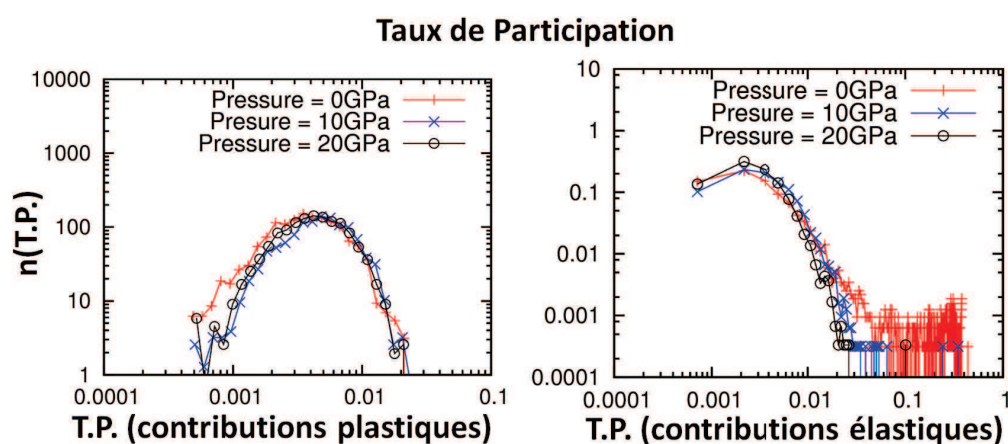


FIGURE 3.37: Taux de participation pour des moments de 1^{er} (gauche) et 2nd (droite) ordre lors de la déformation (de 0% à 50 %) en cisaillement à pression imposée pour trois pressions différentes : 0GPa, 10GPa et 20GPa.

avec l'étude du déplacement non-affine. Pour toute comparaison avec des échantillons préalablement densifiés, il faut noter que sous une pression de 10 GPa la densité de l'échantillon de silice est environ équivalente à un verre densifié avec une pression maximale de 19GPa (figure 3.8). La comparaison de l'écoulement entre échantillons densifiés et échantillons sous pression ne se fait donc pas pour une même pression ($P_{max} > P_{imp}$. pour une même densité).

Nous avons représenté le déplacement non-affine cumulé entre 30% et 35% pour les échantillons cisailés à des pressions de 0 GPa et 10 GPa sur la figure 3.38. Le code couleur est identique pour les deux configurations, et met ainsi en évidence la diminution significative, voire la disparition de la bande de cisaillement lorsque la pression augmente. Le régime élastique, quant à lui, évolue selon la pression que l'on applique lors de la déformation. Nous allons présenter cela dans la partie suivante.

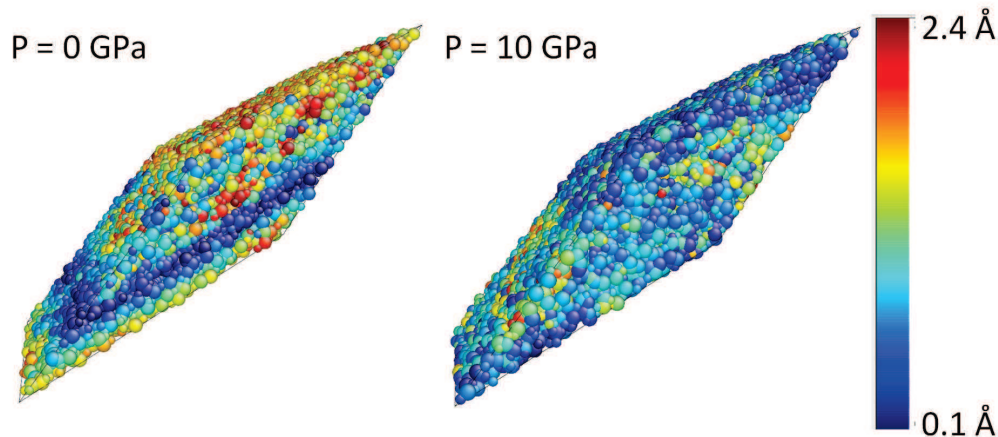


FIGURE 3.38: Représentation des déplacements non-affines cumulés pour des échantillons cisailés à des pressions de 0 GPa (gauche) et 10 GPa (droite).

3.5.4 Limite Élastique : Loi d'écoulement.

Au delà de l'obtention des modules d'élasticité, le cisaillement à pression constante va aussi nous permettre de récupérer une information essentielle sur le comportement macroscopique de la silice : la courbe de charge. Celle-ci permet de décrire la frontière entre élasticité et plasticité dans l'espace des contraintes. Nous la représenterons dans un espace contrainte de cisaillement/pression. On note plu-

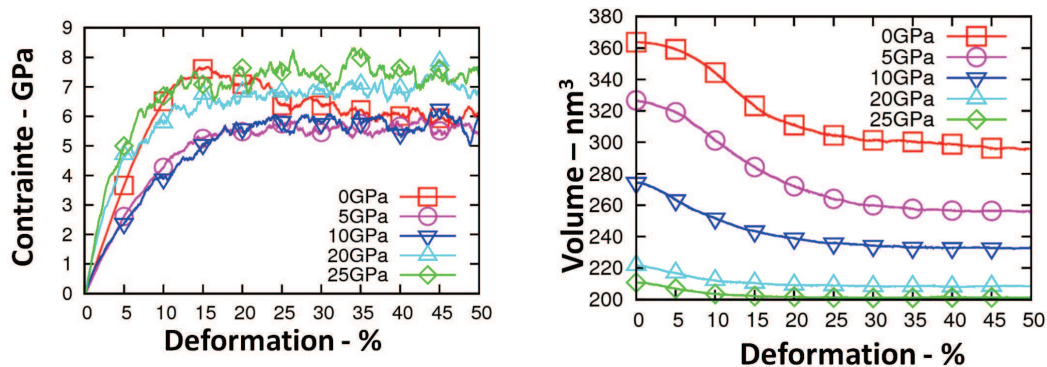


FIGURE 3.39: A gauche : Représentation de lois de comportement pour différentes pressions imposées, à droite : Evolution du volume lors de la déformation pour différentes pressions imposées.

sieurs différences sur les lois de comportement représentées sur la figure 3.39. La contrainte à la rupture (contrainte maximale) diminue très rapidement, puisque pour l'échantillon cisailé à une pression de 5 GPa, elle est égale à la contrainte

3. RÉPONSE MÉCANIQUE DE LA SILICE

d'écoulement. Cette dernière prend approximativement deux valeurs, l'une aux alentours de 6 GPa pour des échantillons cisailés à une pression inférieure ou égale à 10GPa, et l'autre vers 7-8 GPa pour les échantillons cisailés à de plus importantes pressions. Nous nous sommes alors intéressés à l'écart à la linéarité pour caractériser la surface de charge de notre verre de silice. Nous avons cisailé jusqu'à 20% des échantillons à des pressions imposées allant de -5 GPa jusqu'à 25GPa. Par souci de clarté nous ne représentons pas toutes les lois de comportement, mais nous avons reporté la contrainte pour laquelle la loi de comportement s'écarte de la linéarité à plus de 2%. La figure 3.40 décrit la surface de charge de la silice. Celle-ci est linéaire en dessous de 10GPa. Cette loi linéaire a un coefficient directeur négatif, montrant ainsi une plasticité plus rapidement atteinte en cisaillement plus la pression est importante. Au delà de 9-10GPa, nous changeons la morphologie

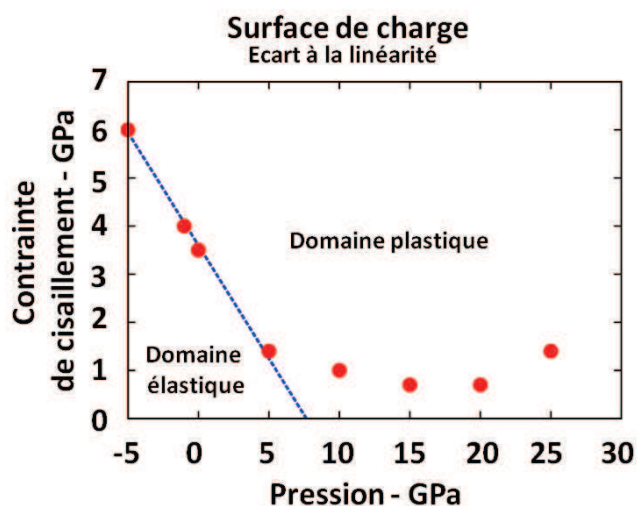


FIGURE 3.40: Représentation de la surface de charge pour l'écart à la linéarité d'échantillons non-densifiés préalablement.

de la silice, nous avons une coordinence différente, nous laissant donc penser à un tout autre matériau et n'ayant ainsi pas de raison particulière à suivre la même évolution plastique.

Nous avons aussi représenté les surfaces de charge en utilisant d'autres critères de plasticité que nous définissons sur la figure 3.41. Nous avons donc à disposition trois critères. Le premier déjà présenté précédemment consiste à étudier l'écart à la linéarité (σ_Y), le second consiste à considérer la plasticité dès lors qu'il y a "rupture", correspondant ainsi à l'adoucissement de la loi de comportement (σ_T),

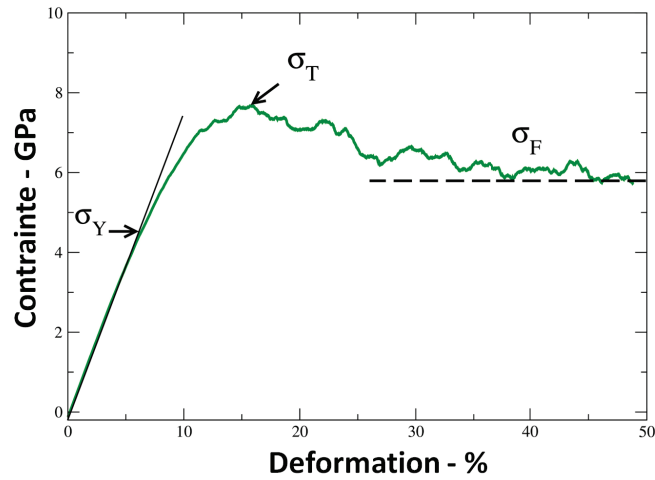


FIGURE 3.41: Représentation des différents critères qui peuvent permettre la description de la surface de charge.

enfin le troisième correspond à la contrainte d'écoulement plastique (σ_F). Nous utilisons ces trois critères et nous représentons les différentes surfaces de charge que nous pourrions considérer sur les figures 3.42(σ_Y), 3.43(σ_T) et 3.44(σ_F). Nous

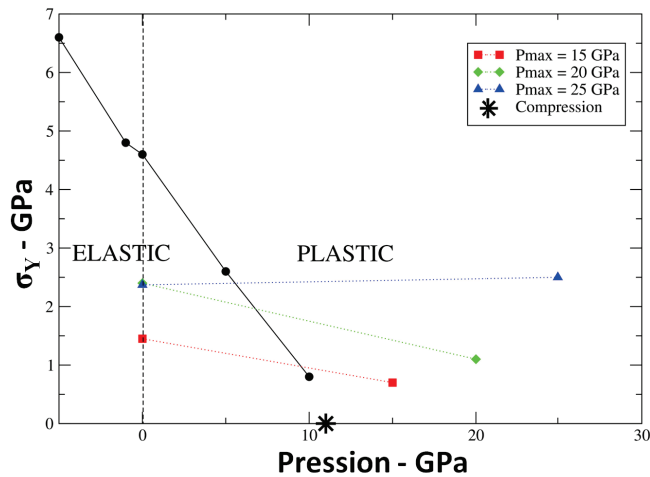


FIGURE 3.42: Représentation de la surface de charge considérant comme critère de plasticité l'écart à la linéarité.

rajoutons sur ces figures les points correspondants aux échantillons préalablement densifiés.

Des points communs se dégagent de ces figures. En effet, nous pouvons tout d'abord noter le comportement linéaire de la surface de charge pour des échantillons non-

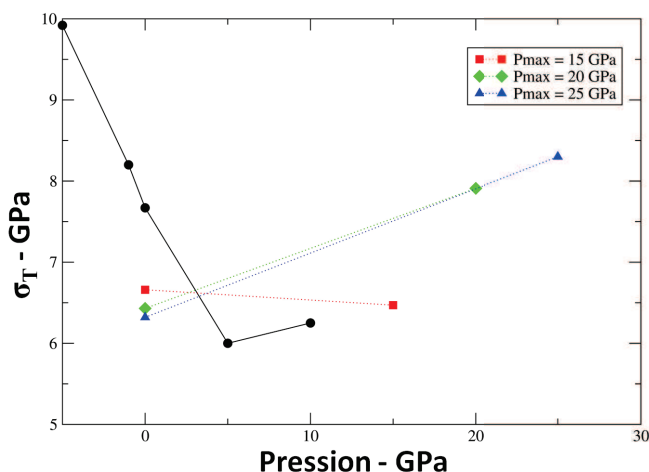


FIGURE 3.43: Représentation de la surface de charge considérant comme critère de plasticité la contrainte à la rupture.

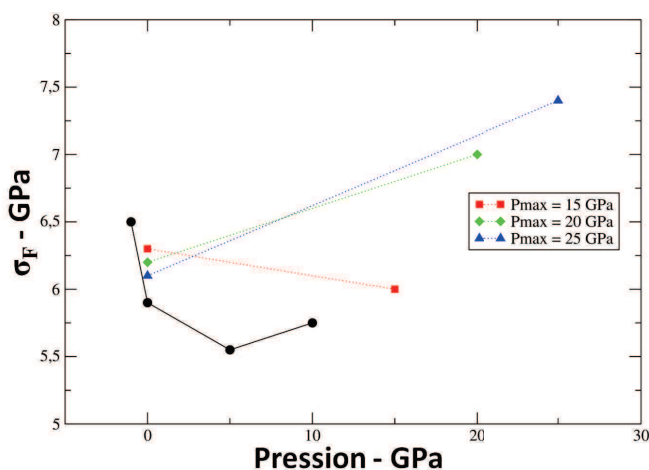


FIGURE 3.44: Représentation de la surface de charge considérant comme critère de plasticité la contrainte d'écoulement plastique.

densifiés préalablement et pour des pressions allant de -5 GPa à 9-10 GPa, au moins pour σ_Y et σ_T . En ce qui concerne σ_F , on observe sur la figure 3.39 de gauche, que sa valeur pour des pressions de 0GPa, 5GPa et 10GPa est de l'ordre des fluctuations et ne présente donc pas d'évolution en fonction de la pression. D'autre part, pour des échantillons densifiés, la surface de charge augmente avec la pression maximale atteinte auparavant, présentant ainsi une caractéristique particulière : pour des faibles pressions, **la densification semble avoir rendu le matériau plus**

ductile, abaissant la surface de charge, mais **pour des pressions plus importantes le matériau semble avoir été écroui, avec une limite d'élasticité plus élevée sous l'effet d'une densification irréversible**. Cette étude devrait être complétée par l'ajout de points intermédiaires permettant ainsi de décrire plus en détail les différentes courbes de charge. Ceci s'inscrit dans les perspectives de ce travail.

3.5.5 Conclusion

L'étude du comportement mécanique de la silice présente des anomalies dans les modules d'élasticité. L'évolution contre-intuitive du module de compressibilité est interprétée comme l'effet d'une micro-plasticité ne donnant pas lieu à une densification à l'échelle macroscopique. L'évolution du module d'élasticité de cisaillement est également reproduite par notre modèle, et la présence de réarrangements plastiques lors de la charge et de la décharge de l'échantillon permet d'expliquer également cette anomalie en cisaillement. En plus d'avoir mis en évidence la présence de micro-plasticité, l'étude du déplacement non-affine a aussi permis de montrer la localisation des événements plastiques lors de l'écoulement le long d'une bande de cisaillement. Il ne semble pas trivial que l'apparition de cette dernière s'explique uniquement par une forte densité d'évènements plastiques antérieurs. La sollicitation d'échantillons denses a mis en valeur l'homogénéisation du verre de silice avec la pression entraînant ainsi la disparition de bandes de cisaillement dans l'échantillon et laissant plutôt place à des réarrangements plastiques n'ayant pas de corrélation spatiale évidente. Nous présentons aussi un comportement plastique particulier et propre au verre de silice (par opposition aux granulaires) d'une limite plastique en cisaillement facilitée par la pression. Enfin nous avons présenté les courbes de charge, montrant **un comportement linéaire décroissant** dans une gamme de pression allant de -5GPa à 10GPa, et présentant un comportement différent **pour des échantillons densifiés les rendant de moins en moins ductiles avec la densification lorsque celle-ci devient irréversible**.

Bien que la silice soit un verre modèle, il n'en est pas moins, que son comportement peut très rapidement changer pour une chimie légèrement différente. Dans le cadre d'une ouverture et faisant ainsi l'objet de perspectives nous avons étudié succinctement le comportement mécanique de verres sodo-silicatés. Ceci fait l'objet de la partie suivante.

La micro-plasticité de nos verres de silice doit aussi avoir une signature vibrationnelle. L'étude du caractère vibrationnel des verres peut se faire par l'interaction inélastique de la lumière avec le matériau. Nous avons donc aussi voulu explorer le domaine vibrationnel pour permettre de relier l'évolution de nos échantillons avec une signature dans les fréquences propres ou modes propres de vibration (permettant ainsi de faire un lien direct avec les expériences). Dans le chapitre suivant, nous montrerons comment nous avons tenté de modéliser le spectre Raman, et de comparer notre modèle avec des expériences que nous avons réalisées.

3.6 Perspectives : Les sodo-silicates

3.6.1 Présentation de l'étude

Le verre de silice reste un verre modèle malgré son comportement contre intuitif. Les verres de notre vie quotidienne ne sont pas des verres purs en silice, mais contiennent des alcalins, leurs conférant des propriétés particulières (permettant par exemple d'abaisser la température de fusion). Nous avons donc exploré le domaine des sodo-silicates ($xSiO_2 - (1-x)Na_2O$) avec différents pourcentages molaires en oxyde de sodium. Le potentiel d'interaction utilisé est la somme d'un terme coulombien, Buckingham et Lennard-Jones 18/6. Dans le terme coulombien de la forme $q_i q_j / r$, des charges effectives sont associées à chaque type d'atomes (Si=2.4, O=-1.2, Na=0.6). Pour les calculs, le potentiel n'étant pas tronqué, nous aurons recours à une méthode de résolution des interactions à longue portée (1/r). Nous avons choisi dans cette partie d'utiliser un algorithme développé par R.W. Hockney & al. [39](Méthode Particle-Particle Particle-Mesh solver) qui consiste à mailler dans l'espace de Fourier les charges des atomes, et résoudre l'équation de Poisson par une méthode de transformée de Fourier rapide, puis à interpoler les champs électriques du maillage aux positions atomiques. Le terme Lennard-Jones est décrit par un couple 18/6, signifiant que le terme répulsif à courte portée est en $1/r^{18}$, et le terme attractif en $-1/r^6$. Les termes Buckingham et Lennard-Jones prennent respectivement les formes suivantes :

$$\Phi_{ij}^{Buck}(r) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (3.19)$$

et

$$\Phi_{ij}^{l-j}(r) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{18} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) \quad (3.20)$$

Les différents paramètres sont résumés dans le tableau 3.47. Ce potentiel ainsi que les paramètres qui l'accompagnent nous ont été fournis par M. Micoulaut [7]. Des potentiels plus riches tenant compte d'une variation de la charge élémentaire en fonction de la distance d'interaction ont été développés [42], nous ne les utiliserons pas dans de ce chapitre. Pour obtenir une configuration initiale nous avons distribué

X_i	X_j	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} Å	C_{ij} (eV Å ⁶)	ϵ_{ij} (eV)	σ_{ij} Å
O	O	1388.773	0.3623	175.000	0.0004781	2.2
O	Si	18003.7572	0.2052	133.5381	0.11229	1.4
O	Na	4378.42375	0.2438	30.6627	0	0
Si	Si	872360308.1	0.0657	23.299907	13.233095	0.4
Si	Na	0	1	0	0	0
Na	Na	0	1	0	0	0

FIGURE 3.45: Paramètres des termes Buckingham et Lennard-Jones selon les différentes interactions.

aléatoirement les atomes de silicium, d'oxygène et de sodium dans la boîte avec l'impossibilité de se situer à moins d'une distance interatomique les uns des autres ; puis nous avons minimisé l'énergie de notre configuration. Nous montons ensuite la température (5200 °K) et laissons le système relaxer durant 4 000 000 de pas de temps (4 nanosecondes) pour permettre aux atomes de diffuser dans la boîte de simulation. Nous trempions enfin le système à une vitesse de $5.2 \cdot 10^{+12} K/s$ et obtenons ainsi un verre sodo-silicaté. Toutes ces étapes se font à pression constante. Nous avons répété l'opération pour des verres contenant différentes concentrations en sodium (5% mol., 10% mol., 20% mol., et 30% mol.). Les images des configurations minimisées sont représentées sur la figure 3.46.

3.6.2 Caractérisation du verre sodo-silicaté

Les verres obtenus ont leur densité et taille de boîte résumés dans le tableau 3.47. Les densités ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement, néanmoins cette constatation est récurrente dans l'étude des Silicates par dynamique moléculaire, puisque les pressions appliquées à l'échantillon ne sont pas nulles lorsque les densités

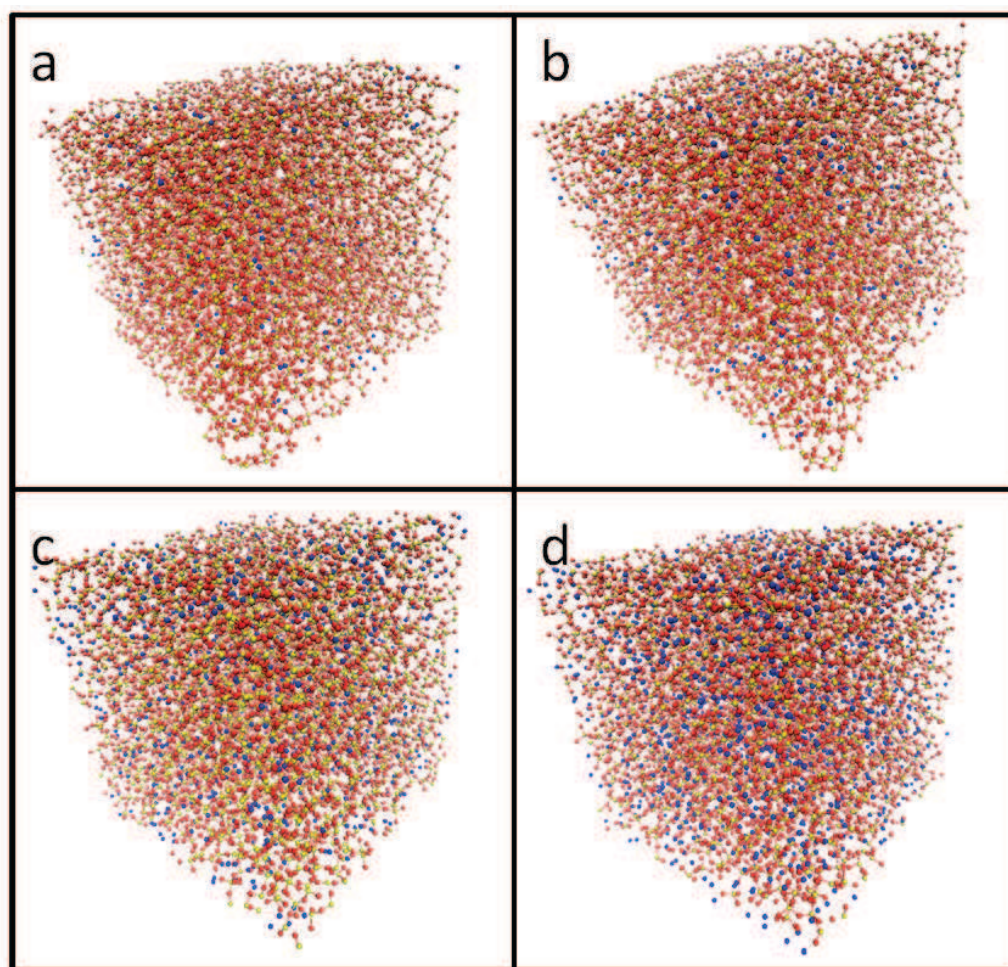


FIGURE 3.46: Boîtes de simulation contenant les différents pourcentages molaires d'ions sodium (5% mol., 10% mol., 20% mol., et 30% mol.)..

% Molaire	Taille de boîte (nm)	Densité	Densité expérimentale [109]
5	5,27	1,85	2,22
10	5,25	1,87	2,27
20	5,17	1,97	2,39
30	5,12	2,03	2,47

FIGURE 3.47: Présentation des différentes boîtes de simulation des Sodo-Silicates, et comparaisons des densités numériques avec les données expérimentales [109]. Les échantillons que nous présentons sont à une pression de 0 GPa.

expérimentales coïncident avec les densités des échantillons numériques [73] [7]. Nous sommes en conséquence à des pressions nulles. Les verres obtenus ont été

caractérisés par leurs fonctions de corrélation de paires présentées sur la figure 3.48. En découplant les différentes espèces nous pouvons décrire l'évolution des

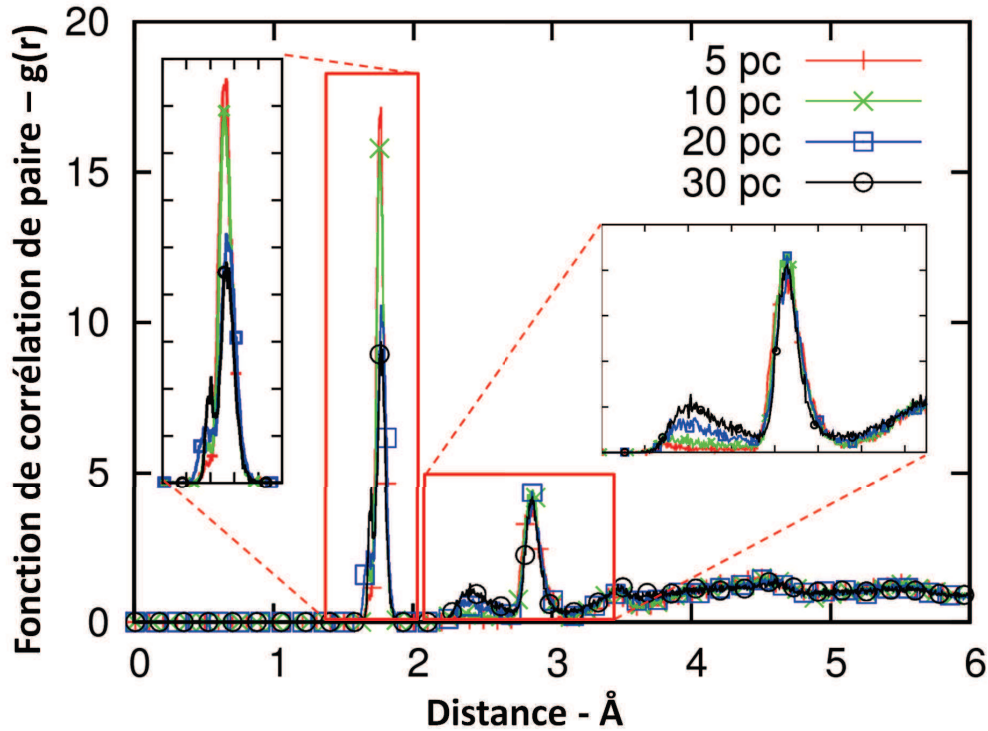


FIGURE 3.48: Fonction de corrélation de paire pour différentes concentrations molaires en ion Sodium (5% mol. , 10% mol. 20% mol. et 30% mol.).

différents pics en fonction de la concentration en ions Sodium. Le premier pic correspond à une interaction Si-O (1,8 Å). Celui-ci se dédouble (1,7 Å et 1,8 Å) pour des fortes concentrations en ions sodium, entraînant une diminution du pic à 1,8 Å. Le second pic correspond aux distances Na-O, et montre un léger décalage vers les plus grandes distances et une augmentation du pic s'expliquant par l'augmentation de la concentration en ions sodium. Le reste des distributions est peu ou pas changé par la concentration. Nous représentons aussi le facteur de structure pour les différentes concentrations sur la figure 3.49. Celle-ci présente une diminution en intensité du premier pic de diffraction. La concentration en ions sodium joue un rôle important dans la structure des Sodo-Silicates. En effet, nous le notons par un changement dans les distances de premiers voisins Si-O. Ceci peut en conséquence induire des caractéristiques mécaniques bien différentes de celles de la silice. Nous allons présenter ceci brièvement dans la partie suivante.

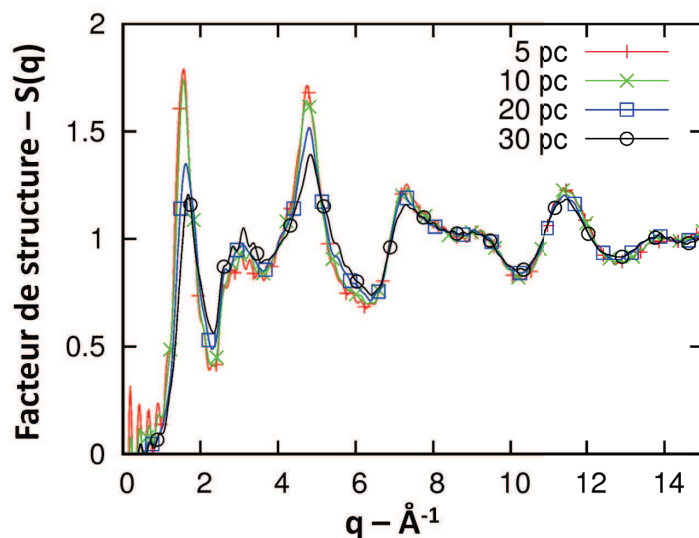


FIGURE 3.49: Facteur de structure pour différentes concentrations molaires en ion Sodium (5% mol. , 10% mol. 20% mol. et 30% mol.).

3.6.3 Chargement mécanique

Nous avons effectué des chargements mécaniques sur les verres sodo-silicaté, pour discuter de l'effet de la concentration en ions sodium dans le verre sur les modules d'élasticité. Nous allons dans un premier temps comparer le comportement sous pression hydrostatique des verres sodo-silicaté à celui du verre de silice, puis dans un second temps nous regarderons la réponse à une déformation en cisaillement pur.

Compression hydrostatique

Le protocole de simulation reste le même que celui décrit pour les verres de silice. L'étude de la réponse à une compression hydrostatique est représenté sur la figure 3.52. Nous notons qu'avec la concentration en ions sodium, le module de rigidité est plus important que pour un verre de silice pur. Contrairement aux verres de silice présentant, dans nos simulations, une anomalie de compressibilité aux alentours de 10GPa, cette anomalie disparaît avec les verres sodo-silicatés. L'évolution avec la concentration du module de compressibilité n'est pas nette. On distingue néanmoins les échantillons à 5 % mol. et 10 % mol. de ceux à 20 % mol. et 30 % mol., puisque le premier couple semble avoir un module de compressibilité

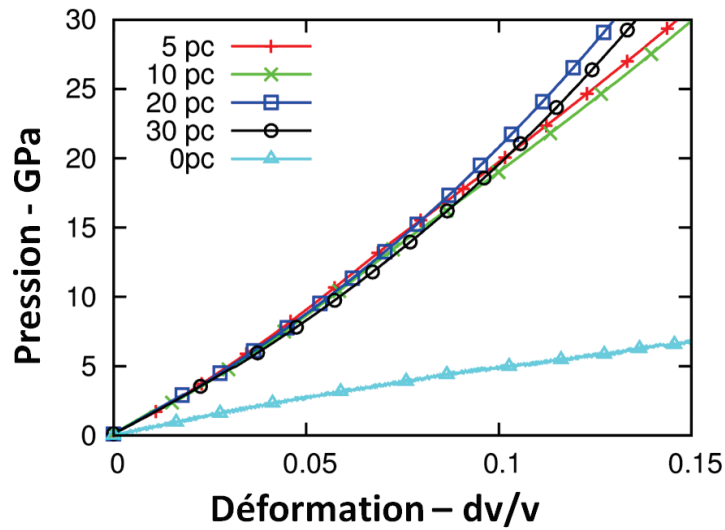


FIGURE 3.50: Evolution de la Pression en fonction de la déformation de l'échantillon lors d'une compression hydrostatique pour différentes concentrations en ions sodium.

moins important que le second. La différence reste faible, mais notable.

Cisaillement à volume constant

Nous présentons sur la figure 3.51 de gauche les lois de comportements associées aux différentes concentrations en ions sodium dans nos échantillons. L'ajout d'atomes de sodium va induire une diminution des différentes contraintes que nous avons définies auparavant. Nous observons une contrainte de rupture en cisaillement qui diminue avec une plus forte concentration en sodium. Cette diminution est très importante pour une gamme de concentration allant de 0% à 5 % molaire. La diminution de la contrainte de rupture est ensuite progressive pour finalement, à 30% molaire, avoir une valeur égale à la contrainte d'écoulement. Nous nous intéressons d'avantage à l'écoulement plastique qu'au comportement élastique. En effet, nous avons étudié la diffusion des différentes particules au cours du cisaillement. Nous représentons sur la figure 3.51 de droite le chemin moyen parcouru par les différents atomes en fonction de la déformation. Nous mettons clairement en évidence la grande mobilité des ions sodium par rapport aux atomes de silicium et d'oxygène.

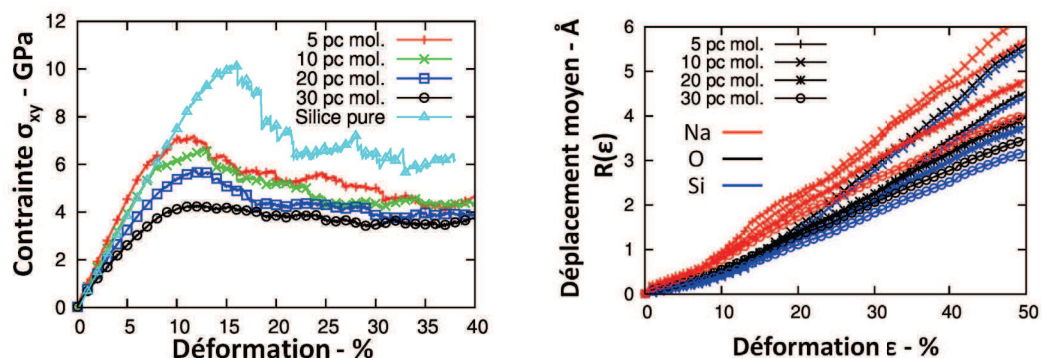


FIGURE 3.51: Gauche : Lois de comportement en cisaillement à volume constant pour différentes concentrations en ions sodium. Dans l'encart de la même figure, représentation des différentes contraintes (écoulement, rupture, écart à la linéarité) pour chaque concentration. Droite : Amplitude du déplacement moyen des différentes espèces pour deux concentrations en ions sodium (5 % mol. et 30 % mol.).

Cisaillement à pression constante

Les déformations en cisaillement pur à pression constante ont été effectuées sur les échantillons de différentes concentrations en ions sodium. Les premiers pourcents de déformation ont été représentés sur les lois de comportement de la figure 3.52. Nous remarquons dans un premier temps que le module d'élasticité de ci-

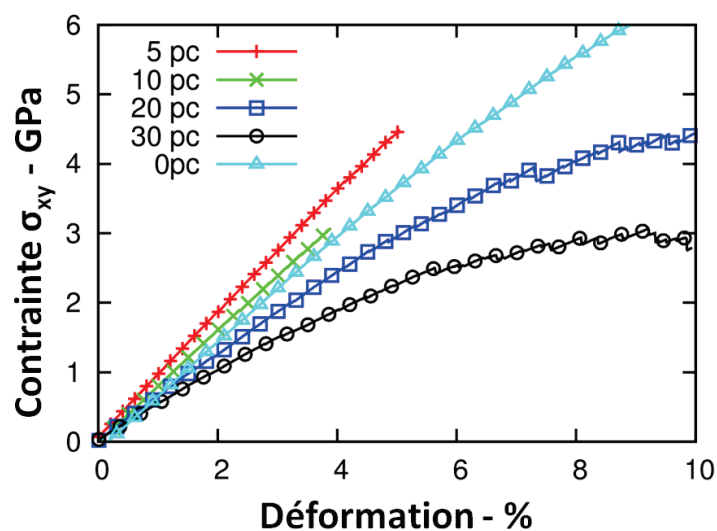


FIGURE 3.52: Lois de comportement en cisaillement à pression constante pour différentes concentrations en ions sodium.

saillement diminue lorsque la concentration en ions sodium augmente. Néanmoins, les deux couples de concentrations définis précédemment ((5 % mol.,10 % mol.) et (20 % mol.,30 % mol.)) se distinguent l'un de l'autre puisqu'ils ont un module de cisaillement respectivement supérieur et inférieur à celui de la silice pure.

3.6.4 Résultats et Discussions

Nous récapitulons les valeurs des différents modules d'élasticité dans le tableau 3.53. Les modules de rigidité ont été calculés pour une déformation de 0,5%. La

% Molaire	K (GPa)	G (GPa)	ν
0	59,1	38,9	0,23
5	151,4	45,0	0,36
10	163,8	41,0	0,38
20	144,2	32,1	0,40
30	159,9	26,0	0,42

FIGURE 3.53: Présentation des modules d'élasticité en fonction de la concentration.

diminution des modules d'élasticité de cisaillement avec la concentration peut montrer une plus grande facilité à cisailier l'échantillon plutôt qu'à le densifier. Ceci s'explique entre autre **par la grande mobilité des ions sodium, qui vont faciliter le cisaillement**. Au contraire lors de la compression hydrostatique les ions sodium vont être très répulsifs, et alors que dans la silice pure les réarrangements étaient source de densification, dans les sodo-silicate cette densification n'est peu ou pas possible. **L'échantillon aura donc tendance à se cisailier sous indentation**.

Une illustration est donnée sur les figures 3.54 et 3.55 (réalisée par A. Vénart de Saint-Gobain), qui correspondent à un cliché photographique de deux verres différents, respectivement un sodo-silicate et un verre de silice, après une indentation par une pointe vickers. L'échantillon sodo-silicaté présente une grande quantité de bande de cisaillement alors que l'échantillon de silice montre une densification.

Ces études sur les verres silicatés restent à étoffer. Déterminer un potentiel mieux adapté pour obtenir une densité comparable à celle que l'on mesure expérimentalement ainsi que les modules d'élasticité serait un point de départ pour entreprendre une étude plus importante. Enfin, l'étude plus approfondie sur le comportement élasto-plastique comme celle que nous avons menée sur la silice, permettrait de mieux

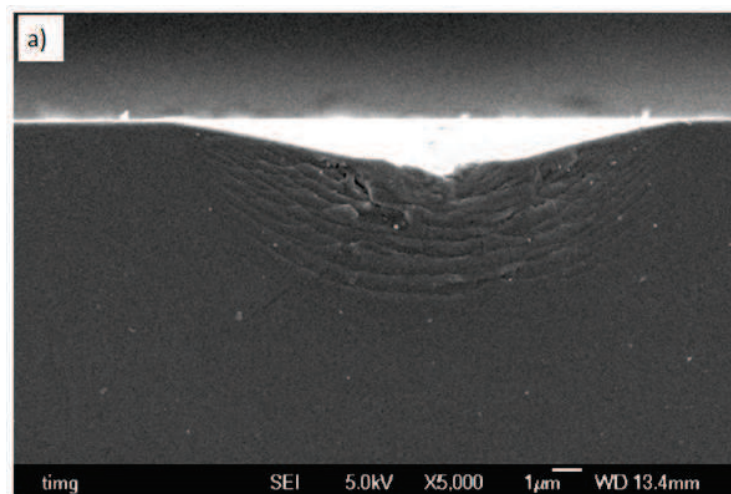


FIGURE 3.54: Cliché réalisé par Microscopie Electronique à Balayage représentant l'effet d'une indentation par une pointe Vickers sur un verre **silicaté**. Les clichés ont été réalisés par A. Vénard de Saint-Gobain recherche.

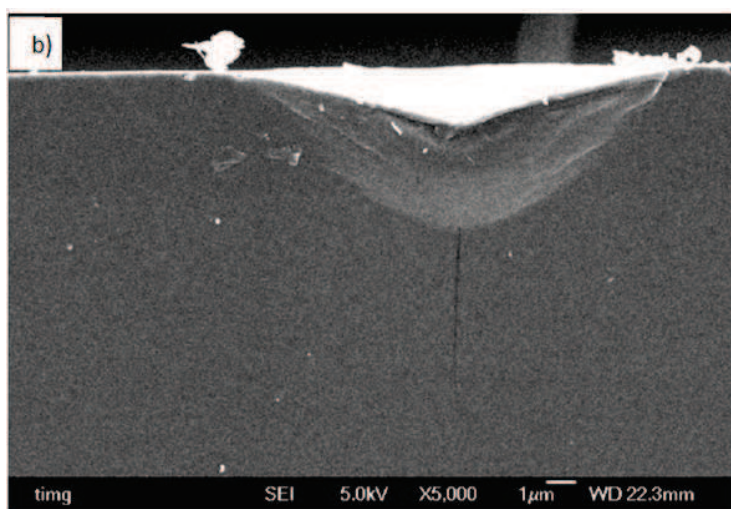


FIGURE 3.55: Cliché réalisé par Microscopie Electronique à Balayage représentant l'effet d'une indentation par une pointe Vickers sur un verre de **silice pure**. Les clichés ont été réalisés par A. Vénard de Saint-Gobain recherche.

appréhender le rôle des ions sodium ainsi que l'effet de leur concentration sur le comportement mécanique macroscopique. L'aspect vibrationnel de ces échantillons nécessiterait d'effectuer des calculs ab-initio sur ces structures pour déterminer les paramètres nécessaires aux différents modèles (Au delà de la densité d'état vibrationnel déterminée par la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses).

Maintenant que le comportement mécanique de la silice a été décrit, nous allons aborder l'étude de son comportement vibrationnel. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

4 Réponse vibrationnelle : Spectroscopie Raman

Sommaire

4.1	Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle Raman	90
4.1.1	Introduction	90
4.1.2	Description de l'effet Raman	91
4.2	Principes théoriques de la modélisation	94
4.2.1	Bond Polarizability Model	94
4.2.2	Etude de la matrice dynamique	96
4.2.3	Activité Raman et ellipsoïde de polarisabilité	99
4.2.4	Modélisation du spectre Raman	101
4.3	Expérimentation : Spectroscopie Raman sous pression	103
4.3.1	Présentation du spectre Raman à pression ambiante	104
4.3.2	Etude sous pression	105
4.3.3	Résultats et discussions	107
4.4	Spectres Raman modélisés	109
4.4.1	Densité d'état vibrationnel (VDOS)	109
4.4.2	Modes de vibration basses fréquences	111
4.4.3	Spectres Raman	114
4.5	Conclusion et perspectives	116

4.1 Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle Raman

4.1.1 Introduction

La spectroscopie vibrationnelle consiste à déterminer les constituants d'un matériau au travers de l'interaction lumière matière. Ces constituants vont être excités par une source électromagnétique (photon), et l'énergie ainsi transmise va leur permettre d'osciller autour de leur position d'équilibre. Cette oscillation est bien définie puisque, dans le cadre de l'oscillateur harmonique, chaque constituant chimique a une signature bien précise. Ainsi, l'oscillation des atomes va se propager de proche en proche dans le matériau générant ainsi une onde mécanique (phonon). En 1928, C. V. Raman et K. S. Krishnan publient dans *Nature* les premières observations de la réponse vibrationnelle de liquides ou de vapeurs [82]. La spectroscopie Raman voit le jour avec comme source excitatrice la lumière du soleil focalisée à l'aide d'un télescope et un jeu de lentilles, et comme monochromateur une série de filtres. Depuis la fin des années 1960, l'avènement des lasers a fait de la spectroscopie vibrationnelle Raman un outil d'analyse populaire.

La spectroscopie Raman consiste à exciter un matériau avec une onde électromagnétique de longueur d'onde connue, puis à mesurer la réponse optique de l'échantillon, et finalement à en déduire la différence d'énergie échangée avec les phonons dans le matériau. C'est une analyse puissante, car non destructive, puisque c'est aux travers des vibrations caractéristiques des différentes entités que l'on récolte l'information sur les constituants d'un matériau. Elle nécessite néanmoins d'avoir des échantillons transparents optiquement, sous peine de ne sonder que la surface de ce dernier. La spectroscopie Raman est donc un outil d'analyse adapté au verre de silice.

Nous allons dans un premier temps décrire l'effet Raman, ce qui nous permettra ensuite de présenter la théorie de la polarisabilité de lien dont on va se servir pour modéliser le spectre Raman de nos échantillons de silice. Pour valider le modèle utilisé nous comparerons la réponse vibrationnelle Raman de nos échantillons densifiés avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sous cellule enclume diamant et des calculs *ab-initio* obtenus par P. Umari et al. [108]. Enfin nous regarderons la signature basse fréquence de notre verre de silice, les basses fréquences donnant lieu à un phénomène universel pour les verres : le pic boson.

4.1.2 Description de l'effet Raman

L'effet Raman correspond à une interaction lumière-matière, durant laquelle se produit une collision inélastique avec un transfert partiel d'énergie. C'est l'action du champ électrique oscillant de l'onde incidente qui va induire une modulation du moment dipolaire oscillant électrique aux molécules excitées. L'énergie totale de ces molécules est en réalité la somme de trois énergies quantifiées [12] : L'énergie électronique ($\sim 25\text{kJ.mol}^{-1}$), l'énergie vibrationnelle ($\sim 1\text{kJ.mol}^{-1}$) et l'énergie rotationnelle ($\sim 0.0025\text{kJ.mol}^{-1}$). Nous considérons néanmoins que l'énergie apportée n'est pas suffisante pour exciter un atome dans un état électronique, et nous nous plaçons ainsi dans l'approximation de Placzek [80]. Prend alors place une interaction entre une source électromagnétique et les charges électriques des atomes qui vont se polariser sous l'effet du champ incident \vec{E} . La réponse du milieu à cette excitation électromagnétique est le moment dipolaire induit \vec{d} qui s'exprime :

$$\vec{d} = \underline{\underline{\alpha}}\vec{E} \quad (4.1)$$

où le tenseur $\underline{\underline{\alpha}}$ est la polarisabilité, et exprime la facilité que va avoir un champ électrique à modifier le barycentre des charges dans les différentes directions de l'espace. La polarisabilité peut varier en fonction de la coordonnée normale des atomes, et pour rendre compte de cette variation nous devons décrire la polarisabilité de la façon suivante :

$$\underline{\underline{\alpha}} = \underline{\underline{\alpha}}_0 + \frac{\delta\underline{\underline{\alpha}}}{\delta q} \cdot q_0 \cos(\omega_v t) \quad (4.2)$$

Où nous introduisons les vibrations dues aux phonons avec l'expression $q_0 \cos(\omega_v t)$. On peut ainsi réécrire le moment dipolaire induit par un champ électrique oscillant dans le temps, $\vec{E}_0 \cos(\omega_i t)$:

$$\vec{d} = \underline{\underline{\alpha}}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) + \frac{\vec{E}_0 \delta\underline{\underline{\alpha}}}{2 \delta q} \cdot q_0 (\cos((\omega_i + \omega_v)t) + \cos((\omega_i - \omega_v)t)) \quad (4.3)$$

Notons tout d'abord que le premier terme décrit la diffusion élastique et que celle-ci dépend de la fréquence de l'onde incidente. D'autre part, la diffusion Raman est un phénomène de diffusion inélastique du premier ordre, ainsi l'intensité récoltée est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à l'intensité de la source initiale. Ensuite, lorsque la variation de la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale de vibration est nulle, le terme contenant les raies Raman disparaît. Ainsi pour qu'un

mode soit actif en Raman il faut que :

$$\frac{\partial \underline{\alpha}}{\partial q} \neq 0 \quad (4.4)$$

Cette condition est plus communément appelée "règle de sélection Raman". Nous mettons enfin en évidence par la relation 4.3 deux fréquences caractéristiques de l'effet Raman ($\omega_i + \omega_v$ et $\omega_i - \omega_v$). L'explication de l'origine de ces deux fréquences nécessite une description quantique du phénomène. En effet, l'effet Raman est une signature quantique de la vibration des atomes. Il consiste en la création (ou l'annihilation) d'un phonon de fréquence ω_v par un photon incident de fréquence ω_i et de polarisation \vec{e}_i . Le processus de création (ou d'annihilation) du photon est appelé diffusion Raman Stokes (Anti-Stokes). Les lois de conservation de l'énergie nous permettent de définir l'énergie des photons diffusés par ce processus. Pour une diffusion Raman Stokes (Anti-stokes) la fréquence associée est $\omega_d = \omega_i + \omega_v$ ($\omega_d = \omega_i - \omega_v$).

Dans le cadre de l'approximation de Placzek [80], la section efficace Raman s'exprime telle que [17] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_d^4 V}{c^4} \left| \vec{e}_d \cdot \frac{d}{dq} \underline{\chi} \cdot \vec{e}_i \right| \frac{\hbar}{2\omega_p} (n_v + 1) \quad (4.5)$$

Où V correspond au volume sondé, $\underline{\chi}$ est le tenseur de susceptibilité diélectrique et \hbar la constante de planck réduite. L'expression de la section efficace que nous décrivons ci-dessus traduit la probabilité de diffuser un phonon de fréquence ω_v dans le milieu, sous l'effet d'une onde incidente excitatrice de longueur d'onde ω_i . On note que cette probabilité dépend du facteur de population thermique (facteur de Bose-Einstein), défini tel que :

$$n_v = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_v}{k_B T}} - 1} \quad (4.6)$$

Cette section efficace est valable pour le processus anti-Stokes, et verra le facteur de population thermique modifié pour des processus Stokes ($(n_p + 1) \rightarrow n_p$). Ce phénomène quantique est schématisé sur la figure 4.1. Une autre grandeur physique qui intervient dans l'expression de la section efficace est la susceptibilité diélectrique $\underline{\chi}$. Celle-ci permet de relier le champ électrique incident \vec{E} et la polarisation du milieu \vec{P} que le champ électrique induit. Le champ électrique va ainsi induire des fluctuations de susceptibilité diélectrique. On peut dès lors montrer qu'aux basses

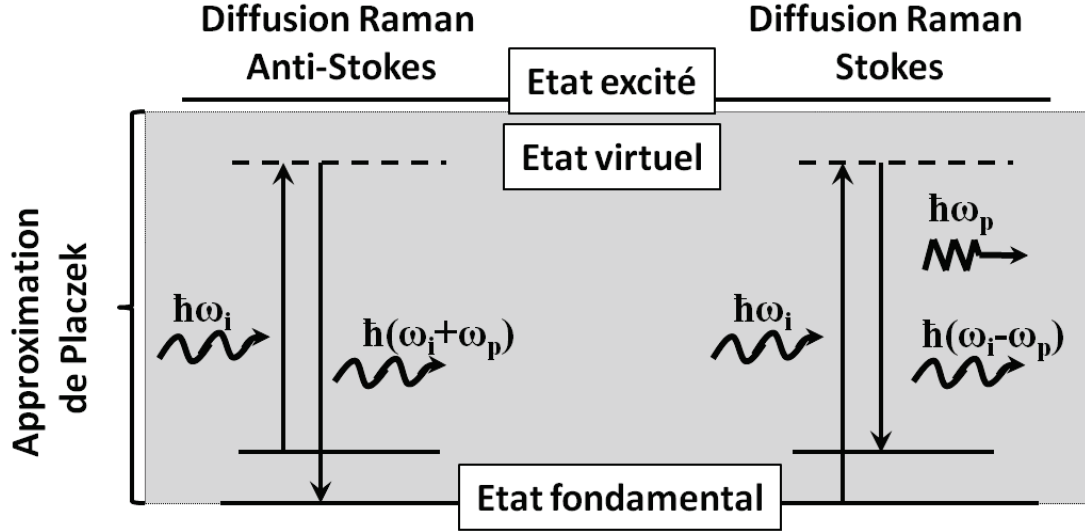


FIGURE 4.1: Représentation des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes dans la cas d'un photon incident de fréquence ω_i et de polarisation \vec{e}_i donnant un phonon de fréquence ω_p et un photon de fréquence ω_d et de polarisation \vec{e}_d

fréquences l'intensité Raman dans le cas des verres s'exprime de la manière suivante [13] [86] [95] :

$$I_{\alpha\beta} \propto \frac{g(\omega)C_{\alpha\beta}(\omega)}{\omega} [n(\omega) + 1] \quad (4.7)$$

avec

$$C_{\alpha\beta} = \int \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \omega)}{\partial q} \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}(\vec{r}_2, \omega)}{\partial q} g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.8)$$

L'intensité du spectre Raman exprime donc la contribution de différents termes. D'une part la densité d'état vibrationnel ($g(\omega)$), d'autre part la constante de couplage lumière-vibration ($C(\omega)$). Le premier peut être mesuré directement expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons. Ces mesures permettent ainsi de découpler $g(\omega)$ de $C(\omega)$ par comparaison avec les spectres Raman. Ceci a permis de montrer que, pour une grande majorité des verres, $C(\omega)$ présente des variations monotones avec la fréquence [90] [91]. La densité d'état vibrationnel est accessible numériquement par deux méthodes, la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses que nous avons présentée dans le chapitre 2.3.2, et par le calcul des fréquences propres via la diagonalisation de la matrice dynamique. Cette dernière méthode va être développée plus en détail par la suite ; elle s'avère

nécessaire à l'obtention du spectre Raman numérique. Il nous reste donc à calculer la contribution de $C(\omega)$.

4.2 Principes théoriques de la modélisation

4.2.1 Bond Polarizability Model

L'expression de l'intensité Raman est déterminée par Cardona [17], depuis la section efficace Raman, et s'exprime pour la raie Stokes, de la façon suivante :

$$I_{HH,HV} = 4\pi \sum_q \frac{(\omega_L - \omega_q)^4 V}{c^4} I_{HH,HV}^q \frac{\hbar}{2\omega_q} [n(\omega_q) + 1] \delta(\omega - \omega_q) \quad (4.9)$$

où V est le volume de l'échantillon, ω_L la fréquence des photons incidents, c la vitesse de la lumière, et $n(\omega)$ le facteur de population de Bose. Expérimentalement, les mesures de l'intensité Raman sont faites en considérant la polarisation des photons incidents et diffusés. Ainsi, on note par I_{HH} et I_{HV} respectivement une polarisation des photons diffusés parallèle et orthogonale à celle des photons incidents. On peut alors montrer que les contributions d'un mode q aux intensités Raman HH et HV sont de la forme suivante [17] :

$$I_{HH}^q = a_q^2 + \frac{4}{45} b_q^2 \quad (4.10)$$

$$I_{HV}^q = \frac{3}{45} b_q^2 \quad (4.11)$$

Les coefficients a_q et b_q dépendent explicitement des éléments du tenseur de susceptibilité Raman \underline{R} , tels que :

$$a_q^2 = \frac{1}{3} (R_{11}^q + R_{22}^q + R_{33}^q) \quad (4.12)$$

$$b_q^2 = \frac{1}{2} [(R_{11}^q - R_{22}^q)^2 + (R_{11}^q - R_{33}^q)^2 + (R_{22}^q - R_{33}^q)^2] + 3 [(R_{12}^q)^2 + (R_{13}^q)^2 + (R_{23}^q)^2] \quad (4.13)$$

Le tenseur de susceptibilité Raman est lié au tenseur de susceptibilité diélectrique ou de polarisabilité via ses dérivées [17] :

$$R_{ij}^q = \sqrt{V} \sum_{n,m,k} \frac{\partial \alpha_{ij}^n}{\partial r_k^m} u_k^{q,m} \quad (4.14)$$

Ce développement nous montre qu'il est nécessaire de connaître l'expression du tenseur de polarisabilité ainsi que ses dérivées. Nous avons choisi de déterminer

celles-ci par le modèle de polarisabilité de liens (Bond Polarizability Model) [115] [116] que nous présentons dans cette partie.

Dans ce modèle, la polarisabilité est considérée comme étant la somme des contributions de l'élongation des liaisons de chaque voisin. Ainsi, pour deux atomes voisins n et m distants de $\vec{r} = \vec{r}^n - \vec{r}^m$, nous pouvons écrire les composantes du tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}$ comme :

$$\alpha_{ij}^n = \frac{1}{3}(2\alpha_p + \alpha_l)\delta_{ij} + (\alpha_l - \alpha_p) \left(\frac{r_i r_j}{\|\vec{r}\|^2} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) \quad (4.15)$$

Où nous utilisons une somme implicite sur les atomes plus proches voisins m, et α_l , α_p sont respectivement les polarisabilités des liaisons longitudinales et perpendiculaires. Le principe de ce modèle repose sur le fait que la polarisabilité dépend uniquement de la taille du lien. On détermine alors depuis 4.15, la variation de la polarisabilité de lien en fonction des déplacements r_i^n et r_i^m des atomes n et m selon la composante d'espace i (i,j et k sont des composantes d'espace) au cours de la vibration :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_{ij}^n}{\partial r_k^m} &= \frac{1}{3}(2\alpha'_p + \alpha'_l)\delta_{ij}\hat{r}_k + (\alpha'_l - \alpha'_p)(\hat{r}_i\hat{r}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij})\hat{r}_k \\ &+ \frac{(\alpha_l - \alpha_p)}{\|\vec{r}\|} (\delta_{ik}\hat{r}_j + \delta_{jk}\hat{r}_i - 2\hat{r}_i\hat{r}_j\hat{r}_k) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Le symbole $\hat{\cdot}$ désigne le vecteur unitaire, α'_p et α'_l désignent les dérivées des polarisabilités de lien en fonction des tailles du lien. On obtient ainsi trois paramètres qui permettent de décrire le modèle de polarisabilité de lien :

$$\alpha = 2\alpha'_p + \alpha'_l \quad (4.17)$$

$$\beta = \alpha'_l - \alpha'_p \quad (4.18)$$

$$\gamma = \frac{(\alpha_l - \alpha_p)}{\|\vec{r}\|} \quad (4.19)$$

Ces trois paramètres ont été déterminés pour la silice par calculs ab-initio par P. Umari [107]. Ils nous permettent ainsi de remonter à l'intensité Raman exprimée par l'équation 4.9.

En résumé, pour obtenir le spectre Raman, il est nécessaire d'avoir les modes de vibration, et les dérivées du tenseur de polarisabilité par rapport aux coordonnées normales. Ceux-ci donnent accès à la polarisabilité Raman. Les variations du tenseur de polarisabilité peuvent s'obtenir soit par des calculs ab-initio, soit en utilisant

le "Bond Polarizability Model". Celui-ci nécessite néanmoins le calcul ab-initio au préalable de trois paramètres.

Enfin les modes de vibration sont calculés par la diagonalisation de la matrice dynamique. Celle-ci peut être calculée soit avec des potentiels et calculs ab-initio (P. Umari [107]) soit avec des potentiels empiriques, comme celui que nous utilisons dans ce travail. Nous allons maintenant développer le calcul des modes de vibration.

4.2.2 Etude de la matrice dynamique

Comme nous l'avons vu au travers de l'équation 4.5, il est nécessaire pour le calcul de la section efficace Raman d'obtenir les modes de vibration. Ces modes sont accessibles par diagonalisation de la matrice dynamique. Cette matrice représente les interactions harmoniques entre les particules n et m . On comprend ainsi aisément que cette matrice soit nécessairement symétrique. Dans le cadre d'une approximation harmonique des interactions, et donc d'une force de rappel entre deux oscillateurs du type $-kx$, l'expression de la matrice dynamique est proportionnelle à la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la position. Son expression se détermine depuis l'équation fondamentale de la dynamique et l'expression de l'énergie totale du système. Cette dernière est accessible depuis l'expression du potentiel que nous utilisons. En effet, l'énergie totale correspond à :

$$E_{total} = \sum_{(m,n)} E_{paire}(\vec{r}^n - \vec{r}^m) \quad (4.20)$$

Où \vec{r}_n désigne le vecteur position de l'atome n . La somme des énergies d'interaction de paire que nous utilisons correspond simplement au potentiel qui régit la dynamique de notre système. Nous pouvons approximer l'énergie à l'aide d'un développement limité, et nous la formulons selon l'expression suivante :

$$E_{tot} \cong E_{tot}(\vec{r}^{1eq}, \dots, \vec{r}^{Neq}) + \sum_n \frac{\partial E_{tot}(\vec{r}^{1eq}, \dots, \vec{r}^{Neq})}{\partial \vec{r}^n} \cdot \vec{u}^n + \sum_{n,m} \frac{\vec{u}^n}{2} \cdot \frac{\partial^2 E_{tot}(\vec{r}^{1eq}, \dots, \vec{r}^{Neq})}{\partial \vec{r}^n \partial \vec{r}^m} \cdot \vec{u}^m \quad (4.21)$$

Où \vec{u}^n désigne le vecteur déplacement de l'atome n . Ainsi, le principe fondamental de la dynamique nous permet d'écrire :

$$\ddot{\vec{u}}^n = \frac{1}{M^n} \left(-\frac{\partial E_{tot}(\vec{r}^{1eq}, \dots, \vec{r}^{Neq})}{\partial \vec{r}^n} \right) + \sum_{m \neq n} \frac{1}{M^n} \cdot \left(-\frac{\partial^2 E_{tot}(\vec{r}^{1eq}, \dots, \vec{r}^{Neq})}{\partial \vec{r}^n \partial \vec{r}^m} \right) \cdot \vec{u}^m + \dots \quad (4.22)$$

Nous introduisons alors M^n , la masse de l'atome n. Le premier terme étant nul, on obtient le lien entre accélération et déplacement, qui correspond donc au 1^{er} ordre à l'expression de la matrice dynamique telle que :

$$\ddot{u}^n = - \sum_{m \neq n} \frac{1}{M^n} \cdot \left(\frac{\partial^2 E_{tot}(\vec{r}^{1eq}, \dots, \vec{r}^{Neq})}{\partial \vec{r}^n \partial \vec{r}^m} \right) \cdot \vec{u}^m \quad (4.23)$$

soit :

$$\omega^2 u_i^n = \sum_{m \neq n} \mathcal{M}_{ij}^{nm} u_j^m \quad (4.24)$$

\mathcal{M}_{ij}^{mn} est la matrice dynamique représentant les interactions entre les atomes m et n selon les composantes de l'espace i et j. Le calcul de ces différents termes est détaillé dans l'annexe A. Une fois que la matrice est calculée pour une configuration donnée, il reste à la diagonaliser pour extraire modes propres et fréquences propres (ω) associées. Nous avons calculé pour exemple les modes de vibration de la molécule SiO_4 libre. La diagonalisation de la matrice dynamique associée au tétraèdre nous a donné les 15 fréquences associées aux 15 modes propres de vibration. Suivant la théorie des groupes nous associons le tétraèdre au groupe de symétrie T_d . La table de caractère associée à ce groupe (table B.1) nous donne ainsi :

- 3 modes T_1 qui sont les trois premiers modes de plus basse fréquence, correspondant aux modes de translation de la molécule
- 3 modes T_2 qui sont les trois modes suivants de basses fréquences, correspondant aux modes de rotation de la molécule
- 2 modes E qui sont des modes d'élongation
- 2 fois 3 modes $2T_2$ qui sont des modes de déformation d'angle, et d'élongation
- 1 mode A_1 qui est le mode de plus haute fréquence, un mode d'élongation

Ces 15 modes sont donc donnés par la théorie des groupes, et correspondent dans l'ordre donné précédemment aux 15 modes représentés dans le tableau 4.2. Précisons que tous les modes ne vont pas être actifs en Raman. Seuls ceux dont la dérivée du tenseur de polarisabilité n'est jamais nulle au cours de la vibration seront des modes actifs : seuls les modes d'élongation E et A_1 vont être actifs en Raman. L'activité Raman peut facilement être déterminée en introduisant le concept d'ellipsoïde de polarisabilité (voir partie suivante). D'autre part, lorsque la molécule va avoir un environnement, les modes et les fréquences vont en être affectés. On peut donc aisément comprendre que dans le cadre de l'étude des vibrations dans les matériaux amorphes l'utilisation de la théorie des groupes devient délicate. C'est ici que la diagonalisation de la matrice dynamique de larges systèmes trouve tout

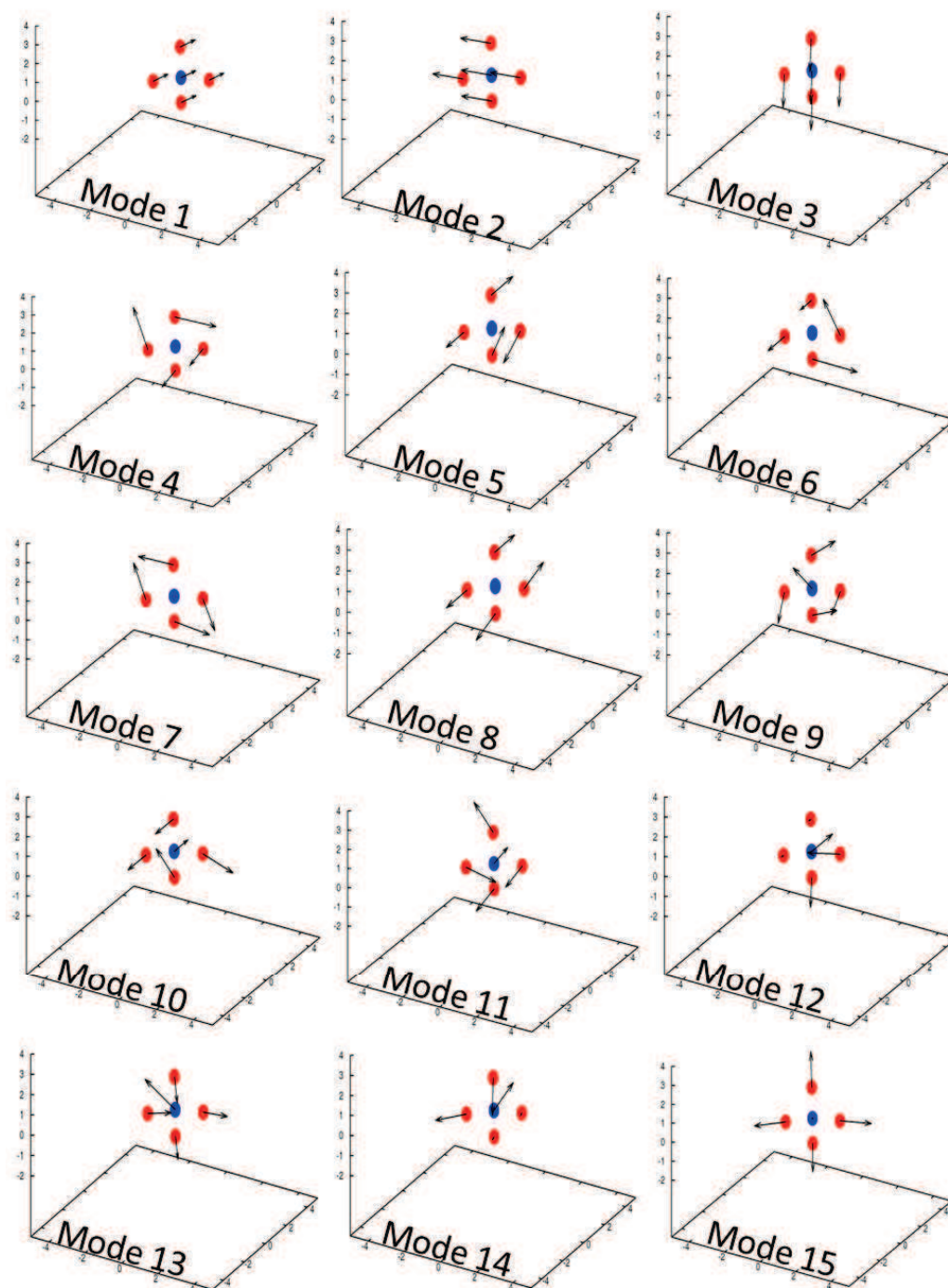


FIGURE 4.2: Représentation des 15 modes de vibration de la molécule de SiO_4 , calculé par diagonalisation de la matrice dynamique.

son intérêt. La matrice dynamique, ou matrice Hessienne, présente la particula-

rité d'être une matrice symétrique à coefficients réels la rendant donc diagonalisable. Cette méthode présente des limites, qui résident dans la diagonalisation de grosses matrices. L'utilisation du potentiel BKS lissé et tronqué présente un grand intérêt : les interactions étant tronquées, la matrice va présenter un nombre d'éléments non nuls bien moins importants que dans le cas de potentiels classiques. La diagonalisation s'effectue alors par une méthode de décomposition LU calculée de manière itérative par le programme libre d'utilisation JADAMILU [45]. Ceci nous a permis d'obtenir les 1500 premiers modes de vibration des matrices de dimension 72000x72000 qui comprennent environ 30 000 000 d'éléments non-nuls. Néanmoins, si l'on souhaite représenter l'ensemble du spectre Raman, il est nécessaire d'avoir tous les modes de vibration (ou un maximum), ainsi que les fréquences associées. C'est pourquoi les études préliminaires de spectres Raman que nous avons effectuées correspondent aux vibrations de boîtes de simulations contenant 648 particules (correspondant à un échantillon de 1,5 nm de côté).

4.2.3 Activité Raman et ellipsoïde de polarisabilité

Comme nous l'avons précédemment introduit, le moment dipolaire est relié au champ électrique au travers du tenseur de polarisabilité (équation 4.1). Cette relation nous montre que le vecteur portant le moment dipolaire induit n'est pas nécessairement parallèle au champ électrique incident. Il est ainsi commode de représenter le tenseur de polarisabilité sous la forme d'une équation d'une ellipsoïde :

$$\alpha_{xx}x^2 + \alpha_{yy}y^2 + \alpha_{zz}z^2 = 1 \quad (4.25)$$

pour laquelle les axes Ox, Oy et Oz sont les axes principaux du tenseur de polarisabilité (cas où la molécule n'est pas active optiquement, et ainsi le tenseur de polarisabilité est symétrique). C'est en s'intéressant aux variations de l'ellipsoïde que l'on va déterminer si un mode est actif ou non en Raman. Prenons par exemple une molécule linéaire et étudions les variations du tenseur de polarisabilité au cours d'un mode de vibration [12]. Les trois modes de vibration (élongation symétrique ν_1 , pliage ν_2 et élongation anti-symétrique ν_3) sont représentés sur la figure 4.3. Ces schémas supposent que la polarisabilité augmente lorsqu'une liaison s'allonge, puisque les électrons sont moins fermement liés [12]. Nous observons pour les modes ν_2 et ν_3 une polarisabilité identique pour deux positions extrêmes de la vibration. Or, lors du passage par la position d'équilibre la valeur α_0 va passer par un mi-

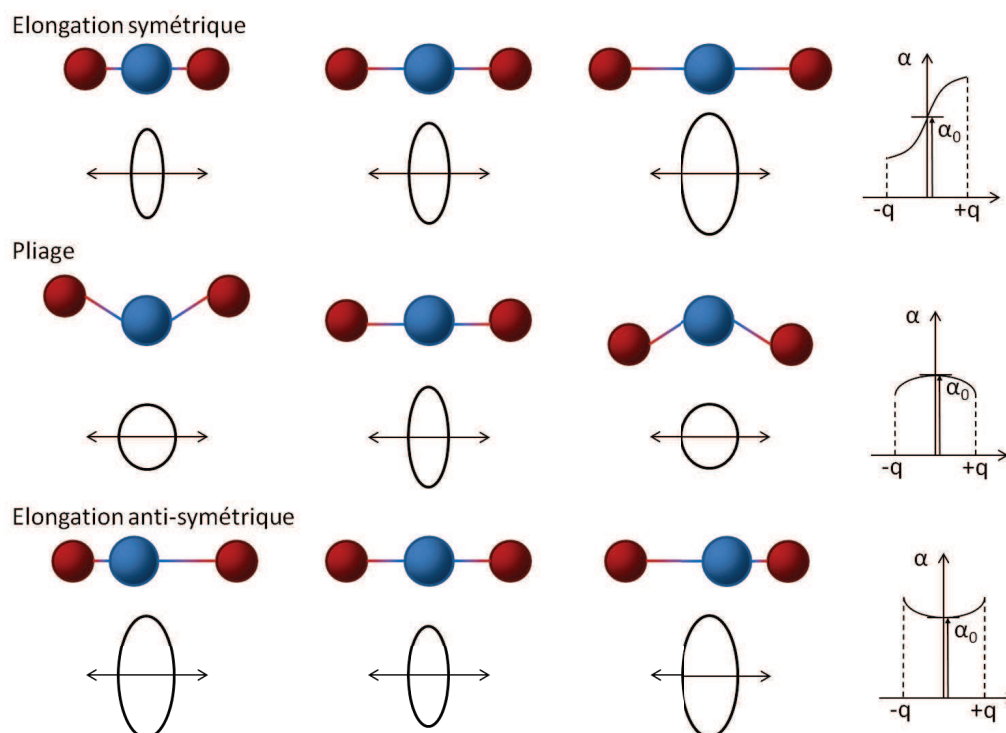


FIGURE 4.3: Schématisation des 3 modes de vibration pour une molécule linéaire et des ellipsoïdes de polarisabilité associés. L'évolution de la polarisabilité lors de la vibration est représentée pour chaque mode.

nimum (ou maximum) entraînant une dérivée nulle, et ainsi une inactivité Raman pour ces deux modes. Le mode ν_1 par contre voit la valeur de la polarisabilité évoluer de façon monotone lors de la vibration, la dérivée ne sera donc pas nulle et ce mode sera actif en Raman.

Pour conclure sur ces préambules aux calculs du spectre Raman, nous voyons bien que la polarisabilité peut varier en fonction de la coordonnée normale des atomes : c'est cette variation qui rend un mode actif en Raman. Le calcul de la polarisabilité s'effectue pour notre étude dans le cadre du modèle de polarisabilité de lien. La diagonalisation de la matrice dynamique calculée à partir du potentiel BKS et des configurations générées par la dynamique moléculaire nous donnent accès aux modes propres de vibration. Tout ceci réuni nous permet de calculer le spectre Raman. Le développement plus approfondi de la démarche empruntée fait l'objet de la partie suivante.

4.2.4 Modélisation du spectre Raman

Nous avons décrit dans l'équation 4.5 la section efficace Raman. Nous avons vu qu'elle dépendait essentiellement du tenseur de polarisabilité ainsi que des modes de vibration. Les éléments du tenseur de polarisabilité associé à un mode k dépend lui aussi des modes de vibration tel que :

$$R_{ij}^q = \sqrt{V} \sum_{\alpha l} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial r_{\alpha l}} u_{\alpha l}^q v \quad (4.26)$$

Où α et l sont les composantes spatiales. Les modes propres obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique ainsi que le tenseur de susceptibilité χ permettent de calculer le tenseur de polarisabilité. Nous avons comparé les modes propres obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique (obtenue pour le potentiel classique BKS tronqué) à ceux obtenus par calculs ab-initio pour un échantillon de 72 particules fourni par P. Umari¹. Nous représentons sur la figure 4.4 l'écart que nous avons par rapport aux calculs ab-initio de P. Umari sur la même configuration. Plus exactement, nous avons projeté les modes propres obtenus par la méthode de la matrice dynamique sur ceux obtenus par calculs ab-initio. Ce coefficient de projection est alors multiplié par la fréquence associée au mode propre en question. Nous définissons ainsi $\kappa(\omega)$ le coefficient de fiabilité tel que :

$$\kappa(\omega_{md}) = \frac{\sum_{\omega_{ai}} \|\vec{e}_{md} \cdot \vec{e}_{ai}(\omega_{ai})\|^2 \cdot \omega_{ai}}{\sum_{\omega_{ai}} \|\vec{e}_{md} \cdot \vec{e}_{ai}(\omega_{ai})\|^2} \quad (4.27)$$

où les indices ai et md sont respectivement les abréviations de ab initio et matrice dynamique. \vec{e}_{md} et \vec{e}_{ai} sont ainsi respectivement les modes propres calculés par la méthode classique avec le potentiel BKW tronqué, et ceux déterminés par calculs ab-initio. Nous observons une bonne correspondance aux basses et hautes fréquences, et un écart notable entre 600cm^{-1} et 800cm^{-1} . Nous représentons le spectre Raman que nous obtenons avec la diagonalisation de la matrice dynamique et celui obtenu par calculs ab-initio sur la figure 4.5. Sur cette figure nous voyons les différences non négligeables apportées par le calcul classique, et nous avons de même comparé ces spectres aux résultats expérimentaux. Notons que sur l'échantillon de 72 particules (trop petit) il n'est pas possible d'avoir de l'information aux basses fréquences, ce qui explique qu'entre 0 cm^{-1} et 200 cm^{-1} les

1. Le calcul de la matrice dynamique dans le cas de calcul ab-initio a été effectué en étudiant la courbure locale du paysage énergétique (méthode non analytique). Plus de détails sont donnés dans la thèse de P. Umari [107]

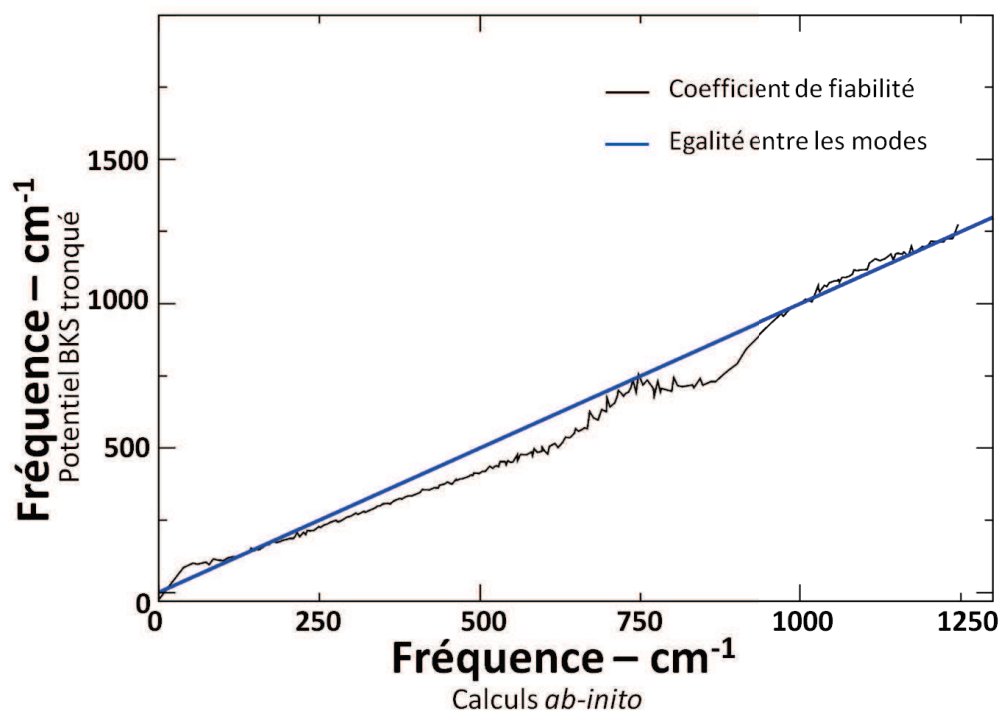


FIGURE 4.4: Comparaison des spectres Raman obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique avec le potentiel BKS que nous utilisons avec les calculs *ab-initio* de P. Umari pour la même configuration de 72 particules.

évolutions des spectres calculés et de celui mesuré expérimentalement montrent une contradiction. Néanmoins nous avons des correspondances entre les différents spectres. Les deux bandes hautes fréquences, bien que légèrement décalées sont bien représentées ; la bande à 600 cm^{-1} est elle bien située, avec des proportions plus ou moins éloignées de l'expérience ; enfin les deux autres bandes à 400 cm^{-1} et 490 cm^{-1} sont présentes dans nos simulations, mais montrent des écarts importants quant à leurs intensités. Ainsi, il sera nécessaire pour la suite de cette étude de tenir compte de l'écart entre ces spectres. D'autre part il n'est pas évident que les configurations obtenues par dynamique moléculaire (méthodes de trempe) donnent une structure du verre de silice rigoureusement identique aux échantillons réels, alors que la spectroscopie Raman est extrêmement sensible à la structure.

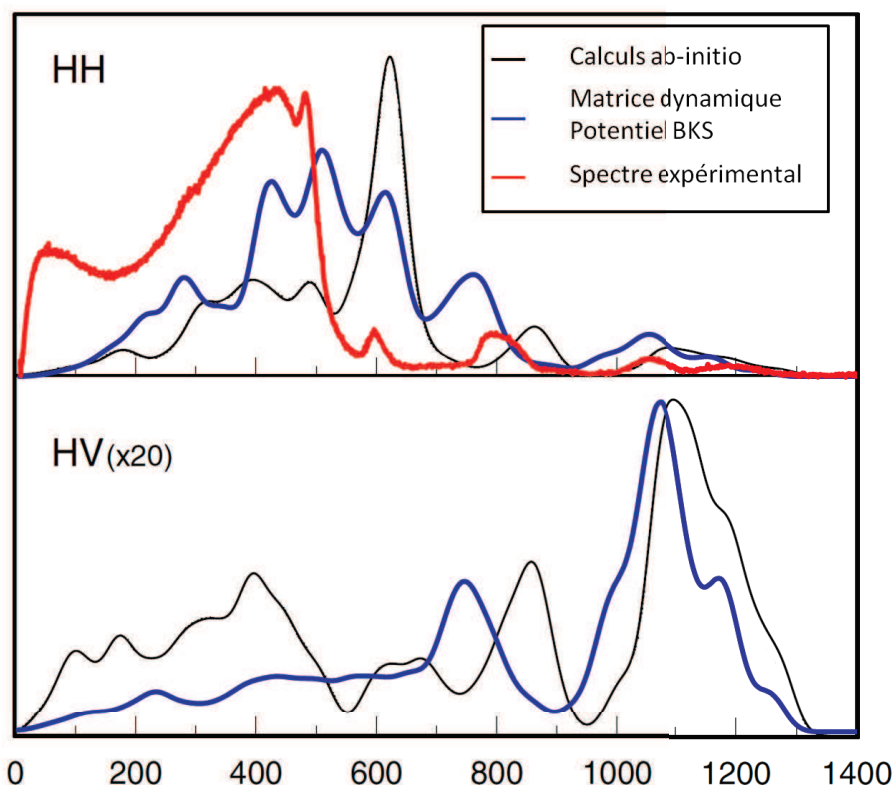


FIGURE 4.5: Comparaison des spectres Raman obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique avec le potentiel BKS que nous utilisons (trait bleu) avec les calculs ab-initio de P. Umari (trait noir) pour la même configuration de 72 particules. Le spectre Raman expérimental est représenté en rouge.

4.3 Expérimentation : Spectroscopie Raman sous pression

Dans le cadre de la comparaison et de la validation de nos modélisations du spectre Raman, nous allons présenter le spectre Raman de la silice à pression atmosphérique avec les différentes bandes qui constituent le signal Raman, puis nous discuterons de l'évolution sous pression du spectre Raman d'expériences de compression in-situ réalisées en cellule enclume diamant. Après une présentation du dispositif expérimental ainsi que du protocole d'analyse, nous discuterons des résultats et les relierons avec les observations que nous avons pu faire en dynamique moléculaire.

4.3.1 Présentation du spectre Raman à pression ambiante

La réponse vibrationnelle de la silice a d'abord été étudiée sous pression atmosphérique. Le spectre Raman a été mesuré par T. Deschamps avec deux instruments différents, permettant d'obtenir séparément deux gammes de fréquences. Les basses fréquences (de 20 cm^{-1} à 610 cm^{-1}) ont été obtenues avec le spectromètre Dilor XY qui contient un prémonochromateur qui permet de s'approcher du signal élastique jusqu'à environ 10 cm^{-1} ; les hautes fréquences ont été mesurées avec le spectromètre Renishaw que nous allons présenter plus en détail par la suite. Les

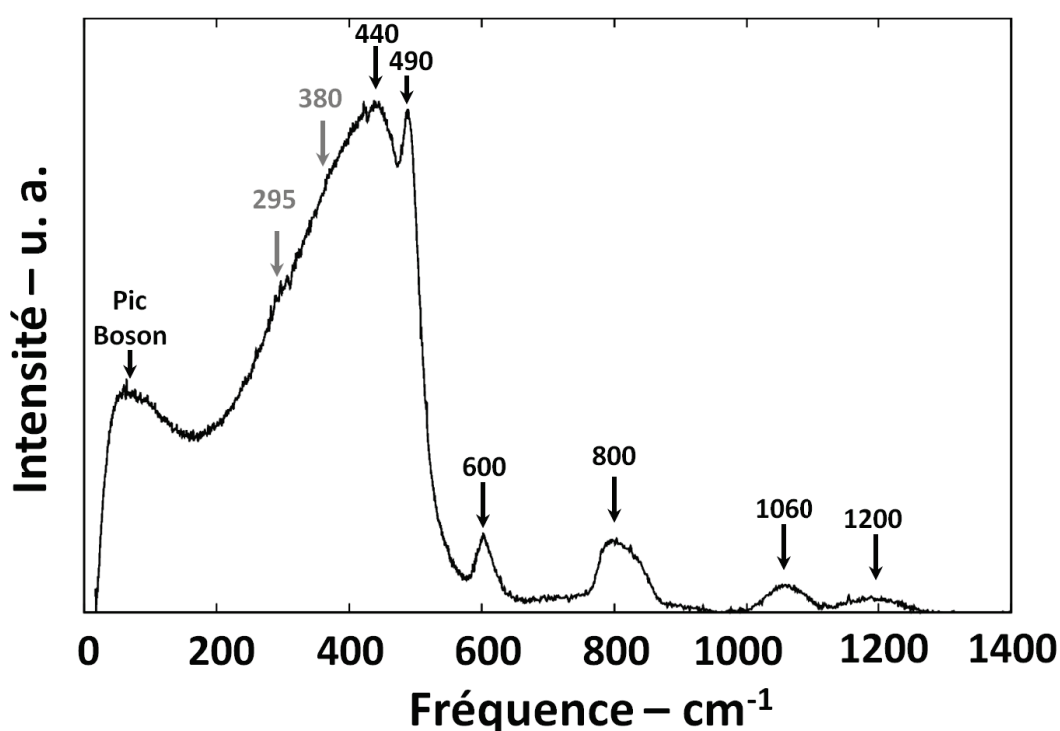


FIGURE 4.6: Spectre Raman de la Silice mesuré par T. Deschamp à pression atmosphérique [25].

différentes bandes présentes sur le spectre sont caractéristiques des vibrations actives en Raman. L'interprétation de toutes ces bandes est décrite dans un article de P. MacMillan [60]. L'attribution de la plupart de ces bandes est due à Galeener et al. à l'aide de substitutions isotopiques, et de calculs de modes de vibration. La bande à 440 cm^{-1} (aussi appelée bande principale (BP)) est associée aux modes d'étirement symétriques de la liaison Si-O-Si, la bande suivante à 490 cm^{-1} (D1) correspond aux modes de respiration des anneaux à 4 tétraèdres, quand celle à 600

cm^{-1} (D2) correspond elle à ceux des anneaux à 3 tétraèdres. Puis à plus haute fréquence on associe la bande à 800 cm^{-1} aux modes d'étirement de la liaison Si-O, et enfin les deux bandes à 1060 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} aux modes d'étirements antisymétriques de la liaison Si-O-Si. Tout ces calculs de vibrations ont été fait pour des cristaux. La correspondance des bandes aux différents modes, est souvent montrée par superposition de spectre Raman de différents cristaux de Silice et du verre de Silice [60]. Plus récemment, deux contributions moins évidentes ont été remarquées aux fréquences de 380 cm^{-1} et 295 cm^{-1} , respectivement appelées D4 et D3 et interprétées comme les modes de respiration d'anneaux de 5 tétraèdres SiO₂ et plus [20].

4.3.2 Etude sous pression

Protocole de préparation de l'échantillon

L'échantillon de Silice utilisé provient de St-Gobain sous le nom de T3500 et sa pureté en silice atteint 99,96%. Une fois effrité, l'échantillon que nous allons charger mesure une centaine de micromètres de côté. Il est mis à l'intérieur d'un joint d'innox, qui est fabriqué en indentant préalablement une plaque d'innox à l'aide de l'enclume diamant (dont les plateaux de compression mesurent $400\mu\text{m}$), et ensuite trouée par électro-érosion. Ce trou final qui constitue la chambre de compression mesure $200\mu\text{m}$ de diamètre. L'échantillon est accompagné de rubis qui vont permettre de jauger la pression. La pression que l'on applique sur la membrane de la cellule ne va pas être la même que celle au sein de la chambre de compression. La luminescence du rubis va être un indicateur de pression au sein de la chambre. En effet, une calibration en pression en fonction du décalage des raies de luminescence du rubis a été effectuée par Piermarini et al. [79], permettant ainsi de jauger la pression au sein de la chambre de compression. La mesure de la pression s'effectue donc avec une précision de 0,2GPa. Pour s'assurer de l'hydrostaticité de la compression il convient de plonger l'échantillon dans un milieu transmetteur de pression. Ce milieu transmetteur va présenter une limite d'hydrostaticité (transformation de phase liquide-solide) et une limite de quasi-hydrostaticité. Cette limite de quasi-hydrostaticité est relative à l'échantillon considéré, et sera applicable lorsque les constantes élastiques du milieu transmetteur de pression en phase solide seront bien inférieures aux constantes élastiques de l'échantillon étudié. Klotz et al. [51]

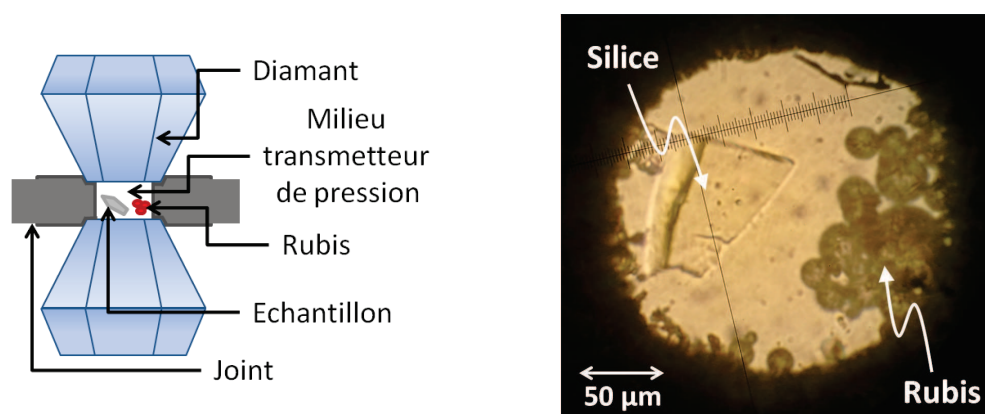


FIGURE 4.7: A gauche : représentation schématique du dispositif de pression sous enclumes diamant. A droite : Photographie au microscope de l'échantillon sous enclumes diamant

ont étudié la déviation standard de la pression spatialement dans la cellule pour différents milieux transmetteurs de pression. Leur critère est pris en considération pour l'évaluation de l'hydrostaticité. Il existe deux types de milieux transmetteurs de pression qui se distinguent : les alcools (ou mélanges d'alcools) et les gaz rares. Pour les alcools, le plus utilisé est le méthanol, il trouve sa limite d'hydrostaticité aux alentours de 8-10 GPa [51] et de quasi-hydrostaticité aux alentours de 20 GPa [79]. L'étude que l'on souhaite réaliser prend en compte une gamme de fréquences allant de 200 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} , or les raies du méthanol sous pression sont, entre autres, aux alentours de 1000 cm^{-1} , et suffisamment intenses pour perdre l'information sur la silice à ces fréquences. Parmi les gaz rares, l'utilisation de l'argon est un bon compromis. En effet, sa limite d'hydrostaticité est aux alentours de 12 GPa [59] et de quasi-hydrostaticité se situe à environ 19 GPa [51] ($\sim 1\%$ de déviation standard). De plus, contrairement à l'éthanol, ses raies caractéristiques sont à des fréquences inférieures à 100 cm^{-1} et ne vont donc pas interférer avec le signal Raman de la silice. Cette étude de la silice sous pression s'est donc effectuée avec de l'argon comme milieu transmetteur de pression. Toutes ces descriptions sont schématisées et l'intérieur de la cellule est photographié sur la figure 4.7.

Protocole de l'analyse spectroscopique

La source incidente utilisée pour exciter l'échantillon est un laser YAG : Nd^{3+} de longueur d'onde 532 nm. Le spectromètre que nous avons utilisé pour disperser le

signal est un spectromètre Renishaw qui a la particularité d'avoir un filtre Notch qui va couper les basses fréquences (inférieures à 100 cm^{-1}). Nous perdons ainsi l'information sur les basses fréquences, mais ceci permet en revanche de ne pas saturer le capteur CCD avec la raie élastique, et ainsi de rendre le spectromètre plus lumineux. D'autre part pour les hautes fréquences le signal du diamant est non-négligeable et rajoute une ligne de base au signal. Pour s'affranchir de la réponse du diamant, deux mesures ont été effectuées à chaque palier en pression (en plus de celle des rubis pour connaître la pression in situ). L'une consiste à effectuer la mesure avec une focalisation dans l'échantillon, l'autre dans le milieu transmetteur de pression (en gardant la même focalisation). On soustrait alors le signal du milieu transmetteur (affecté lui aussi par le diamant) au signal obtenu dans l'échantillon de silice pour obtenir nos spectres. Nous récoltons donc les fréquences allant de 100 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} pour le signal du verre de silice, et notons en parallèle la position de la raie du rubis aux alentours de 4500 cm^{-1} pour en déduire la pression à l'intérieur de la cellule.

4.3.3 Résultats et discussions

Spectre Raman de la silice sous pression

Les spectres obtenus selon le protocole décrit précédemment sont représentés sur la figure 4.8. Les différentes bandes ont été présentées, leurs évolutions sous pression vont maintenant être discutées. T. Deschamps a étudié l'évolution en fonction de la pression du spectre Raman de la silice [27]. Cette étude a été faite avec comme milieu de transmetteur de pression du méthanol qui émet une bande caractéristique de vibration d'étirement des liaisons C-O à 1100 cm^{-1} [57], rendant ainsi impossible de suivre les bandes hautes fréquences à 1050 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} de la silice. Nous allons ici apporter cette information supplémentaire sur l'évolution de ces bandes Raman en fonction de la pression appliquée. Les autres bandes ont été décrites tant dans le domaine élastique que plastique par T. Deschamps [25]. Nous ne reprendrons pas toute cette description, mais remarquerons néanmoins quelques points généraux. Tout d'abord, une nette diminution en intensité ainsi qu'un élargissement conséquent et un décalage vers des fréquences plus importantes de la bande principale (440 cm^{-1}) sont observés. Nous observons par la suite un décalage systématique de chaque bande de moins en moins important

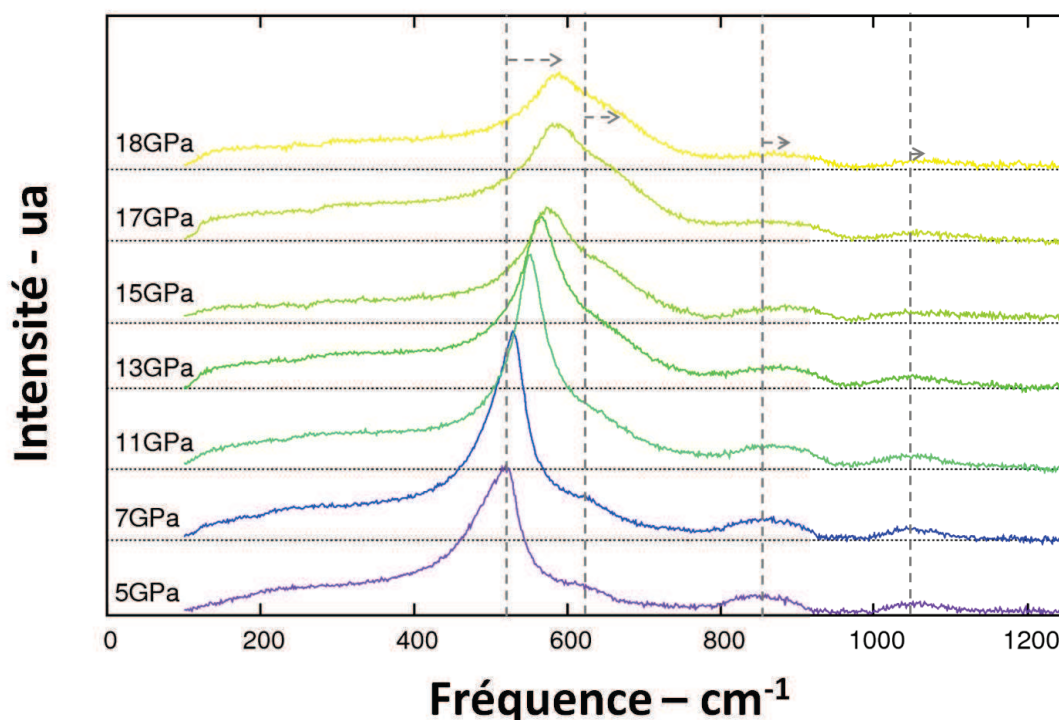


FIGURE 4.8: Spectre Raman du verre de silice pour différentes pressions appliquée, de 5 GPa à 18 GPa.

pour des fréquences plus grandes.

Suite à ces observations, T. Deschamps a donné une limite élastique de la silice aux alentours de 9 GPa². Celle-ci fut déterminée au travers de l'évolution de la bande principale une diminution de l'angle Si-O-Si et une distance Si-O très peu affectée dans le domaine élastique. Pour d'autres essais mécaniques, il montre dans le domaine plastique un changement irréversible de la coordinence vers 10 GPa. Il met aussi en évidence que le verre de silice est un matériau pouvant être écroui. Ces observations sont en bon accord avec les descriptions du comportement mécanique que nous avons donné précédemment. Nous allons donc tenir compte de ses observations et suivre l'évolution du spectre Raman modélisé en fonction de la pression appliquée (in-situ) à nos verres de silice modèles.

2. celle que nous définissons est au dessus de 10 GPa.

4.4 Spectres Raman modélisés

Nous allons introduire cette partie par l'étude de la densité d'état vibrationnel sous pression, puisqu'elle constitue un caractère important de l'intensité Raman. Puis nous présenterons les modes de vibration, et parlerons de leur évolution avec la fréquence, enfin nous montrerons et discuterons l'évolution du spectre Raman avec l'application de la pression.

4.4.1 Densité d'état vibrationnel (VDOS)

Nous avons à notre disposition deux méthodes pour récupérer l'information vibrationnelle sur notre matériau. La première, développée dans le chapitre 2.3.2, consiste à calculer la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (TFFAV). Ceci nécessite un grand nombre de configurations, et peut donc être couteux en espace mémoire, mais aussi en temps. D'autre part, cette méthode reste une approche statistique. La seconde méthode consiste à diagonaliser la matrice dynamique, à en récupérer les fréquences propres et à réaliser l'histogramme des fréquences pour obtenir le nombre de vibrations comprises entre ω et $\omega + d\omega$. Cette dernière méthode est exacte lorsque la diagonalisation l'est, mais peut consommer énormément de temps de calcul, et se voit même être impossible dans les cas où la matrice devient trop importante. Aussi nous avons choisi dans cette partie d'étudier la densité d'états vibrationnel via la première méthode présentée, puis de sonder les basses fréquences via la seconde méthode. Nous verrons alors ses avantages, et étudierons l'effet de la compression hydrostatique sur le spectre Raman.

VDOS par la Transformé de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (TFFAV)

L'avantage de cette première approche réside dans le fait que nous n'avons pas besoin de diagonaliser la matrice dynamique, nous permettant ainsi d'explorer de plus grandes tailles d'échantillons. Ainsi, les résultats que nous présentons sur l'évolution de la densité d'état vibrationnel avec la pression concernent l'échantillon de 24 000 particules. Celui-ci a été amené à 300 °K à pression imposée, puis relaxé dans l'ensemble à énergie constante. Nous avons gardé 7000 configurations espacées de $\Delta t = 3ps$. Nous présentons sur la figure 4.9 la densité d'état vibration-

nel pour différentes pressions. Le nombre de mode ne dépendant que du nombre

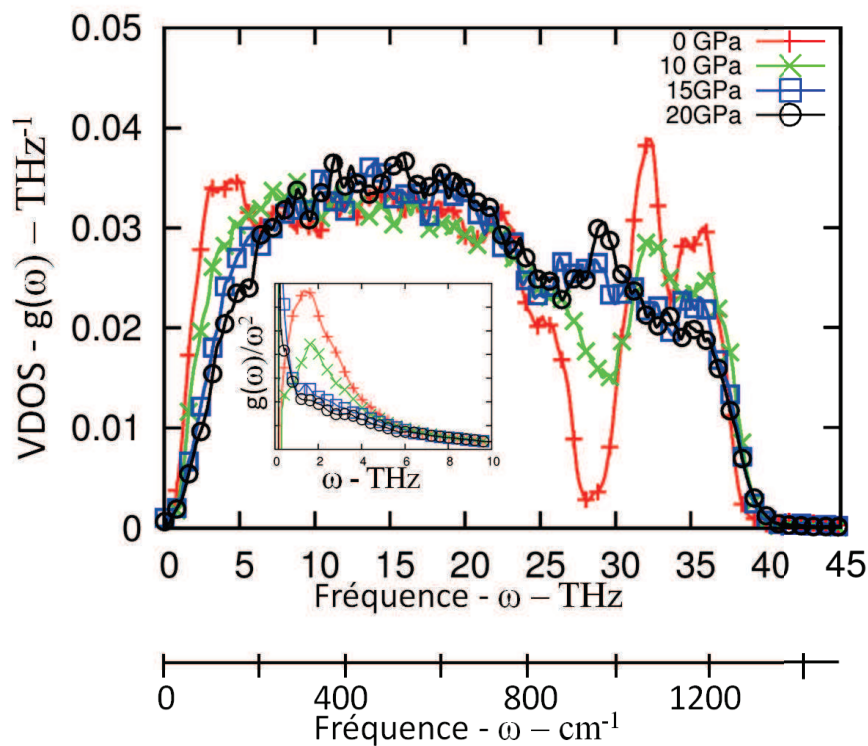


FIGURE 4.9: Densité d'états vibrationnels pour nos verres de silice calculée via la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses, pour différentes pressions (0, 10, 15, 20 GPa) ($N=24\,000$). Encart : représentation de la VDOS aux basses fréquences divisée par la fréquence au carré : mise en évidence du pic boson pour une pression nulle.

de particules, nous permet de comparer directement ces différentes courbes entre-elles. Cette figure montre que la pression apporte plusieurs changements dans la VDOS. Les modes de basses fréquences semblent se décaler vers de plus hautes fréquences, et les deux pics caractéristiques à 1050 et 1200 cm^{-1} perdent en intensité et semblent au contraire se déplacer vers de plus basses fréquences. Si nous regardons aux basses fréquences et que nous représentons la VDOS divisée par la fréquence au carré (encart de la figure 4.9), nous mettons clairement en évidence aux pressions nulles la présence du pic boson dans nos échantillons. Cette évolution a déjà été observée expérimentalement, et pour d'autres verres [58] [64].

Le pic boson est un comportement vibrationnel qui se distingue de ce que prédit la loi de Debye pour les cristaux [49]. Dans le cadre de l'approximation harmo-

nique des interactions, la théorie de Debye montre, en tenant compte de la position discrète des atomes, que la VDOS à basses fréquences est proportionnelle à ω^2 pour les cristaux à 3 dimensions [49]. Or l'analyse de modes basses fréquences des verres montre une anomalie à cette loi. En effet, lorsque l'on mesure la densité d'états par diffusion inélastique de neutrons [15] on observe que le comportement n'évolue pas en ω^2 à basses fréquences, et présente un excès de densité d'état vibrationnel. Cette caractéristique est universelle, et plusieurs interprétations sont apportées sans pour autant donner de réponse certaine. Néanmoins, des modèles ont été établis sur des hétérogénéités de la taille du nanomètre dans les modules d'élasticité [30], étant à l'origine de l'excès de VDOS. Duval et al. supposent dans leur modèle que des inhomogénéités de module d'élasticité plus important seraient distribués dans un paysage dont le module est plus faible. Il en résulte une pseudo-localisation des modes acoustiques responsables de l'excès de densité d'état vibrationnel (pour des longueurs d'ondes de l'ordre du nanomètre). Dans le cadre de ce modèle, l'application d'une pression aurait pour effet d'amoinrir la nanohétérogénéité vitreuse, c'est à dire d'atténuer la localisation des modes et donc de diminuer le pic boson. Nous pouvons aller dans ce sens, puisque nous observons très clairement une diminution de l'intensité pic avec l'application de la pression. Même si la diminution du pic boson est conséquente pour des pressions égales et supérieures à 10 GPa, nous ne donnerons pas d'interprétation ou de lien entre l'anomalie de rigidité et le pic boson. Celui-ci est une caractéristique universelle ; son explication ne réside donc pas dans la structure spécifique de la silice.

4.4.2 Modes de vibration basses fréquences

Alors que la la méthode de la TFFAV permettant d'obtenir la densité d'état semble puissante, elle ne donne aucune indication sur la "forme" des modes de vibration. En effet, avec cette méthode nous sondons les fréquences accessibles au système sans faire l'étude explicite des modes de vibration. C'est ainsi l'utilité principale de l'étude des vibrations au travers de la matrice dynamique car nous obtenons explicitement les vecteurs propres associés aux fréquences propres. Néanmoins si l'on souhaite récupérer la totalité du spectre en fréquence, la seconde méthode ne nous permet pas d'explorer des tailles d'échantillons bien plus grandes que 1,5 nm (648 Particules). Au delà, la diagonalisation n'est pas impossible, l'utilisation de JADAMILU permet d'obtenir des valeurs propres et vecteurs propres

de manière itérative, mais devient onéreuse en temps de calcul et l'obtention de la totalité des modes de vibration n'est pas envisageable dans le cadre de cette étude. Nous avons ainsi étudié les basses fréquences disponibles par l'échantillon de 24 000

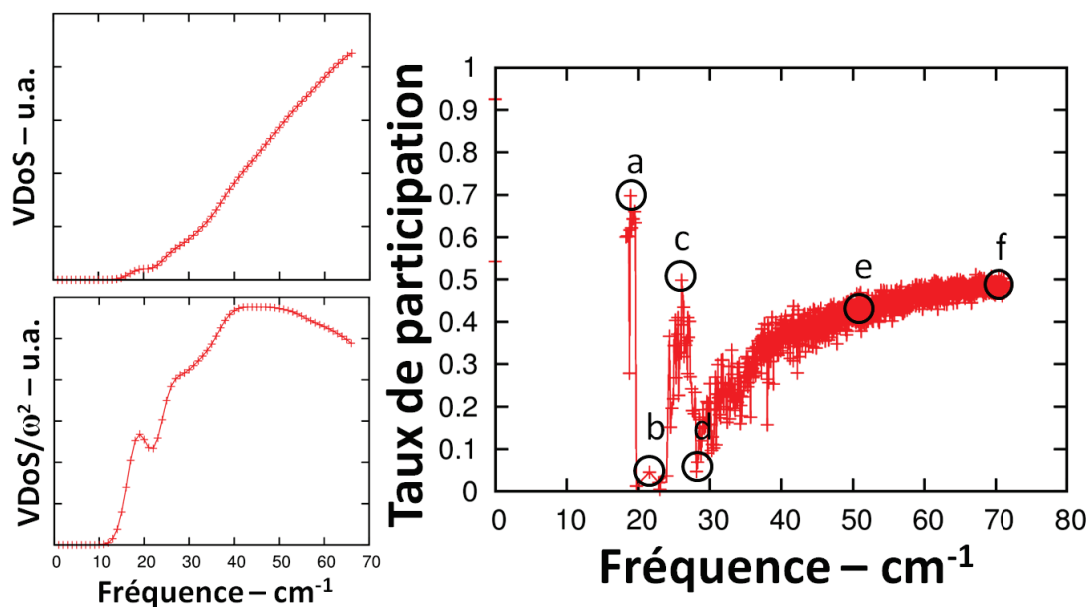


FIGURE 4.10: Gauche : représentation de la densité d'état vibrationnel, ainsi que du pic boson. Ces deux figures sont calculées sur un échantillon de 24 000 particules, et seulement les 1500 premiers modes sont représentés (en dessous de la ligne en pointillés). Droite : représentation du taux de participation en fonction de la fréquence du mode étudié. Les lettres associées aux modes encadrés renvoient à la figure 4.11, qui représente la visualisation directe des modes en question.

particules en calculant les 1500 premières fréquences d'une configuration à 0GPa. Nous balayons ainsi une gamme de fréquence allant de 18 cm^{-1} à 71 cm^{-1} . Sur la figure 4.10 de gauche, nous mettons en évidence l'écart aux cristaux qui auraient une VDOS proportionnelle à la fréquence au carré. Bien que nous ne décrivions pas de fréquences supérieures à 71 cm^{-1} , nous distinguons bien le pic boson. Nous représentons sur la figure 4.10 de droite la valeur du taux de participation d'un mode de vibration en fonction de la fréquence. Le taux de participation présente des caractéristiques importantes. Il montre pour les premiers modes une oscillation entre ondes planes et modes localisés (fort TP, faible TP), puis vers une fréquence d'environ 30 cm^{-1} , le taux de participation augmente jusqu'à atteindre une valeur seuil d'environ 0,5. La visualisation des modes (figure 4.11) permet clairement d'associer les ondes planes à des taux de participation élevés (supérieurs à 0.5 pour

les modes a et c) et la localisation aux taux de participation faibles (inférieurs à 0.5 pour les modes b et d). Néanmoins, pour des fréquences égales au pic boson et au delà (modes e et f), les modes ne semblent appartenir à aucune des deux catégories, et on distingue plus du bruit qu'un signal net. Nous avons réalisé cette distinction

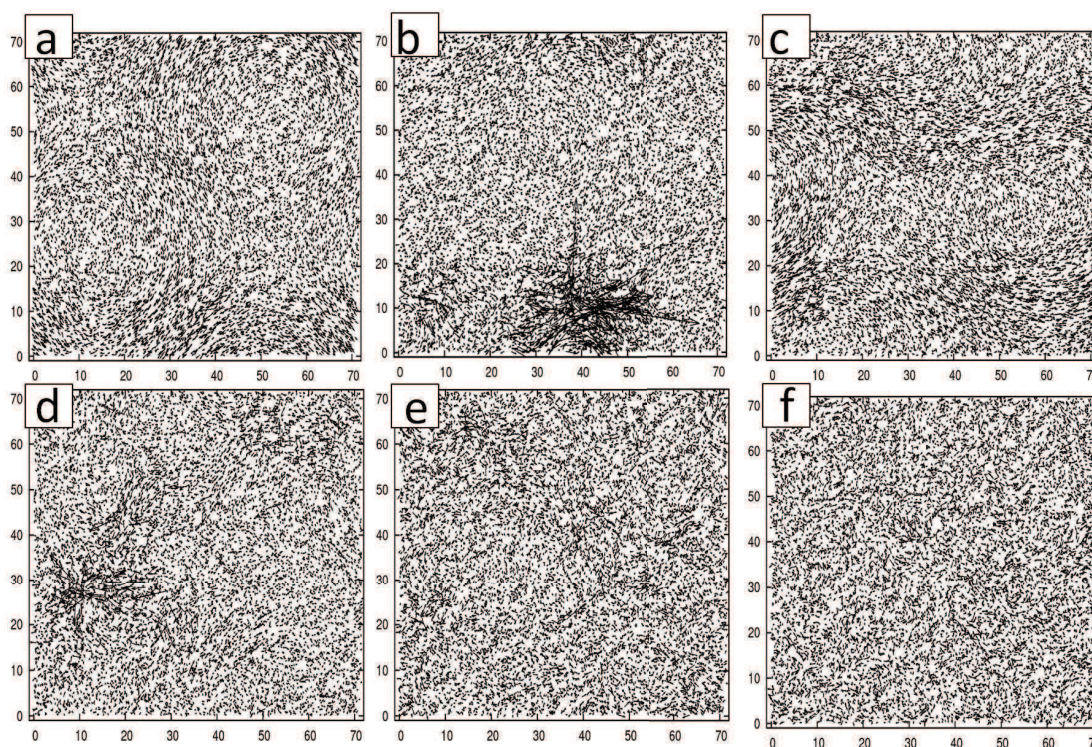


FIGURE 4.11: Visualisation des modes de fréquences et de taux de participation différents. N'est représenté qu'une couche comprenant environ la moitié supérieure de la boîte ($z > 4nm$).

sur des verres de Lennard-Jones [102] et nous avons montré que pour des fréquences supérieures au pic boson, la projection des modes sur les ondes planes donne des valeurs de plus en plus faibles. Nous avons défini le bruit comme la composante du mode qui ne se projette pas sur l'onde plane associée à la fréquence du mode en question, et montré qu'en plus d'augmenter pour les hautes fréquences, il permet de faire ressortir une taille caractéristique du désordre d'une trentaine de distances interatomiques. L'application d'une étude similaire sur les verres de silice est une perspective dans ce travail. Pour le reste de ce travail, nous aurons besoin pour décrire la totalité du spectre de fréquence d'obtenir la totalité des valeurs et vecteurs propres du système, c'est pourquoi les calculs qui suivent sont effectués sur

des échantillons de 648 particules, et permettent ainsi de reproduire le spectre Raman pour des hautes fréquences. C'est un choix aux dépens des basses fréquences, dont les données ne seront alors plus exploitables.

4.4.3 Spectres Raman

La modélisation des spectres Raman a été effectuée sur des boîtes contenant 648 particules, et moyennée sur plusieurs configurations. Nous avons d'abord représenté sur la figure 4.12 le signal Raman du verre de silice obtenu expérimentalement que nous comparons avec celui que l'on obtient avec le "Bond Polarizability Model" pour une pression nulle et moyenné sur 200 configurations obtenues depuis des états liquides différents. Plusieurs similitudes notables sont à discuter. Nous les présentons en commençant par les basses fréquences. Le pic Boson semble apparaître dans notre simulation, néanmoins la petite taille des boîtes ne permet pas une description rigoureuse de cette gamme de fréquences. La bande principale (440 cm^{-1}) apparaît nettement et présente un léger épaulement aux alentours de 500 cm^{-1} , semblant correspondre à la bande D1 (490 cm^{-1}). La bande D2 (600 cm^{-1}) est présente par un autre épaulement dans la bande principale. Pour de plus grandes fréquences les correspondances expériences/modélisation sont plus distinctes. En effet, les pics à 800 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont bien présent dans notre modélisation à des fréquences similaires.

Malgré ces similitudes, notons qu'aux basses fréquences les spectres n'ont pas de ressemblances notables, il faut donc envisager la même étude sur des échantillons de plus grandes tailles pour avoir accès à ces gammes de fréquences. Le spectre modélisé à pression nulle ayant de fortes correspondances avec les mesures, nous proposons d'explorer l'effet de la pression sur le spectre Raman.

Nous représentons, sur la figure 4.13, les spectres Raman pour trois pressions différentes : 0 GPa, 10 GPa et 15 GPa. Ces spectres ont été obtenus en moyennant sur 70 configurations.

Nous ne sommes pas en mesure de discuter de l'évolution du spectre Raman sous pression avec le modèle que nous utilisons. En effet, nous notons une évolution globale des spectres Raman avec la pression vers les hautes fréquences, mais nous ne pouvons pas raisonnablement discuter de l'évolution de chacune des bandes. Nous présentons néanmoins l'évolution du nombre relatif de cycles de tétraèdres de SiO_4

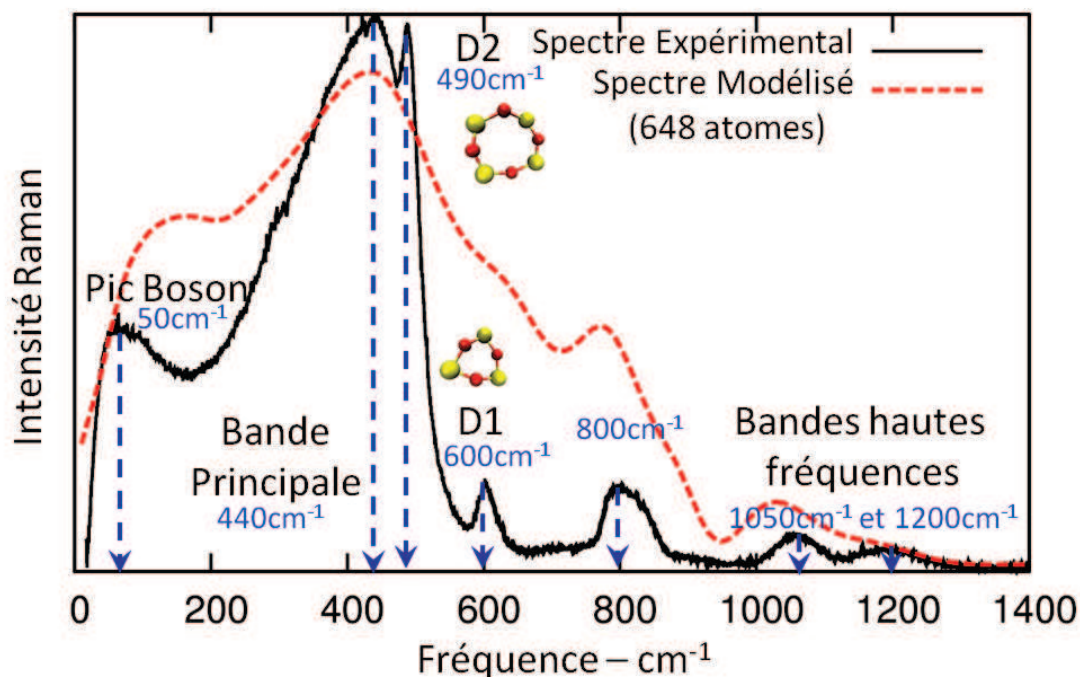


FIGURE 4.12: Spectre Raman du verre de silice. En traits noirs la mesure, en rouge la modélisation ($N=648$). Le spectre modélisé est moyenné sur 200 configurations, chacune générée depuis des états liquides distincts. Les traits en pointillés bleus montrent les pics caractéristiques que l'on observe expérimentalement.

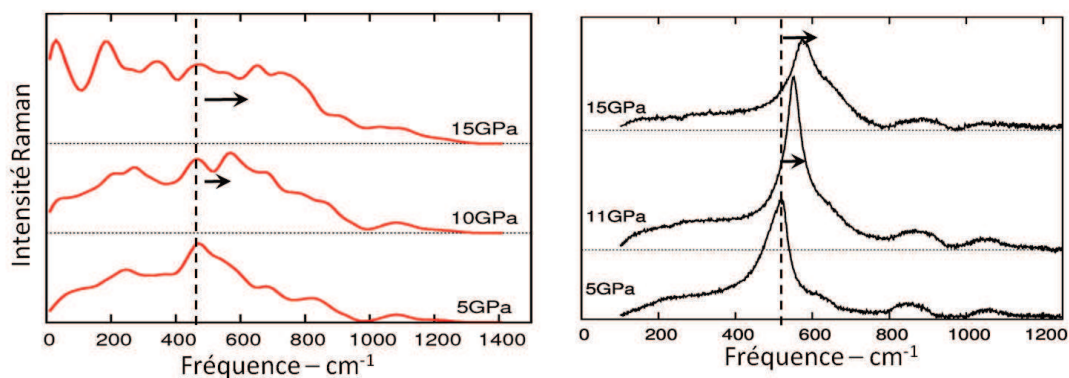


FIGURE 4.13: A gauche : Modélisation du spectre Raman du verre de silice pour trois pressions distinctes : 5 GPa, 10 GPa et 15 GPa. A droite : spectres Raman expérimentaux reportés de la figure 4.8.

avec la pression. Notons que la pression a tendance à augmenter la proportion de cycles à 3 tétraèdres au profit des anneaux plus importants (figure 4.14). Il

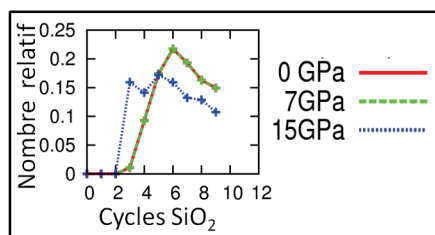


FIGURE 4.14: Evolution du nombre relatif de cycles pour des configurations à différentes pressions (0 GPa, 7GPa et 15GPa).

convient dès lors de discuter de la validité du "Bond Polarizability Model" dans notre situation. Nous pouvons expliquer en partie les différences sous pression en tenant compte des paramètres de polarisabilité qui ont été calculés pour des structures à pression ambiante, contenant ainsi en grande majorité des tétraèdres de SiO_4 . On peut alors penser à améliorer le modèle pour des coordinences supérieures en recalculant les polarisabilités via des calculs ab-initio.

4.5 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté la théorie de la spectroscopie Raman pour introduire le "Bond Polarizability Model", indispensable à la modélisation du spectre Raman appliqué sur un modèle classique. Les informations de l'ordre quantique, sont dans ce modèle des paramètres qui ont été apportés par des calculs ab-initio réalisés par P. Umari [107]. Nous avons ensuite présenté l'évolution expérimentale des spectres Raman soumis à une compression hydrostatique. Le chemin emprunté pour modéliser le spectre Raman nous impose de calculer la densité d'état vibrationnel ainsi que des modes propres du système. L'évolution de la VDOS avec la pression nous a montré un recentrage de la VDOS : on observe un décalage des basses fréquences vers des plus hautes, tandis que les plus hautes fréquences se décalent elles vers le bas. Cette étude de la densité d'état vibrationnel nous a aussi permis d'étudier l'évolution du pic boson sous pression : **Celui-ci tend à disparaître sous l'effet d'une contrainte hydrostatique**, comme observé expérimentalement sur de nombreux verres. Nous présentons ensuite les modes basses fréquences que nous obtenons pour un échantillon de grande taille (24 000 particules). Ces modes présentent à des fréquences inférieures à celle du pic boson,

un caractère soit localisé (mode d'un réarrangement plastique) soit correspondant à des ondes planes. Puis pour des fréquences plus importantes ils deviennent assimilables à un bruit. En effet, une étude antérieure sur les modes de vibration dans laquelle nous avons défini le bruit par rapport aux ondes planes, nous avait permis de montrer que la fréquence du pic boson présentait une transition entre ondes planes et bruit qui passait par la localisation de certains modes. Ce travail mériterait d'être approfondi avec les descriptions théoriques récentes des modes au voisinage du pic boson par D.A. Parshin [71] [72] sur le lien entre les diffusons et l'anomalie de densité d'état vibrationnel.

Enfin nous avons utilisé modes propres et fréquences associées, et le "Bond Polarizability Model" pour modéliser le spectre Raman : **nous avons présenté un grand nombre de similitudes entre les expériences et la modélisation à pression ambiante.** Sous l'effet de la pression hydrostatique les observations vont dans le même sens que les mesures expérimentales. Nous ne sommes néanmoins pas en mesure de discuter de l'évolution de chacune des bandes. Il est alors nécessaire pour la suite de ce travail de recalculer les polarisabilités pour des structures associées à des coordinences plus élevées. Ce travail tend à être complété par l'étude plus approfondie des modes de vibrations. En effet, nous sommes maintenant en mesure d'associer aux différentes bandes les modes de vibrations que nous pouvons visualiser précisément grâce à notre méthode. D'autre part, nous envisageons aussi d'étudier l'effet du cisaillement sur le spectre Raman. Des résultats préliminaires nous ont montré une densité d'état vibrationnel inchangée, ce que nous avons déjà observé sur des systèmes de Lennard-Jones [102], tandis que le spectre Raman présente une grande sensibilité sous cette déformation.

5 Conclusion Générale

Nous avons exploré le comportement mécanique et vibrationnel des verres de silice via une méthode de simulation de dynamique moléculaire classique. Nous avons tout d'abord réalisé des comparaisons entre notre verre de silice modèle et des observations et mesures expérimentales. Celles-ci sont en bon accord avec nos calculs préliminaires sur la structure et la dynamique d'échantillons non sollicités mécaniquement. Le verre de silice a ensuite été sollicité mécaniquement. Nous avons présenté trois types de déformations permettant de caractériser le matériau : une compression hydrostatique, un cisaillement à volume constant et un cisaillement à pression constante.

La pression hydrostatique appliquée à notre échantillon a montré une anomalie dans le module d'élasticité de rigidité. Cette anomalie, observée expérimentalement, a été analysée via l'étude approfondie du déplacement non-affine. Celle-ci nous a permis d'expliquer ce comportement, dont la micro-plasticité serait la principale cause.

Les déformations en cisaillement à volume constant ont montré une localisation des réarrangements plastiques le long de la bande de cisaillement. Ces réarrangements se distribuent de façon plus homogène dans l'échantillon lorsque ceux-ci ont été densifiés. Nous avons donc observé à l'aide de ces déformations que le rôle de la pression est d'homogénéiser le verre de silice.

Le cisaillement à pression constante nous a permis d'explorer plus en détails le comportement mécanique du verre de silice. En effet, nous avons pu déterminer le module d'élasticité de cisaillement, et obtenir des comparaisons satisfaisantes avec des mesures expérimentales par spectroscopie Brillouin de vitesse du son. Mais au delà de ces comparaisons convenables, c'est la surface de charge de notre matériau que nous avons pu reconstruire. Celle-ci est un paramètre nécessaire aux simulations d'éléments finis. Nous avons montré que pour des échantillons faiblement densifiés, la déformation a rendu le matériau plus ductile. Alors que pour

5. CONCLUSION GÉNÉRALE

des échantillons densifiés sous des pressions supérieures à 10GPa le verre de silice semble avoir été écroui, avec une limite d'élasticité plus élevée sous l'effet d'une densification irréversible. Ceci offre des perspectives d'études sur le comportement ductile/fragile du verre de silice.

Nous avons entrepris dans le cadre d'une ouverture, une étude sur des verres sodo-silicatés, et l'effet de la concentration en ions sodium sur le comportement mécanique. Nous avons montré une augmentation du module de rigidité avec la pression plus importante que dans le cas du verre de silice pur. Ceci est accompagné d'une diminution significative de la limite d'élasticité en cisaillement lorsque la concentration en ions sodium augmente. Nous avons montré que les ions sodium diffusent de plusieurs ordres de grandeur de plus que les atomes de silice et oxygène, favorisant ainsi le cisaillement par rapport à la densification. Cette étude mériterait d'être approfondie par l'utilisation de potentiels plus adaptés décrivant de manière quantitative plus exactement les modules d'élasticité. Ainsi l'utilisation du protocole appliqué aux verres de silice pour décrire la surface de charge permettrait de rendre compte du comportement élasto-plastique des sodo-silicates en fonction de leur pourcentage en sodium. Cette analyse microscopique nous a cependant montré la puissance de la dynamique moléculaire pour l'interprétation microscopique du comportement mécanique macroscopique des verres.

L'étude du comportement mécanique du verre de silice a été complétée par une analyse vibrationnelle. Celle-ci comprend à la fois une modélisation du spectre Raman ainsi que des mesures expérimentales Raman à pression ambiante et sous pression hydrostatique. Nous avons abordé la théorie de l'effet Raman, pour introduire l'expression de l'intensité Raman. L'effet de la pression sur les spectres de densité d'état vibrationnel a été observée; entre autres la diminution du pic boson sous l'effet d'une compression hydrostatique a été observée. Nous avons ensuite présenté le "Bond Polarizability Model" qui nous a permis de calculer les spectres Raman. Nous avons montré une bonne corrélation entre les spectres Raman modélisés et expérimentaux. Puis nous avons présenté les expériences que nous avons réalisées sous cellule enclume diamant. Nos observations faites sur les déplacements Raman se trouvent être qualitativement en accord avec les spectres que nous avons modélisés.

L'utilisation du "Bond Polarizability Model" pour la modélisation du spectre Raman est encourageante et mérite d'être approfondie pour d'autres types de déformations.

Nous avons des résultats préliminaires sur des déformations en cisaillement qui montrent une densité d'état vibrationnel peu ou pas affectée, alors que le spectre Raman y semble très sensible. Ces résultats pourraient ouvrir la voie à une méthode prédictive de la plasticité sous cisaillement. D'autre part, nos calculs nous donne accès aux modes de vibration. Ceux-ci peuvent être visualisés, et nous pouvons ainsi envisager l'analyse précise du spectre Raman en associant à chaque bande la vibration caractéristique obtenue numériquement.

Au delà de ces observations c'est la confirmation de modèles théoriques qui est envisageable. L'étude dynamique des modes de vibration au travers du facteur de structure dynamique par exemple permettrait de renforcer de récents modèles développés par D.A. Parshin et al. sur l'origine du pic boson.

A Matrice dynamique

Nous présentons dans cette annexe le calcul analytique permettant d'obtenir les composantes de la matrice dynamique mettant en jeu le potentiel d'interaction et la distance séparant les atomes i et j . Le calcul des termes diagonaux seraient intuitivement nuls (interaction d'une particule avec elle-même?), on se rend compte néanmoins que ce n'est pas le cas. Commençons par décrire les éléments non-diagonaux :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^\alpha \partial x_j^\beta} & \stackrel{i \neq j}{=} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial x_j^\beta} \right) \\
 & \stackrel{i \neq j}{=} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j^\beta} \right) \\
 & \stackrel{i \neq j}{=} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)}{r_{ij}} \right) \\
 & \stackrel{i \neq j}{=} \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)}{r_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \right) + \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)}{r_{ij}} \\
 & \stackrel{i \neq j}{=} \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{ij}^2} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} (x_j^\beta - x_i^\beta) + (x_j^\beta - x_i^\beta) \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \frac{1}{r_{ij}}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^\alpha \partial x_j^\beta} \stackrel{i \neq j}{=} \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{ij}^2} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \left[-\delta_{\alpha\beta} + \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \right]} \quad (\text{A.1})$$

Pour le calcul des éléments diagonaux nous obtenons alors :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^\alpha \partial x_i^\beta} & = \sum_{i \neq j}^N \frac{(x_i^\beta - x_j^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{ij}^2} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \left[+\delta_{\alpha\beta} + \frac{(x_i^\beta - x_j^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \right] \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^\alpha \partial x_i^\beta} & = - \left(\sum_{i \neq j}^N \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{ij}^2} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \left[-\delta_{\alpha\beta} + \frac{(x_j^\beta - x_i^\beta)(x_i^\alpha - x_j^\alpha)}{r_{ij}^2} \right] \right)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^\alpha \partial x_i^\beta} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^\alpha \partial x_j^\beta}} \quad (\text{A.2})$$

i, j correspondent aux atomes considérés, et α, β à la composante d'espace. U est l'énergie interne, et correspond donc au potentiel d'interaction que nous utilisons, enfin $r_{ij} = r_{ji}$ correspond à la distance qui sépare l'atome j de l'atome i .

B Table de caractère (T_d)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

TABLE B.1: Table de caractère associée au groupe de symétrie ponctuelle T_d

C Algorithme de Localisation des événements plastiques

L'algorithme de localisation des événements plastiques a été développé pour étudier la répartition des réarrangements plastiques au sein de l'échantillon, ainsi que de différencier deux événements qui auraient lieu lors d'un même pas de déformation. Cet algorithme comprend plusieurs étapes que nous allons maintenant détailler. Il convient dans un premier temps de déterminer les atomes qui sont impliqués dans le réarrangement. Pour cela nous avons déterminé un seuil de déplacement non-affine correspondant aux 3 % de déplacement non-affine les plus importants. Ces déplacements représentent en réalité la queue de distribution de l'histogramme des déplacements.

Il convient ensuite de différencier des groupes d'atomes si plusieurs réarrangements

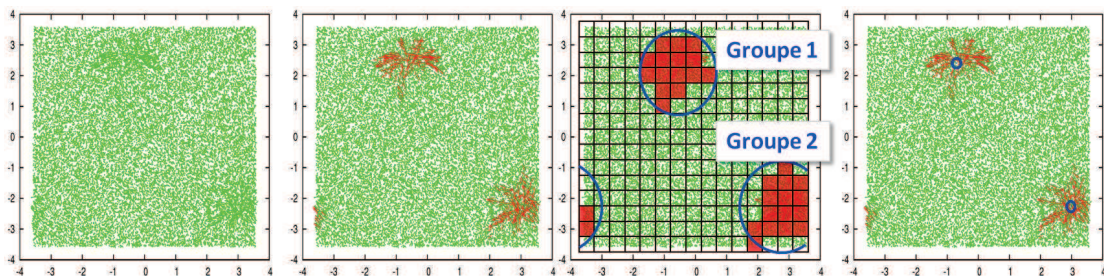


FIGURE C.1: Représentation des différentes étapes de l'algorithme de localisation des événements plastiques dans l'ordre de réalisation.

ont lieu. cette étape se fait à l'aide d'un maillage de la boîte de simulation dont la taille caractéristique est nécessairement plus grande que deux tailles inter-atomiques. Ainsi, une maille contient obligatoirement au moins un atome. Puis, on s'intéresse alors aux mailles contenant au moins un atome faisant parti des 3% défini précédemment. Parmi ces mailles ci, on définit un groupe comme ayant un nombre quelconque de

C. ALGORITHME DE LOCALISATION DES ÉVÉNEMENTS PLASTIQUES

mailles de déplacement important voisines. Dès lors, que deux mailles de déplacement important ne sont pas voisines on fait apparaître un nouveau groupe. Une fois les groupes définis, leur localisation précise se fait à l'aide du barycentre des atomes appartenant à chaque groupe. Nous représentons les différentes étapes sur la figure C.1.

D Quelques chiffres

D.1 Echantillons

Tailles des échantillons et espace occupé :

648 particules \rightarrow 2.1nm de côté \rightarrow 76Ko

1 536 particules \rightarrow 2.8nm de côté \rightarrow 172Ko

24 000 particules \rightarrow 7.1nm de côté \rightarrow 2.6Mo

81 000 particules \rightarrow 10.8nm de côté \rightarrow 8.8Mo

192 000 particules \rightarrow 14.3nm de côté \rightarrow 20.9Mo

375 000 particules \rightarrow 17.9nm de côté \rightarrow 40.9Mo

D.2 Matrice Dynamique

Nombres d'éléments non nuls et taille de la matrice en mémoire (en moyenne)

648 particules \rightarrow \approx 1 700 000 d'éléments non nuls \rightarrow 90Mo

1 536 particules \rightarrow \approx 4 000 000 d'éléments non nuls \rightarrow 200Mo

24 000 particules \rightarrow \approx 60 000 000 d'éléments non nuls \rightarrow 3Go

Plus l'échantillon est dense plus le nombre de voisins interagissant sous le cut-off imposé est important.

Bibliographie

- [1] P.B. Allen, J.L. Feldman, J. Fabianc, F. Wooten, *Phil. Mag. B* **79**, 1715 (1999).
- [2] C.A. Angell, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **49**, 863 (1988).
- [3] R.J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, S.D. Jacobsen, *J. Appl. Cryst.* **40**, 26 (2007).
- [4] M. Arai, A.C. Hannon, A.D. Taylor, T. Otomo, A.C. Wright, R.N. Sinclair, D.L. Price, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **27**, 113, (1991).
- [5] G. Baldi, V.M. Giordano, G. Monaco, *Phys. Rev. B* **83**, 174203 (2011).
- [6] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre - Science et technologie*, ed. EDP SCIENCES (2005).
- [7] M. Bauchy, M. Micoulaut, *Phys. Rev. B* **83**, 184118 (2011).
- [8] C.J. Benmore, E. Soignard, S.A. Amin, M. Guthrie, S.D. Shastri, P.L. Lee, J.L. Yarger, *Phys. Rev. B* **81**, 054105 (2010).
- [9] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola et J.R. Haask, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [10] M.I. Huggins, J.E. Mayer, *J. of Chem. Phys.* **1**, 643 (1993).
- [11] B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer et R.A. Van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- [12] R. Poilblanc, F. Crasnier, *Spectroscopies Infrarouge et Raman*, edited by EDP Sciences, 2006, Bonchamps-lès-laval, France.
- [13] A. Boukenter "Etude de la structure à l'échelle nanométrique des verres inorganiques et de polymères par diffusion Raman basse fréquence". Phd Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, Juillet 1988. T. Boukenter "Etude

- à l'échelle nanométrique des verres inorganiques et de polymères par diffusion Raman basse fréquence". Phd Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, Juin 1992.
- [14] U. Buchenau, C. Schönfeld, D. Richter, T. Kanaya, T. Kaji, R. Wehrmann, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2344 (1994).
- [15] U. Buchenau, N. Nücker, A.J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2316 (1984).
- [16] A.D. Buckingham, P.W. Fowler, J.M. Hutson, *Chem. Rev.* **68**, 963 (1988).
- [17] *Light Scattering in Solids II*, edited by M. Cardona and G. Güntherod. Springer-Verlag, Berlin, 1982 page 36
- [18] J.M. Carpenter D.L. Price, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 441 (1985).
- [19] A. Carré, L. Berthier, J. Horbach, S. Ispas, W. Kob, *J. of Chem. Phys.* **127**, 114512 (2007).
- [20] M.Chligui, "Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds", These Université d'Orléans, Décembre 2010.
- [21] P.G. Coombs, J.F. De Natale, P.J. Hood, E.K. McElfresh, R.S. Wortman and J.F. Shackelford, *Phil. Mag.* **51**, L39 (1985).
- [22] E. Cosserat, F. Cosserat. *Théorie des corps déformables*. Jacques Gabay ed., Paris, 2008.
- [23] M.J. Demkowicz, A.S. Argon, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 025505 (2004).
- [24] M.J. Demkowicz, A.S. Argon, *Phys. Rev. B* **72**, 245205 (2005).
- [25] T. Deschamp, *Etude des déformations élastiques et plastiques des verres de silice et silica-codo-calcique sous hautes pressions hydrostatiques et indentation par spectrométrie Raman*. Lyon, université Lyon 1, 2009.
- [26] B. Champagnon, C. Martinet, M. Doudeulle, D. Vouagner, C. Coussa, T. Deschamps, L. Grovalet **354**, 569 (2008).
- [27] B. Champagnon, C. Martinet, M. Doudeulle, D. Vouagner, C. Coussa, T. Deschamps, L. Grovalet, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 569 (2008).
- [28] T. Deschamps, C. Martinet, D. De Ligny, B. Champagnon, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1095 (2009).

-
- [29] Symplectic integrators : An introduction, D. Donnelly, E. Rogers, *Am. J. Phys.* **73**, 938 (2005).
- [30] E. Duval, A. Boukenter et T. Achibat, *J. Phys. : Cond. Matt.* **2**, 10227 (1990).
- [31] E. Duval, A. Mermet, L. Saviot, *Phys. Rev. B* **75**, 024201 (2007).
- [32] S.R. Elliot, *Europhys. Lett* **19**, 201 (1992).
- [33] A. C. Eringen. *Non-local Continuum Field theories*. Springer-Verlag, New York, 2002.
- [34] D. Fernandez-Torre, T. Albaret, A. De Vita, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 185502 (2010).
- [35] C. Fusco, T. Albaret, A. Tanguy, *Phys. Rev. E* **82**, 066116 (2010).
- [36] G.N. Greaves, A.L. Greer, R.S. Lakes, T. Rouxel, *Nature Materials* **10**, 823 (2011).
- [37] K.R. Gadelrab , F.A. Bonilla, M. Chiesa, *Jour. Non-Cryst. Sol.* **358**, 392 (2012).
- [38] G. He, M.H. Müser, M.O. Robbins, Adsorbed layers and the origin of static friction, *Science* **284** 1650 (1999).
- [39] R.W. Hockney and J.W. Eastwood, *Computer Simulation using particles*. Ed. Adam Hilger, NY (1989).
- [40] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125502 (2002).
- [41] J. Horbach, W. Kob, *Phys. Rev. B* **60**, 3169 (1999).
- [42] J. Horbach, W. Kob, *Phil. Mag. B* **79** 1981 (1999).
- [43] L. Huang, J. Kieffer, *Phys. Rev. B* **69**, 224203 (2004).
- [44] L. Huang, J. Kieffer, *J. of Chem. Phys.* **118**, 1487 (2003).
- [45] M. Bollhöfer, Y. Notay, *Computer Physics Communications* **177**, 951-964, (2007).
- [46] Ji H., V. Keryvin, T. Rouxel, T. Hammouda, *Scripta Materialia* **55**, 1159 (2006).
- [47] P.A.V. Johnson, *J. of Non-Cryst. Sol.* **58**, 109 (1983).

- [48] V.G. Karpov, M.I. Klinger, F.N. Ignat'ev, *Sov. Phys. JETP*, **57**, 439 (1993).
- [49] C. Kittel dans : Dunod (Ed). *Physique de l'état solide*, Dunod 7eme édition, Paris, 1998, page 114.
- [50] W. Klement Jr., R. H. Willens, Pol. Duwez, *Nature* **187**, 869 (1960).
- [51] S. Klotz, J-C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **42** 075413 (2009).
- [52] K. Kondo, S. Iio, A. Sawaoka, *J. of Appl. Phys.* **52**, 2826 (1981).
- [53] P. Langevin, *Comptes rendus hebdomadaires des scéances de l'académie des sciences* **146**, 530 (1908).
- [54] Y. Liang, C. R. Miranda, S. Scandolo, *Phys. Rev. B* **75**, 024205 (2007).
- [55] Lindner P. In : Lindner P. and Zemb Th. Editor. *Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Ed., Elsevier, North-Holland, Delta series 2002, page 30.
- [56] J.E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** 463 (1924).
- [57] J.F. Mammone, S.K. Sharma, *J. Phys. Chem* **84**, 3130 (1980).
- [58] B. Mantsi, S. Adichtchev, S. Sirotkin, L. Rafaelly, L. Wondraczek, H. Behrens, C. Marcenat, N. V. Surovtsev, A. Pillonnet, E. Duval, B. Champagnon, A. Mermet, *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 025402 (2010).
- [59] H. K. Mao, A. Mao, P. Bell, *Abstract of the 8th AIRAPT Conference*, vol.2 (1982).
- [60] P. MacMillan, *Am. Mineral.* **69**, 622 (1984).
- [61] C. Meade, R. Jeanloz, *Science* **241**, 1072 (1988).
- [62] C. Meade, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **69**, 1387 (1992).
- [63] *Microplasticity*, edited by C.J. McMahon Jr. (Interscience 92 Publishers, New-York, 1968).
- [64] A. Monaco, A. I. Chumakov, G. Monaco, W. A. Crichton, A. Meyer, L. Comez, D. Fioretto, J. Korecki, R. Rüffer, *Phys. Rev. Lett.* **97** 135501 (2006).
- [65] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).

-
- [66] R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **2**, 164 (1969).
- [67] M.H. Müser, L. Wenning, M.O. Robbins, Simple microscopic theory of Amontons's laws for static friction, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1295–1298.
- [68] J. Neuefeind and K.D. Liss, arXiv :chem-ph/9603004 (1996).
- [69] S. Nosé, *Molecular Physics*, **52**, 255 (1984).
- [70] M. Parrinello et A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [71] D.A. Parshin, *Sov. Phys. JETP*, **65**, 1257 (1987).
- [72] Y. M. Beltukov, D. A. Parshin, V. I. Kozub, publication à venir.
- [73] A. Pedone, G. Malavasi, A. Cormack, U. Segre, M.C. Menziani, *Chem. Mater* **19**, 3144 (2007).
- [74] A.L. Peker, W.L. Johnson, *Applied physics Letters* **63**, 2342 (1993).
- [75] A. Perriot, E. Barthel, G. Kermouche, G. Querel, D. Vandembroucq, *Philos. Mag.* **90**, 1245 (2011).
- [76] A. Perriot "Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice". Phd Thesis, Université Paris 6, Paris, Décembre 2005.
- [77] D. Vandembroucq, T. Deschamps, C. Coussa, A. Perriot, E. Barthel, B. Champagnon, C. Martinet, *J. Phys. : Condens. Matter* **20**, 485221 (2008).
- [78] P. Boolchand, G. Lucovsky, J.C. Phillips, M.F. Thorpe, *Phil. Mag.* **85**, 3823 (2005).
- [79] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [80] G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, Dans : Marx E (ed), *Handbuch der Radiologie*, vol. 6 partie 2. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, p205.
- [81] J. Rajchenbach, *Advances in Physics* **49**, 229 (2000).
- [82] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [83] P. Richet, *Verre* **13**, 6 (2007).
- [84] D. Rodney, A. Tanguy, D. Vandembroucq, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **19**, 083001 (2011).

- [85] J. Röttler, M.O. Robbins, Phys. Rev. Lett. **95**, 225504 (2005).
- [86] J.L. Rousset. "Structure et transformation des matériaux amorphes et hétérogènes - Diffusion Raman basse fréquences". Phd Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, Juin 1989.
- [87] T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda, A. Moréac, Phys. Rev. Lett. **100**, 225501 (2008).
- [88] J. Salençon. Handbook of Continuum Mechanics, edited by Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [89] P.N. Sen, M. F. Thorpe, Phys. Rev. B, **15**, 4030 (1977).
- [90] A.P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick, A. Wischnewski, Phys. Rev. B **52**, R9815 (1995).
- [91] A.P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, D. Quitmann, Phys. Rev. Lett., **71**, 2062 (1993).
- [92] W. Schirmacher, C. Tomaras, B. Schmid, G. Baldi, G. Viliani, G. Ruocco, T. Scopigno, Condensed Matter Physics 13, 23605 (2010).
- [93] W. Schirmacher, Europhys. Lett. **73**, 892 (2006).
- [94] J. Schroers, W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **93** 255506 (2004).
- [95] R. Shuker, R. Gammon, Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970).
- [96] C. Sonnevile, A. Mermet, B. Champagnon, C. Martinet, J. Margueritat, D. De Ligny, T. Deschamps, F. Balima, J. Chem. Phys. **137**, 124505 (2012).
- [97] F. Spaepen, Acta Metall. **25**, 407 (1977).
- [98] F. Stillinger et T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [99] S. Susman, K.J. Volin, D.L. Price, M. Grimsditch, J.P. Rino, R.K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, R.C. Liebermann, Phys. Rev. B **43**, 1194 (1991).
- [100] A. Takada, Jour. Cer. Soc. Jap **116**, 880 (2008).
- [101] A. Tanguy, F. Leonforte, J.L. Barrat, Eur. Phys. J. E **20**, 355 (2006).
- [102] A. Tanguy, B. Mantsi, M. Tsamados, Eur. Phys. Lett. **90**, 16004 (2010).

-
- [103] A. Tanguy. Few problems of Instabilities in physics and mechanics of disordered Matter. HDR, Lyon, Université Lyon 1, 2011.
- [104] D. Tielburger, R. Merz, R. Ehrenfels, S. Hunklinger, Phys. Rev. B **45**, 2750 (1992).
- [105] M. Tsamados, A. Tanguy, C. Goldenberg, J.L. Barrat, Phys. Rev. E **80** 026112 (2009).
- [106] M. Tsamados, Eur. Phys. J. E **32**, 165 (2010).
- [107] P. Umari, Raman spectra of disordered oxides from first principles, PhD thesis, Ecole polytechnique federale de Lausanne, Lausanne, 2003.
- [108] P. Umari, W. Gonze, A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **90**, 027401 (2003).
- [109] Y. Vaills, Y. Luspin, G. Hauret, Materials Science and Engineering **B40**, 199 (1996).
- [110] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, Phys. Rev. B **54**, 15808 (1996).
- [111] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, J. chem. Phys. **105**, 4714 (1996).
- [112] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, Europhys. Lett. **32** 715 (1995).
- [113] X-ray determination of the structure of liquids and glass, B. E. Warren, J. of Appl. Phys. **8**, 645 (1937).
- [114] D. Wolf, P. Keblinski, S.R. Phillpot, J. Eggebrecht, J. Chem Phys. **110**, 17 (1999).
- [115] M.V. Wolkenstein, C.R. Acad. Sc. U.R.S.S. **30**, 791 (1941).
- [116] M.A. Eliashevich, M.V. Wolkenstein, J. Phys. U.R.S.S. **9**, 101 (1944).
- [117] A.C. Thomson, Lawrence Berkley National Laboratory, Berkeley, California, 3rd edition, Sept. 2009.
- [118] M. Yukawa, Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **17**, 48 (1935).
- [119] W. H. Zachariasen J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
- [120] R.C. Zeller, O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [121] C. Zha, R.J. Hemley, H Mao, T.S. Duffy, C. Meade, Phys. Rev. B **50**, 13105 (1994).

Index

- Algorithme de Verlet, **8**
- Anomalie de module d'élasticité, **33**

- Barostat de Berendsen, **17**
- Bond Polarizability Model, **5, 95, 96, 114**
- Buckingham, **11**

- Coefficient de Poisson, **70**
- Conditions aux limites périodiques, **13**
- Contrainte
 - à la rupture, **73, 74, 83**
 - d'écart à la linéarité, **74**
 - d'écoulement, **83**
 - d'écoulement plastique, **75**
- Contraintes Gelées, **19, 29**
- Cristobalite- β , **18**
- Critère de
 - Drucker-Prager, **64**
 - Mohr-Coulomb, **64**
 - Tresca, **64**
 - Von Mises, **64**

- Déplacement non-affine, **29, 30**
- densité d'état vibrationnel, **24, 93, 109, 111**

- Ensemble statistique à
 - énergie constante, **15**
 - pression constante, **17**
 - température constante, **16**

- Facteur de structure, **20, 47, 81**
 - de neutrons, **20**
 - de rayons X, **22**

- Fonction
 - d'auto-corrélation des vitesses, **24, 109**
 - de corrélation de paire, **19, 47**

- Force de
 - Coulomb, **9, 10, 78**

- Forces de
 - London, **11**

- Intensité Raman, **95**

- Matrice dynamique, **10, 96, 97, 123**
- Module de rigidité, **36**

- Pic boson, **90, 110, 113**

- Potentiel d'interaction de
 - BKS, **10**
 - Born-Huggins-Mayer, **10**
 - Buckingham, **10, 78**
 - Lennard-Jones, **11, 78**
 - Morse, **10**

- PPPM, **78**

- Règle de sélection Raman, **92**
- Somme d'Ewald, **9**
- Surface de charge, **74**
- Tenseur
 - de polarisabilité, **91, 95, 99, 101**
 - de susceptibilité Raman, **94**
 - des contraintes de
 - Cauchy, **29**
 - Piola-Kirshoff, **28**
- Thermostat de Berendsen, **16**
- Thermostat de Nosé-Hoover, **17**

RESUME en français

Cette thèse porte sur l'étude du comportement mécanique et vibrationnel du verre de silice. Des méthodes de dynamique moléculaire classique sont appliquées pour modéliser le verre à l'aide d'un potentiel BKS tronqué. La validité du modèle est testée au travers de comparaisons structurales et dynamiques avec des expériences de diffusion de rayons X et de neutrons.

L'échantillon numérique est sollicité mécaniquement, et sa réponse à la déformation (compression hydrostatique, cisaillement à volume ou à pression constante dans les régimes élastiques et au-delà de la limite d'élasticité) est étudiée dans le cadre de la théorie classique de l'élasticité.

L'utilisation de la dynamique moléculaire nous a permis de nous orienter vers une approche microscopique via l'étude du déplacement non-affine, qui semble expliquer des comportements macroscopiques encore peu décrits dans la littérature. En particulier, l'origine de l'anomalie du module de compressibilité dans la silice a pu être reliée à un comportement micro-plastique, et la courbe de charge (limite du domaine élastique) a été obtenue.

En complément aux chargements mécaniques, des études expérimentales de spectroscopie Raman sous cellule enclume diamant ont été réalisées et comparées aux spectres Raman modélisés à partir de configurations de silice chargées mécaniquement. Enfin, nous avons pu discuter de la validité de la description théorique ainsi que de ses limites.

TITRE en anglais

Vibrational modes and mechanical behaviour of silica glasses: A numerical study and Raman spectroscopy

RESUME en anglais

This thesis discusses the mechanical and vibrational behaviour of silica glasses. Here, classical molecular dynamics methods are used to model a glass using a smoothed and truncated BKS potential. The model is validated through structural and dynamical comparisons with X-rays and neutron scattering experiments.

The numerical sample is mechanically loaded, and the response to a strain (hydrostatic compression, shear at constant volume or pressure in the elastic domain and beyond) is studied in the frame of the classical theory of elasticity.

The use of classical molecular dynamics gave us a microscopic approach via the non-affine displacement study, to explain some macroscopic behaviour, which is not yet developed much in the literature. In particular, we illustrated the origin of the Bulk modulus anomaly of silica glasses because of its micro-plastic behaviour. We also obtained the yield surface (boundary between elastic and plastic behaviour) of silica glasses.

Moreover, Raman spectroscopy is performed under diamond anvil cell, and the results were compared with the Raman spectra of numerically loaded glasses. At last, we discussed the validity of the theoretical description and the limitations.

DISCIPLINE

Physique – Matière Condensée

MOTS-CLES

Verres de Silice, Mécanique, vibration, Spectre Raman, Dynamique moléculaire.
Silica Glasses, Mechanics, vibration, Raman spectroscopy, Molecular dynamics.

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire de la matière condensée et nanostructures
Université Lyon 1 Claude Bernard Lyon 1 et CNRS
Domaine scientifique de la Doua
43, bld du 11 novembre 1918
F 69622 Villeurbanne, France