



HAL
open science

Ions et gaz dans les verres de silice : étude dynamique et approches topologiques

Oscar Laurent

► **To cite this version:**

Oscar Laurent. Ions et gaz dans les verres de silice : étude dynamique et approches topologiques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066243 . tel-01439082

HAL Id: tel-01439082

<https://theses.hal.science/tel-01439082>

Submitted on 18 Jan 2017

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.

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « Physique en Île-de-France »

réalisée

au Laboratoire de Physique Théorique
de la Matière Condensée - LPTMC

présentée par

Oscar LAURENT

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Ions et gaz dans les verres de silice: étude
dynamique et approches topologiques**

soutenue le 12 juillet 2016

devant le jury composé de :

M.	Frédéric AFFOUARD	Rapporteur - Lille I
M.	Benoît RUFFLÉ	Rapporteur - Montpellier II
M.	Marco SAITTA	Examineur - Paris VI
M.	Patrick SIMON	Examineur - Orléans
M.	Jean-Marc FLESSELLES	Examineur - Saint-Gobain
M.	Matthieu MICOULAUT	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction	1
1 Du verre	3
1.1 Du verre	3
1.1.1 Qu'est-ce que le verre?	3
1.1.2 Distinction expérimentale	6
1.1.3 Du cristal à l'amorphe	7
1.2 À la transition vitreuse	10
1.2.1 Comportements des liquides visqueux	12
1.2.2 Liquides "fragiles"	13
1.3 Modèles et théories	16
1.3.1 Modèle empirique de Vogel, Fulcher et Tammann	16
1.3.2 Théorie de la relaxation d'Adam-Gibbs	17
1.3.3 Modèle MYEGA	19
1.3.4 Divergences et vieillissement	22
1.4 Contraintes et réseaux	26
1.5 Thermodynamique et rigidité	32
1.5.1 Paysage énergétique	34
1.5.2 Contraintes en température	35
1.5.3 Dépendance en température	39

1.6	Effets de compositions	40
1.6.1	Structure de la silice	40
1.6.2	Modificateurs	42
1.6.3	Gaz nobles	44
2	Methodologie	47
2.1	Dynamique Moléculaire	47
2.1.1	Mouvements	48
2.1.2	Interactions	53
2.1.3	Simulations d'ensembles	55
2.2	Structures	57
2.2.1	Corrélations de paires	58
2.2.2	Décomposition en voisins	62
2.2.3	Ménage à trois	65
2.3	Analyses dynamiques	67
2.3.1	Analyse de Van Hove	67
2.3.2	Diffusion	69
3	Ternaire	71
3.1	Précis des modélisations	72
3.2	Structure	76
3.3	Contraintes	85
3.3.1	En duo	86
3.3.2	En trio	88
3.3.3	Ensemble des contraintes	90
3.4	Discussion	92
3.4.1	Examen des "modes mous"	92
3.4.2	Comparaison avec le modèle de Kerner-Phillips	98

3.4.3	Remarques sur le verre à vitre	101
3.5	Conclusion et perspectives	102
4	Gaz nobles	105
4.1	Systèmes d'exploration	106
4.1.1	Les systèmes	106
4.1.2	L'exploration - protocole	107
4.1.3	Potentiel	109
4.2	Résultats généraux	111
4.2.1	Structure	113
4.2.2	Voisins et populations Q_n	115
4.2.3	Anneaux	117
4.2.4	Régime diffusif	121
4.2.5	Densité et fluctuations	124
4.3	Basses densités	126
4.3.1	Bulles à haute température	126
4.3.2	Déchirements du verre	130
4.3.3	Limites et explorations supplémentaires	133
4.4	Haute densité	134
4.4.1	Fluctuations de densité à haute pression	134
4.4.2	Contraintes en pression	136
5	Conclusion	143
5.1	Résumé	143
5.2	Perspectives	144

Introduction

Le verre, malgré son ubiquité dans nos vies, est un matériau complexe dont la caractérisation reste un des problèmes les plus difficiles en physique de la matière condensée. Son caractère intrinsèquement complexe rend particulièrement difficile les prédictions de ses propriétés, et c'est paradoxalement avec un outil simple que nous allons ici l'approcher.

La théorie de la rigidité, qui assimile le verre à un réseau ou treillis pour faire l'analogie avec la théorie élastique de Maxwell, n'était initialement dédiée qu'aux réseaux intégralement connectés, et de nombreux travaux ont progressivement permis son application aux réseaux moléculaires plus complexes comme on peut en trouver dans les verres d'oxydes ou parmi les protéines.

C'est au cours de ces travaux que la dynamique moléculaire s'est avérée être un outil de choix pour explorer et établir les fondements des contraintes dans un système, quelles que soient les conditions thermodynamiques auxquelles il est soumis. C'est donc dans l'optique d'étendre cette analyse à des systèmes d'oxyde que s'inscrit ce travail.

Dans le premier chapitre, nous allons présenter un état des connaissances sur l'état vitreux, ses différences avec l'état liquide et les conditions permettant d'obtenir un verre. Nous continuerons avec quelques propriétés importantes des verres, ainsi que la richesse des comportements inhérente à leur diversité, puis aborderons différents modèles concernant les liquides visqueux permettant d'ap-

porter des lignes directrices d'explications des différents comportements observés. Nous développerons ensuite la théorie de la rigidité ainsi que ses fondements thermodynamiques, pour finir par des généralités sur les silicates et les systèmes que nous étudierons par la suite.

Le second chapitre concernera toutes les méthodes que nous utiliserons, des trajectoires obtenues par dynamique moléculaire à leurs analyses structurales et dynamiques.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de verres de silicate sodocalciques, avec une discussion de la structure, puis un établissement de l'ensemble des contraintes pour les systèmes étudiés. Nous finirons en discutant les modes de vibrations à basses fréquences et la comparaison avec un autre modèle d'établissement des contraintes.

La dernière partie analysera le comportement en température et pression de la silice en présence de gaz nobles. Nous extrairons des grandeurs statiques et dynamiques permettant de caractériser les comportements de la silice et des gaz nobles lors de changements de densité isothermes, pour en extraire des tendances pertinentes. Nous examinerons ensuite les comportements obtenus à basse densité pour obtenir un éclairage sur la formation d'inhomogénéités dans la silice, puis concentrerons notre attention sur les hautes densités. Nous y verrons l'apparition d'une démixion de certains gaz, puis établirons les contraintes en pression en reliant les comportements observés à d'autres anomalies discutées précédemment.

Chapitre 1

Du verre

"Il y a peu d'objets plus admirables que les délicates enveloppes siliceuses des diatomées. N'ont-elles donc été créées que pour que l'Homme puisse les admirer ?"

Charles Darwin

L'origine des espèces (1859)

1.1 Du verre

1.1.1 Qu'est-ce que le verre ?

Le verre est un matériau dont nous avons tous l'expérience sous différentes formes, que ce soit celui qui nous aide à mieux voir ou celui dont les architectes raffolent. Mais en premier lieu, le verre est un amorphe, il n'a donc pas de structure définie périodique comme celle d'un cristal, tout en restant homogène (voir figure 1.1). À l'échelle atomique, cette absence de structure peut être vue comme une sorte de réseau dont les briques élémentaires n'ont pas de règles d'agencement dans l'espace.

Cette appartenance des verres aux solides non-cristallins rend leur étude très

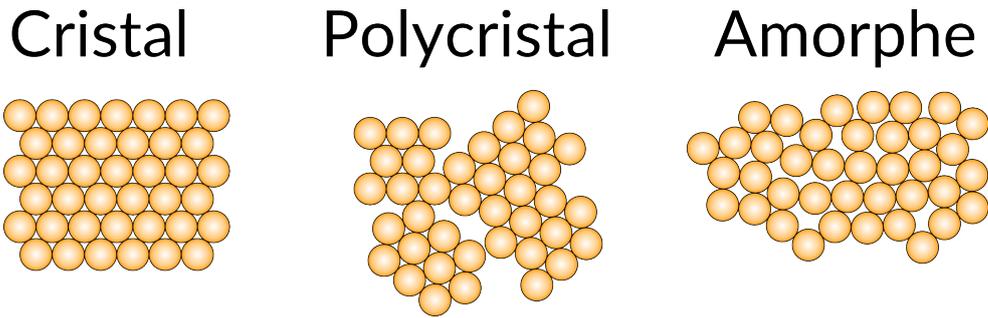


Fig. 1.1 Illustration des différences d'organisation entre les états cristallin, polycristallin et amorphe. Le cristal s'organise suivant une maille élémentaire répétée à l'infini, le polycristal lui est similaire mais avec de multiples dislocations et désinclinaisons (appelées généralement zones de joint) séparant les régions cristallines (ou grains). Si plusieurs configurations cristallines sont énergétiquement possibles, les défauts peuvent séparer plusieurs configurations distinctes. Enfin, l'amorphe ne présente aucune des structures caractéristiques d'un cristal ou d'un polycristal.

complexe, c'est une catégorie qui recouvre d'ailleurs un vaste ensemble de matériaux aux usages très variés, que ce soit pour leur propriétés optiques, thermiques ou mécaniques.

Il existe d'autres manières d'interpréter cette définition d'un amorphe. En considérant que les échelles moyenne et grande ne présentent pas d'organisation périodique dans leur structure, on remarque que cette propriété est aussi la caractéristique principale des liquides. Puisqu'un verre est constitué à partir d'un liquide refroidi, de cette similitude est née une légende tenace, selon laquelle les vitraux couleraient de manière mesurable tels des liquides mais sur des périodes séculaires. Les plus anciens spécimens de ces vitres colorées sont en effet visiblement plus épais à leur base qu'à leur sommet [1]. Il se trouve que le procédé même de fabrication des plus anciens verres d'église¹ crée un verre d'épaisseur inégale. L'orientation du vitrail dont un côté est plus épais n'a alors été qu'une

1. Ce procédé, dit soufflage en couronne, consiste à souffler une bulle de verre, l'aplatir et ensuite l'élargir par force centrifuge en un grand disque.

question de bon sens au moment de sa mise en place.

Ce genre de mythes a eu pour effet de populariser cette vision du verre comme étant un liquide refroidi trop vite. Pour corriger cette idée populaire, il faudrait y ajouter qu'un verre n'a aussi pas eu le temps de cristalliser au cours de sa formation et est issu d'une transition vitreuse. Les preuves abondent d'ailleurs dans les deux sens : il est possible de faire cristalliser de la silice liquide en abaissant sa température très lentement (à une vitesse de refroidissement inférieure à $5.10^{-4} K.s^{-1}$ [2]), ou inversement de faire un verre en refroidissant un métal extrêmement vite (autour de $10^6 K.s^{-1}$ [3]).

Un amorphe peut encore être appréhendé en observant la structure, où seules les très courtes distances présentent la même organisation que les cristaux. On pourrait alors imaginer qu'il y a plusieurs organisations possibles concurrentes qui ne peuvent s'harmoniser.

En effet, afin de former un cristal il faut que les atomes commencent par se regrouper en une configuration qui est énergétiquement favorable et qui correspond à la maille d'un cristal. À partir de plusieurs de ces éléments (appelés germes ou nuclei), le cristal se forme par nucléation c'est-à-dire que la croissance du cristal se fait par agglomération à l'interface entre les phases liquide et cristalline. Pour que la nucléation puisse se faire, il faut que l'énergie du germe cristallin soit plus faible que celles des autres configurations auxquelles le liquide a accès, mais aussi que l'énergie thermique ne soit pas suffisante pour casser la configuration cristalline en formation.

Plusieurs cas de figure se présentent alors : si le germe est la seule configuration de basse énergie accessible alors le cristal se constituera uniformément. En revanche si plusieurs configurations (ou orientations) sont possibles à des énergies similaires, de multiples nucléations auront lieu dans différents endroits du liquide, menant à un matériau polycristallin. Une troisième possibilité, récem-

ment explorée [4] et qui apporte un éclairage nouveau sur l'origine des verres, montre que l'oxyde de bore (de formule B_2O_3), un matériau connu pour former très facilement un verre, présente de nombreuses configurations cristallines énergétiquement plus favorables que la phase cristalline connue, mais à la densité du liquide. L'ensemble de ces configurations favorables simultanées, dont aucune ne peut prendre le pas sur une autre, crée ainsi un polymorphisme tellement varié que la structure ne peut s'organiser à grande échelle, ce qui facilite la vitrification.

Dans la plupart des cas cependant, en l'absence de ce type de polymorphisme caché, c'est bel et bien une trempe plus rapide que le processus de cristallisation (voir plus loin) qui va permettre de passer d'un liquide à un verre.

1.1.2 Distinction expérimentale

Expérimentalement, un amorphe tout comme un liquide, est très clairement identifiable par rapport à un cristal par le manque de signatures caractérisant une organisation périodique microscopique. Ces signatures sont le plus souvent obtenues par des mesures de diffraction.

Lorsque la longueur d'onde d'une excitation (rayons X, neutrons) est proche d'une taille caractéristique du réseau (soit de l'ordre de quelques Angströms), chaque paire d'atomes se comporte comme un centre de diffusion en absorbant puis réémettant cette excitation. Si la répartition de ces centres est périodique, alors les ondes diffractées interféreront de manière constructive ou destructive suivant l'angle d'observation, conduisant à la formation de pics de Bragg comme on peut les voir sur la figure 1.2. Même un quasi-cristal, dont l'organisation n'est pas périodique à grande échelle (à cause d'une symétrie de rotation, par exemple d'ordre 5, ne permettant pas de paver le plan ou l'espace de manière régulière), présente des pics prononcés, mais avec un motif de diffraction non

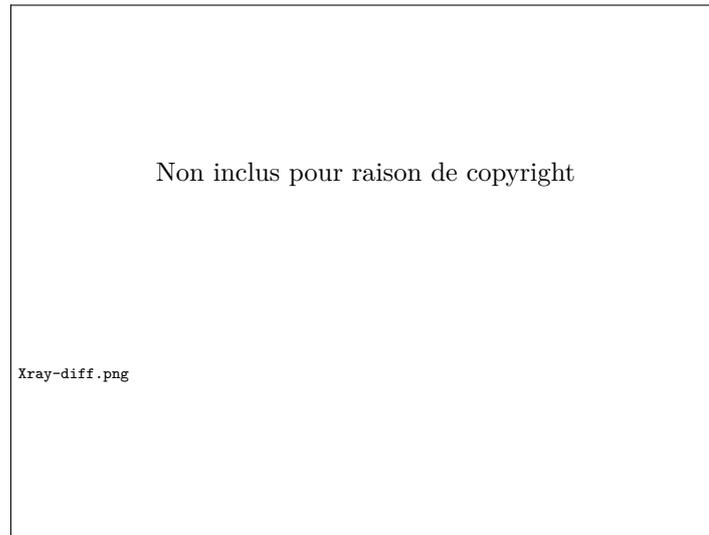


Fig. 1.2 Intensité du signal reçu lors de la diffraction de rayons X de $BaZrO_3$ sous forme cristalline (courbe b) et amorphe (courbe a). Le cristal présente des pics caractéristiques qui disparaissent complètement lorsque le matériau est dans son état amorphe. Figure tirée de [6].

périodique, ce qui a d'ailleurs été la première évidence expérimentale de leur existence conduisant à leur découverte en 1984 [5].

L'absence de structure périodique d'un amorphe empêche les interférences purement constructives ou destructives et conduit à des maxima d'intensité diffus dans le spectre de diffraction, maxima qui seraient distincts et identifiables pour un cristal de même composition (figure 1.2). Comme les maxima d'intensité du spectre associé à un cristal sont reliés à des symétries de l'organisation du réseau, c'est donc, réciproquement, que l'on conclut que l'absence de maxima aussi localisés pour un amorphe indique une absence de périodicité dans la structure.

1.1.3 Du cristal à l'amorphe

Comme les minerais nécessaires à la fabrication d'un verre se présentent le plus souvent sous forme cristalline (comme le quartz ou le borax), plusieurs températures typiques sont importantes durant le processus de fabrication d'un

verre. La première température est celle associée à la fusion du cristal, T_f (ou T_m), c'est-à-dire la température au-delà de laquelle le cristal passe à l'état liquide. Ce changement marque une transition de phase du premier ordre et est donc accompagné d'une chaleur latente, définie comme la quantité d'énergie que le système peut absorber sans changer de température. Cette chaleur latente a des implications sur plusieurs grandeurs physiques dépendant de la variation d'énergie ou du volume du système, comme schématisé sur la figure 1.3 : la chaleur spécifique du système ou encore le coefficient de dilatation thermique présentent une discontinuité à cette température.

La deuxième température importante est celle caractéristique de la transition vitreuse, T_g , transition sans laquelle un amorphe ne peut être appelé un verre. Ce n'est pas une transition de phase à proprement parler, mais plutôt un ralentissement généralisé des processus de relaxation au sein du liquide surfondu. Ce ralentissement se manifeste lorsque les temps nécessaires à l'évolution du système vers l'équilibre se mettent à devenir du même ordre de grandeur que le temps de l'expérience. La transition vitreuse n'a cependant pas de définition thermodynamique aussi précise que la fusion car aucune grandeur ne présente de discontinuité, il faudrait plutôt parler de transformation vitreuse, et l'on définit même T_g par rapport à une valeur de la viscosité du système, c'est à dire lorsque celle-ci atteint $\eta_g = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10^{13} \text{ Poise}$.

Il est entendu que la température de transition vitreuse $T_g < T_f$ puisque le verre se forme à partir d'un liquide surfondu, donc cette température est inférieure à celle de la fusion. Notons aussi que l'énergie et l'entropie (donc la chaleur spécifique) d'un système amorphe sont plus élevées que celles du même système dans un état cristallin à température équivalente. Ceci est facile à concevoir, puisque l'énergie absorbée pendant la fusion du cristal (due à la chaleur latente de transition non nulle) n'a pas été entièrement dissipée lors de la descente en



Fig. 1.3 Comportement schématique en température de plusieurs grandeurs thermodynamiques (d'après [7]). T_m est la température de fusion du cristal, T_{ga} et T_{gb} les températures de transition vitreuses pour deux vitesses de trempe différentes.

température du liquide surfondu (voir figure 1.3). Cependant, cette différence entre les grandeurs thermodynamiques du cristal et de l'amorphe à même température, pour $T < T_f$, mène à un paradoxe fameux, connu dans la littérature sous le nom de "paradoxe de Kauzmann" [8]. En constatant que la différence d'entropie ΔS entre l'amorphe et le cristal décroît lorsque la température décroît, on peut l'extrapoler aux basses températures dans l'hypothèse d'une relaxation maximale. On obtient alors la prédiction d'une température T_K en-deçà de laquelle ΔS peut théoriquement devenir négatif, c'est-à-dire que l'entropie d'un amorphe serait inférieure à celle d'un cristal. Si cette prédiction se trouve vérifiée, cela signifie qu'un amorphe peut se trouver dans un état plus ordonné qu'un cristal, conclusion paradoxale car contraire à ce que l'on pourrait attendre intuitivement en observant la figure 1.1. De nombreuses études se concentrant sur ce paradoxe existent [9], mais en considérant que celui-ci est basé sur une extrapolation de l'état d'un amorphe vers les régimes de relaxation infiniment grande et sans avoir accès à des données expérimentales pour ce régime, il est, à ce stade, difficile de trancher sur l'existence de cette température T_K .

De plus, aucune expérience n'a pu jusqu'à présent prouver une divergence de la viscosité à température finie (ce qui est une conséquence directe du para-

doxe de Kauzmann pour certains modèles de viscosité) à cause de l'augmentation dramatique du temps de relaxation lorsque la température décroît. Si une telle divergence était mesurée, elle indiquerait en revanche l'existence d'une transition de phase, que certaines théories [10, 11, 12] prédisent pour résoudre le paradoxe de Kauzmann. Cependant, l'absence de soutien expérimental à cette divergence n'est pourtant pas une preuve de son absence, l'existence d'une quelconque transition de phase ne peut donc pas être affirmée ou infirmée en l'état actuel de nos connaissances, même si elle continue de susciter le débat.

1.2 À la transition vitreuse

Lors d'une trempe, tous les liquides ne forment pas systématiquement un verre, et ceux qui le peuvent le font avec plus ou moins de facilité. Cette capacité qu'ont certains liquides à vitrifier dans des conditions moins contraignantes que d'autres est intimement liée aux mécanismes favorisant ou inhibant la cristallisation. Les meilleurs formateurs de verre connus sont l'oxyde de bore, déjà mentionné précédemment, et la silice. Tous deux vitrifient dans des conditions facilement accessibles expérimentalement, c'est-à-dire que la vitesse de trempe minimale pour que le mélange ne cristallise pas (de l'ordre de 10^{-4} K/s, [13]) est inférieure aux vitesses de refroidissement expérimentales usuelles.

À l'opposé, certains matériaux ne vitrifient que dans des conditions extrêmes. Par exemple, les verres métalliques ne peuvent être formés que dans des alliages de compositions précises et avec des épaisseurs limitées (actuellement de l'ordre du centimètre²) par les plus grandes vitesses de trempe accessibles [14].

2. Une épaisseur faible est expérimentalement plus facile à refroidir rapidement car la quantité de chaleur à dissiper est directement proportionnelle à son épaisseur. Plus celle-ci est petite, plus la variation de température peut être grande.

La diversité des systèmes pouvant vitrifier nous indique que plusieurs temps de relaxation sont en jeu, chacun caractéristique du comportement à une échelle, et que les temps les plus longs dépendent plus ou moins faiblement des temps les plus courts. En effet, le temps de relaxation des structures atomiques est lié à la nature des interactions chimiques, alors que les temps des relaxations enthalpique et structurale sont liés aux transitions entre différentes configurations d'ensembles d'atomes.

Le plus court temps de relaxation est celui des liaisons inter-atomiques, il est typiquement de l'ordre de 10^{-14} s et dépend fortement des interactions en jeu comme nous le verrons au chapitre sur la dynamique moléculaire. Une liaison entre deux atomes peut être appréhendée intuitivement en la modélisant par un ressort ayant une certaine raideur : plus la raideur est grande et plus le temps caractéristique associé est petit. En revanche lorsque l'on considère la relaxation d'un ensemble d'atomes, plus les liaisons y sont nombreuses et variées plus le temps de la relaxation associée sera long. Par exemple, les métaux ont une grande propension à s'assembler suivant des mailles simples (*cfc*), ce qui induit une relaxation à grande échelle plus rapide que pour la silice, laquelle s'arrange en tétraèdres dont l'organisation spatiale n'a pas de préférence énergétique claire.

Ces relaxations de groupements d'atomes sont d'ailleurs directement reliées aux propriétés thermodynamiques car ce sont celles donnant lieu à des variations d'énergie mesurables comme l'indique par exemple la théorie d'Adam-Gibbs que nous discuterons plus loin. Parmi les relaxations accessibles expérimentalement et présentant un intérêt particulier dans nos études par simulation, on peut citer la relaxation du système par diffusion (la seconde loi de Fick nous donne ainsi un temps caractéristique τ nécessaire pour l'étude d'un phénomène de diffusion (D) qui dépend de la longueur d'onde λ de ce phénomène comme $\tau = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 D}$), ou encore la relaxation sous contrainte qui mène directement à la viscosité.

1.2.1 Comportements des liquides visqueux

Puisque la transition vitreuse est définie par rapport à une valeur de viscosité, il est évident que le temps de relaxation qui y est associé est crucial dans la définition d'un verre. L'étude des phénomènes visco-élastiques relie la viscosité et le temps de relaxation associé via $\eta = G_\infty \tau$, où G_∞ est le module de cisaillement à l'équilibre³. Ce module dépend du matériau étudié, mais son ordre de grandeur est typiquement de $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa ce qui signifie qu'à la transition vitreuse où la viscosité atteint 10^{13} Poise, le temps de relaxation visqueuse est de l'ordre de 100 à 1000 secondes.

Pour visualiser la variation en température de la relaxation, on utilise traditionnellement un diagramme dit d'Arrhenius où le logarithme de la viscosité est représenté en fonction de $1/T$, l'inverse de la température (figure 1.4). Ce diagramme permet de mettre immédiatement en évidence les comportements s'écartant de la loi d'Arrhénius :

$$\eta = \eta_\infty e^{E_a/k_B T} \quad (1.2.1)$$

où E_a est une énergie d'activation. Celle-ci indique l'énergie nécessaire pour que certains processus de transport soient thermiquement activés. Dans un diagramme d'Arrhenius, un comportement linéaire suppose que l'énergie d'activation est la même quelle que soit la température, et seuls quelques rares systèmes semblent suivre cette loi (SiO_2 ou GeO_2 sur la figure 1.4, mais également GeSe_4 [15]). Nous verrons plus loin différents modèles et théories développés pour décrire la diversité des comportements observés.

3. Ce module de cisaillement est extrait du module de relaxation, obtenu en mesurant la réponse d'un matériau soumis à une déformation constante. Lorsque cette réponse ne varie plus, le rapport de son amplitude à la déformation imposée donne le module de cisaillement G_∞ .

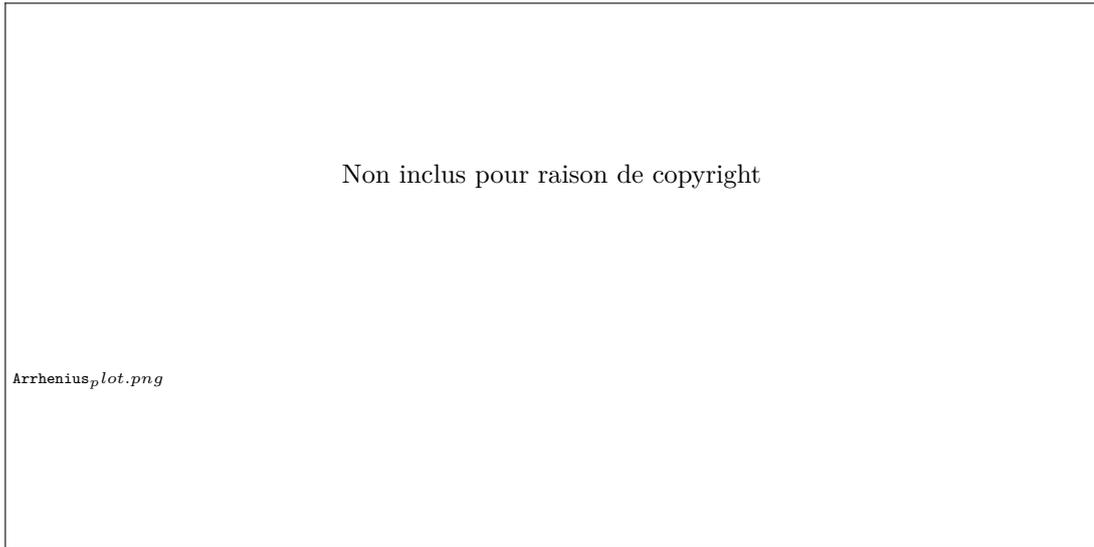


Fig. 1.4 Viscosités de différents systèmes représentées sur un diagramme d'Arrhenius. Figure d'après [16].

Pour mieux pouvoir comparer différents systèmes de manière synthétique, on peut encore tracer les viscosités en fonction de T_g/T (ce diagramme est appelé diagramme d'Angell, figure 1.5), ce qui est possible puisque T_g est déterminée à viscosité constante (10^{12} Pa.s), afin que toutes les courbes passent par un même point en $T = T_g$.

1.2.2 Liquides "fragiles"

Comme on peut le voir sur la figure 1.5, chaque liquide surfondu (pour $T > T_g$) a un comportement différent, qui peut être de type Arrhénius (equation 1.2.1) ou s'en éloigner. Les liquides présentant une énergie d'activation E_a constante et donc un comportement s'approchant d'une droite dans le diagramme d'Angell sont dits "forts", alors que ceux présentant une courbure importante dans le diagramme d'Angell sont dits "fragiles". Cependant, l'ensemble des courbes représentées sur la figure 1.5 ne peut pas aisément se séparer en deux popula-

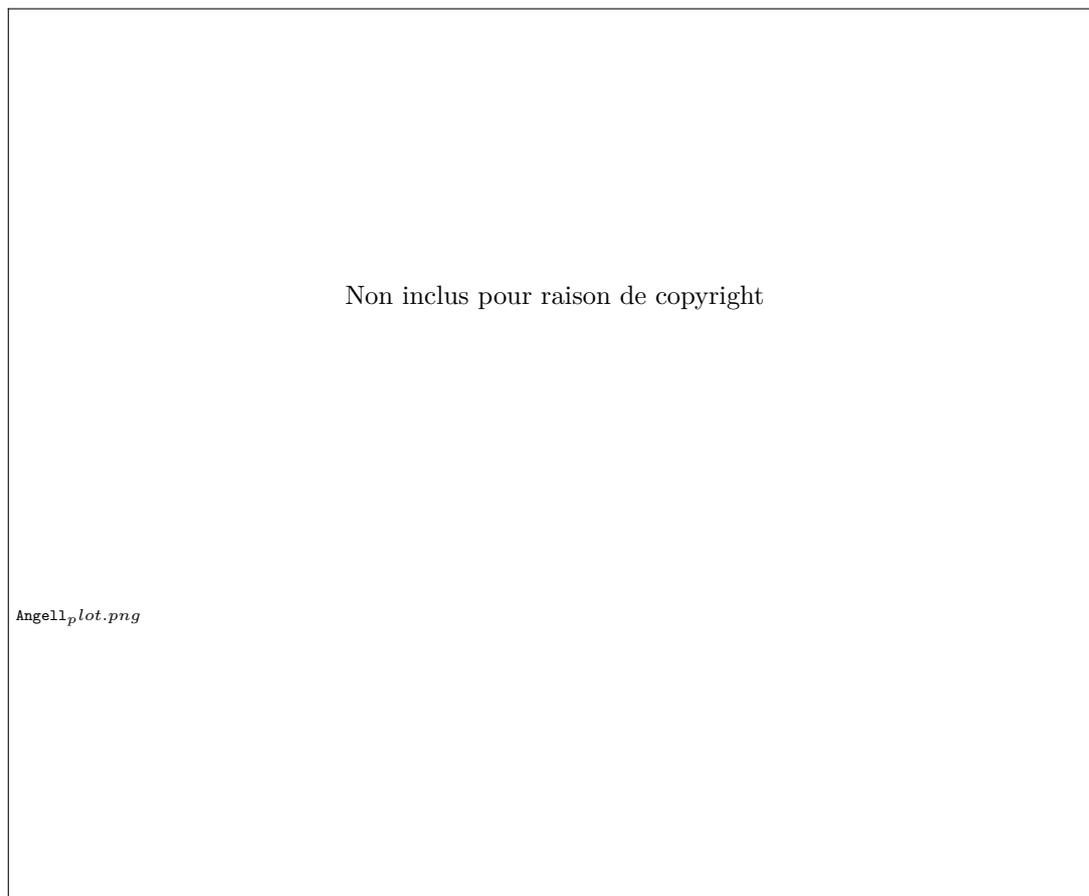


Fig. 1.5 Diagramme dit d'Angell pour différents liquides, minéraux ou organiques, représentant le logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse d'une température réduite T_g/T . On voit la différence importante entre liquides forts (de type Arrhénius, équation 1.2.1), et liquides fragiles, ces derniers présentant une courbure marquée. Dans l'insert, on peut voir que le saut de la capacité calorifique à la température de transition vitreuse est plus important pour les verres fragiles. Figure provenant de [16].

tions distinctes, une grandeur est donc nécessaire pour caractériser de manière plus avancée le comportement de la viscosité (ou du temps de relaxation) à l'approche de la transition vitreuse.

On définit pour cette raison la fragilité [16] d'un liquide surfondu comme :

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (1.2.2)$$

soit la pente du logarithme de la viscosité mesurée à la température de transition vitreuse. Une observation de la figure 1.5 nous indique immédiatement que les liquides présentant une courbure importante de la viscosité à l'approche de T_g auront une grande fragilité, tandis que les verres forts auront une faible pente à $T = T_g$ et donc une fragilité faible. Parmi les liquides les plus forts, ayant donc la plus faible fragilité, on peut citer la silice ($m = 18$, [17]) ou encore un chalcogénure de composition $Ge_{22}Se_{78}$ ($m = 15$, [18]).

Bien que cette mesure ne permette pas de prédire toutes les propriétés d'un liquide surfondu (on peut ainsi voir que les viscosités de l'ortho-terphényle et du système $K^+Ca^{2-}NO_3^-$ sont différentes à haute température mais se confondent à l'approche de la transition vitreuse), elle est tout de même d'un fort intérêt expérimental car elle permet une classification simple et efficace des comportements visqueux proche de T_g . En effet, un liquide ayant une grande fragilité présentera une viscosité variant de plusieurs ordres de grandeurs sur une faible plage de température à l'approche de la transition vitreuse. La viscosité de l'ortho-terphényle change par exemple spectaculairement de 12 ordres de grandeurs avec une variation de température de 20 %, là où celle de la silice ne change que de 3 ordres de grandeurs pour une même variation.

1.3 Modèles et théories

L'ensemble des caractéristiques si particulières des liquides surfondus induit plusieurs questions d'intérêt théorique et expérimental. Nous en avons vu plusieurs précédemment, avec la divergence du temps de relaxation et le paradoxe de Kauzmann. Celle qui nous intéresse à présent concerne la possibilité ou non de construire un modèle unique permettant de décrire les comportements de tous les liquides surfondus. En effet, de nombreux modèles et lois empiriques permettent de reproduire avec plus ou moins de précision les comportements avec la température de la viscosité et autres grandeurs mesurables au cours de la transition vitreuse.

Nous allons commencer par décrire brièvement le modèle de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), le plus célèbre historiquement et également abondamment utilisé dans la littérature, donnant une description du comportement des liquides surfondus. Puis, après un passage par la théorie d'Adam-Gibbs, nous détaillerons le récent modèle de Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA).

1.3.1 Modèle empirique de Vogel, Fulcher et Tammann

Le modèle dit "VFT" fut élaborée de manière indépendante par chacun de ses trois auteurs [19, 20, 21]. Bien qu'empirique, c'est-à-dire établi sans fondements théoriques, il reproduit très bien les résultats expérimentaux sur de larges gammes de températures (il fut repris plus tard dans l'étude des polymères présentant une phase vitreuse [22]).

La viscosité (ou d'autres grandeurs physiques dépendant aussi de la relaxation) s'y écrit comme :

$$\log_{10}(\eta) = \log_{10} \eta_{\infty} + \frac{A}{T - T_0} \quad (1.3.1)$$

où l'on voit apparaître trois paramètres ajustables : une température caractéristique T_0 dite température de Fulcher, la viscosité extrapolée à température infinie η_∞ , et le troisième paramètre ajustable A représente une énergie d'activation par similitude avec la formule d'Arrhenius 1.2.1. Une manière alternative d'écrire cette loi est aussi :

$$\log_{10}(\eta) = \log_{10} \eta_\infty + \frac{(12 - \log_{10} \eta_\infty)^2}{m(T/T_g - 1) + (12 - \log_{10} \eta_\infty)} \quad (1.3.2)$$

où l'on a exprimé deux des paramètres en fonction de la fragilité m (equation 1.2.2) et de la température de transition vitreuse (définie par $\log_{10} \eta(T_g) = 12$). La simple modification de la loi d'Arrhenius par l'introduction d'une température caractéristique a pour conséquence de donner une divergence de la viscosité à une température finie $T_0 = T_g(1 - (12 - \log_{10} \eta_\infty)T_g/m)$. Pour cette raison, cette température-ci est parfois assimilée à la température de Kauzmann dont nous avons parlé précédemment [23, 24, 25, 26]. Cette loi présente cependant des limites sur certains systèmes comme le montre l'étude du temps de relaxation diélectrique dans le salol ainsi que dans divers liquides organiques [27, 28], et la signification de T_0 reste encore sujette à débat [29].

1.3.2 Théorie de la relaxation d'Adam-Gibbs

L'approche de la relaxation des liquides par Adam et Gibbs [30] n'est pas fondée sur des considérations expérimentales. Ces auteurs partent plutôt de l'idée que des réarrangements collectifs ont lieu au sein du liquide tout en conservant la structure locale⁴, et que seules les organisations intermédiaires (à l'échelle d'un

4. Dans la silice par exemple, la structure locale sera représentée par des tétraèdres qui ne sont quasiment pas affectés par les changements de température, les 5 atomes constitutifs restant globalement solidaires dans leur arrangement mis à part quelques changements occasionnels d'un des sommets permettant aux atomes d'être mobiles et de donner lieu à de la

ou de plusieurs tétraèdres par exemple pour la silice) peuvent évoluer et relaxer de manière simultanée.

Par analyse statistique, on trouve ensuite la probabilité moyenne de transition entre deux états proches de la structure locale, probabilité qui sera dominée par les contributions incluant le plus petit nombre d'atomes. Cette probabilité de transition étant inversement proportionnelle à l'entropie de configuration totale du système S_c , on obtient alors le temps moyen de relaxation d'une transition qui est inversement proportionnel à la probabilité que cette transition intervienne :

$$\tau(x,T) \propto \exp \left[\frac{A(x,T)}{TS_c(x,T)} \right] \quad (1.3.3)$$

où x représente la composition du système et $A(x,T)$ est interprété comme l'énergie libre d'activation caractéristique de la transition considérée. D'après la relation entre le temps de relaxation et la viscosité énoncée précédemment, celle-ci s'écrit alors :

$$\eta(x,T) = \eta_\infty(x) \exp \left[\frac{A(x,T)}{TS_c(x,T)} \right] \quad (1.3.4)$$

De cette expression, il est ensuite nécessaire de connaître les propriétés du système pour en dire plus. Une situation particulièrement intéressante peut être envisagée lorsque la chaleur spécifique dépend simplement de l'inverse de la température ($C = k/T$), comme cela est observé dans certains systèmes [31]. En considérant alors la définition de l'entropie par rapport à la chaleur spécifique C :

$$\begin{aligned} S_c &= S(T) - S(T_f) = - \int_T^{T_f} \frac{C}{T} dT \\ &= \frac{k}{T} (T/T_f - 1) \end{aligned}$$

diffusion à haute température.

où l'entropie et la chaleur spécifique dépendent de l'état (respectivement liquide ou cristallin) du système, et T_f est la température de fusion du cristal, on constate que si la probabilité de transition d'un état à l'autre ne dépend pas de la température alors pour un tel système le temps de relaxation se comportera lui comme :

$$\tau(T) \propto \exp \left[\frac{\tilde{B}}{T - T_0} \right] \quad (1.3.5)$$

Un comportement conforme au modèle VFT est ainsi retrouvé dans ce cas particulier.

Il existe de nombreuses revues des critiques que l'on peut formuler contre cette théorie, incluant l'exposé original d'Adam et Gibbs où les auteurs ont posé avec précaution les hypothèses faites dans leurs travaux [30, 32, 33, 34].

D'autres approches théoriques au comportement du ralentissement cinétique existent, comme la théorie du volume libre [35, 36] ou encore la théorie de couplage de modes [37, 38], mais nous ne les détaillerons pas ici. Contrairement à ces approches, et malgré ses limites, la théorie d'Adam et Gibbs permet le développement de l'entropie par la physique statistique, et par là d'autres grandeurs thermodynamiques sont prédictibles à partir de la théorie des contraintes comme nous le verrons par la suite.

1.3.3 Modèle MYEGA

Récemment, Mauro, Yue, Ellison, Gupta et Allan (MYEGA) [39] ont fait une nouvelle analyse utilisant la théorie d'Adam-Gibbs pour établir un modèle prétendant à une description améliorée du comportement de la viscosité en T , avec un accord aux résultats expérimentaux meilleur que celui obtenu par le modèle VFT. Pour cela, les auteurs se sont appuyés sur le résultat d'un travail de Naumis [40] que nous présenterons plus loin en détail, établissant que l'entropie

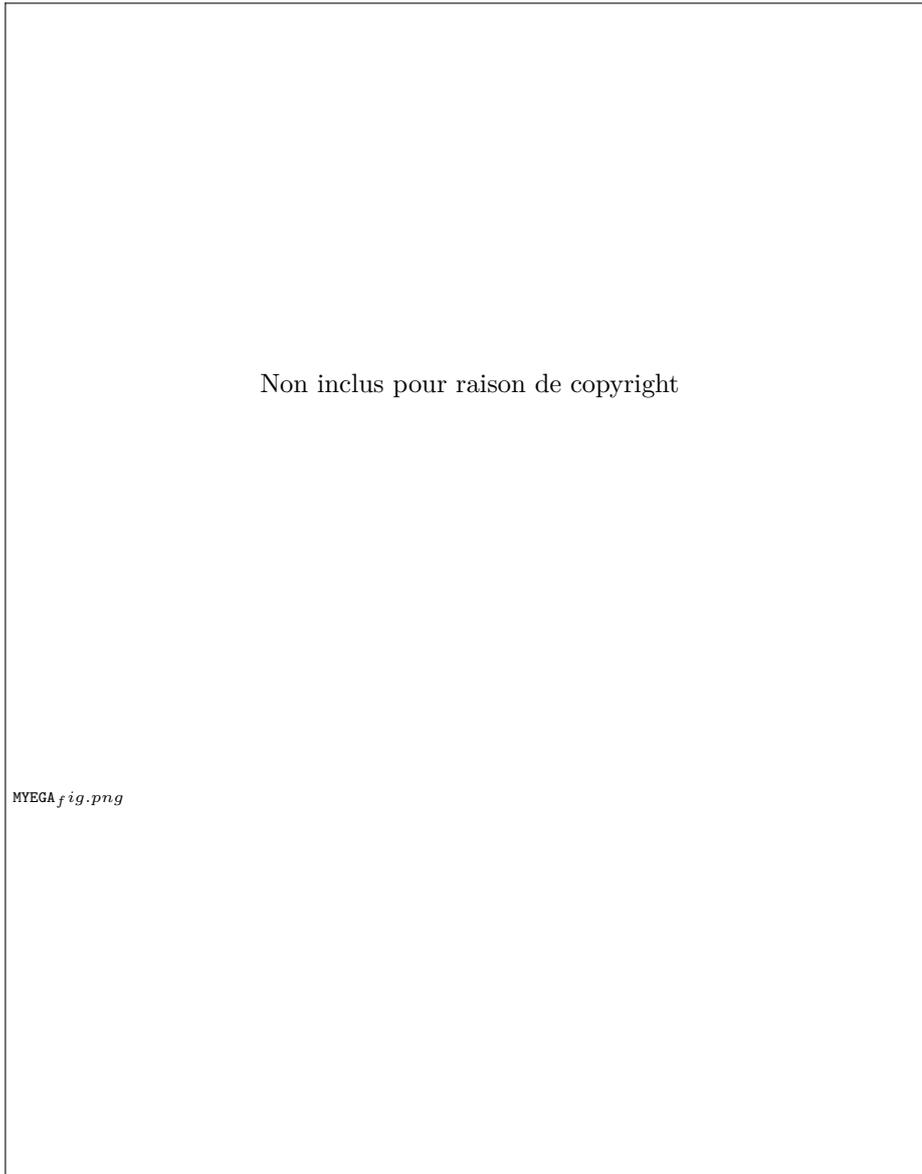


Fig. 1.6 Comparaison des modèles MYEGA, VFT et AM (voir le texte pour plus de détails). (A) Dépendance de la viscosité en une température réduite pour $m = 60$ et $\log_{10} \eta_{\infty} = -4$. (B) Forme du terme dépendant de la température pour $T > T_g$ comparé à la forme d'Adam-Gibbs (eq. 1.3.4). On constate que le modèle AM présente une entropie divergente pour les grandes températures contrairement aux deux autres modèles. (C) Comportement du même terme, cette fois pour $T < T_g$. Seul le modèle VFT montre une annulation de l'entropie de configuration à température finie. Résultats tirés de [39].

de configuration S_c du système est proportionnelle au nombre de degrés de liberté moyen par atome $f(x,T)$, où x est la composition du système.

En considérant que ce nombre vaut 0 lorsque l'ensemble des degrés de liberté est figé et 3 (nombre de degrés de liberté de translation) à très haute température en raison de l'agitation thermique ayant permis le relâchement de toutes les interactions, on peut écrire $f(x,T)$ sous la forme d'une exponentielle avec une énergie d'activation $H(x)$ dépendant de la composition

$$f(x,T) = 3 \exp\left(-\frac{H(x)}{k_B T}\right) \quad (1.3.6)$$

où $H(x)$ représente la différence d'énergie entre les états de contraintes intact et brisé.

Utilisant l'équation d'Adam-Gibbs (eq. 1.3.4) et le résultat de Naumis, cela conduit à un modèle à trois paramètres de la viscosité de la forme :

$$\log_{10} \eta(T,x) = \log_{10} \eta_\infty(T,x) + \frac{A(x)}{T} \exp\left(\frac{B(x)}{T}\right) \quad (1.3.7)$$

Comme montré plus haut dans le cas du modèle VFT, tout modèle à trois paramètres peut être caractérisé par trois autres paramètres (m, η_∞, T_g) , qui sont mesurables expérimentalement, ce sont la fragilité, la température de transition vitreuse, et la viscosité extrapolée à température infinie :

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_\infty + (12 - \log_{10} \eta_\infty) \frac{T_g}{T} \exp\left[\left(\frac{T_g}{T} - 1\right) \left(\frac{m}{12 - \log_{10} \eta_\infty} - 1\right)\right]$$

Le modèle MYEGA ne fait pas exception, et il s'avère même que comparé à deux des modèles à trois paramètres les plus précis pour décrire les données expérimentales de multiples systèmes [41, 42, 43], il est encore le plus précis. Les deux modèles auxquels il est confronté sont celui de Vogel-Fulcher-Tamman

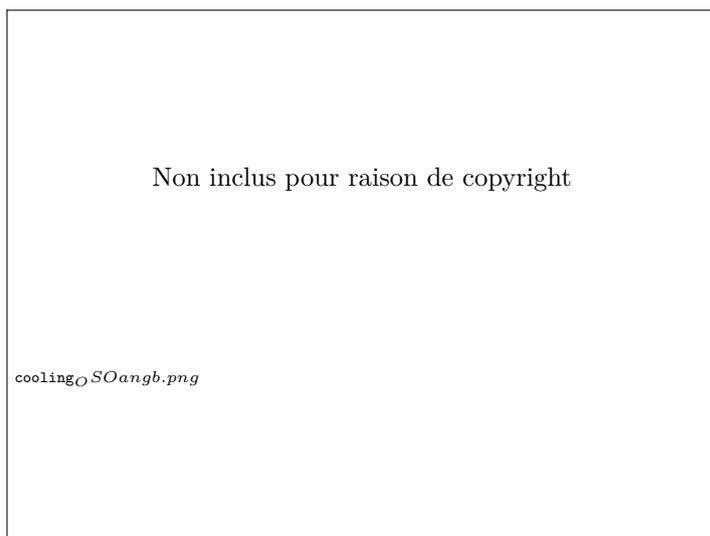


Fig. 1.7 La distribution de l'angle du tétraèdre dans la silice à température ambiante dépend de la trempe effectuée. Résultats tirés de [45].

et celui d'Avramov-Milchev (AM) [44] (figure 1.6). Dans ce dernier, la viscosité dépend de la température avec un exposant négatif et sans divergence à une température finie. Nous ne détaillerons pas plus ce modèle.

Contrairement au modèle VFT et comme on peut le constater sur l'équation 1.3.7, le modèle MYEGA ne prédit pas de divergence de la viscosité à température finie, et en contraste avec le modèle AM l'entropie de configuration n'y diverge pas à température infinie (voir figure 1.6).

1.3.4 Divergences et vieillissement

Comme on peut le voir sur les quelques modèles de viscosité que nous venons de décrire (dans une revue des différents modèles existants, M. Angell [46] en a dénombré près d'une dizaine!), le temps de relaxation diverge rapidement en dessous de la température de transition vitreuse, d'autant plus rapidement que le liquide est fragile. En effet, comme on peut le remarquer sur la figure 1.5 plus la fragilité est grande et plus l'augmentation de la viscosité est forte avec la décroissance de la température.

À cause de ce temps de relaxation augmentant fortement (pour un liquide

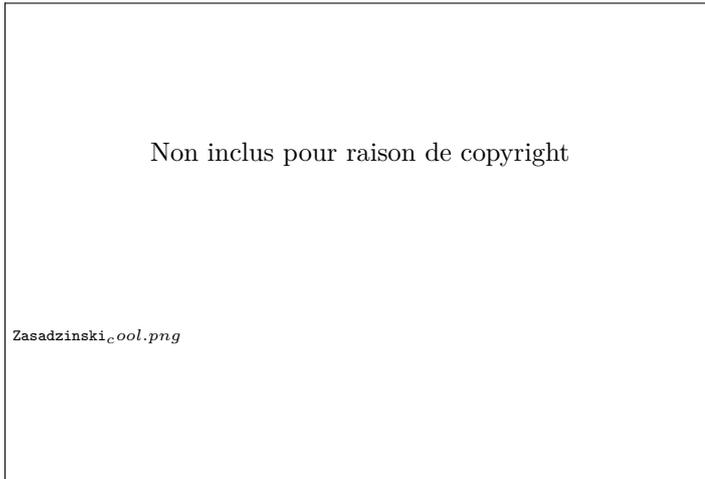


Fig. 1.8 Dépendance expérimentale de la vitesse de refroidissement à la taille caractéristique du système. La droite extrapolant les données présente une pente de -0.9 ± 0.1 . Figure issue de [48].

fort, la viscosité augmente déjà exponentiellement avec la décroissance de la température), il est donc évident que l’histoire thermique du matériau influencera les propriétés structurales, thermodynamiques ou encore mécaniques dès lors que l’on atteint les basses températures, commençant autour de T_g , et donc lorsqu’un verre est formé.

On sait que les verres refroidis trop rapidement présentent des accumulations de contraintes entre le cœur et la surface dues à la faible relaxation durant la trempe qui fragilisent le matériau en le rendant plus cassant, il arrive qu’il se fracture spontanément durant le refroidissement. Un procédé communément employé pour réduire ces contraintes est le recuit [47], qui consiste à réchauffer un verre juste en dessous de la température de transition vitreuse pour ensuite le laisser relaxer vers un état de tension plus raisonnable.

Ces effets de trempes sont aussi observables à l’échelle microscopique, comme on peut le voir sur la figure 1.7, où l’effet de différentes vitesses de trempes sur l’angle tétraédrique d’une silice est comparé à partir de simulations de dynamique moléculaire. Une trempe rapide aura donc un effet sur la structure même du matériau refroidi en agissant par exemple sur l’angle \widehat{OSiO} du tétraèdre.

Cependant le flux de chaleur sortant d’un échantillon est proportionnel au

rapport surface/volume, c'est-à-dire qu'il se comporte comme l'inverse de la dimension caractéristique du système. Cette propriété a d'ailleurs été mise en évidence par M. Zasadzinski [48] (figure 1.8), qui a établi une corrélation intéressante entre vitesse de trempe et taille du système. Il ressort de son étude que plus un échantillon est petit, plus est élevée la vitesse de trempe utilisée typiquement pour refroidir un échantillon.

Les trempes obtenues par simulation, dont les chiffres ($\simeq 10^{12} K/s$) sont souvent très éloignés des vitesses de trempe expérimentales, sont en fait globalement compatibles avec les tailles des systèmes étudiés, car en extrapolant la courbe de la figure 1.8 aux systèmes de tailles nanométriques, on trouve une vitesse de trempe typique de l'ordre de $10^9 K/s$.

Puisqu'en simulation les conditions périodiques servent à éviter les effets de bords pouvant avoir des répercussions sur la structure (nous reviendrons sur les détails de simulation au prochain chapitre) ou encore à l'étude des phénomènes dynamiques, et non à celle des structures dont l'échelle est de plusieurs fois la taille de la boîte simulée, il est légitime d'estimer qu'effectivement ces ordres de vitesse de trempe sont adaptés aux simulations numériques.

Comme le temps caractéristique de relaxation évolue de manière très importante en dessous de la température de transition vitreuse, la mesure de la viscosité d'un verre est difficile. Il est possible de sonder quelques ordres de grandeur de temps avec des verres formés en laboratoire, donc dans des conditions maîtrisées, mais les échelles de temps accessibles ainsi ne dépassent pas la dizaine d'années [49, 50, 51, 52, 53]. Avec des verres plus anciens dont l'histoire thermique est méconnue on atteint quelques siècles soit un ordre de grandeur de plus, mais les temps de vieillissement très longs (de l'ordre du millénaire et plus) sont un territoire globalement inexploré.

L'étude du vieillissement d'ambres vitreuses de plusieurs millions d'années

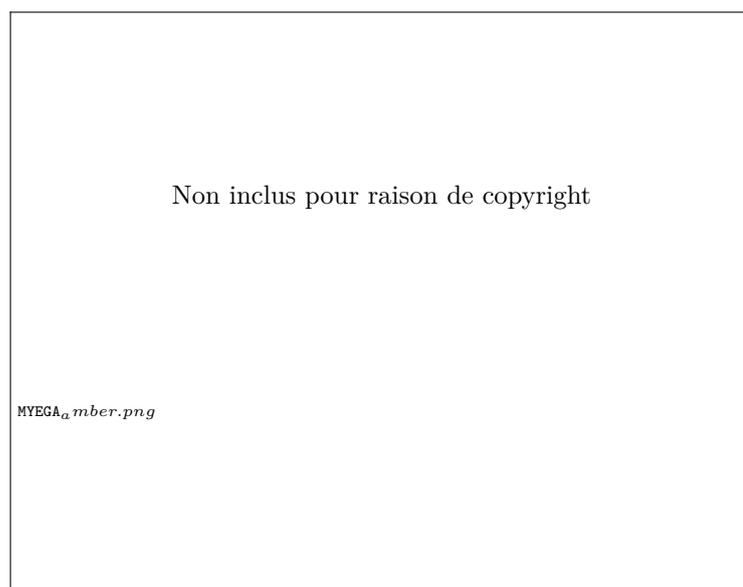


Fig. 1.9 Mesures et limites supérieures du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température d'ambres vitreuses d'âges géologiques. Tout comme le modèle VFT, le modèle MYEGA n'est pas en accord avec les mesures pour les temps de relaxation très longs (de l'ordre du million d'années). Source [55].

permet de donner quelques limites expérimentales sur les comportements de la relaxation aux temps longs. Il a en effet été montré qu'aux temps extrêmement longs (i.e. $\tau \simeq 10^{14}$ s), les mesures expérimentales du temps de relaxation sont mieux approchées par le modèle MYEGA que par le modèle VFT, malgré un désaccord toujours présent pour les temps les plus longs, comme on peut le voir sur la figure 1.9. Il est à noter cependant que l'accord du modèle MYEGA est performant à haute température, et est donc utile pour décrire les liquides surfondus loin de T_g . De plus, comme décrit dans [49], le modèle MYEGA a été conçu pour décrire la dynamique de liquides équilibrés. Pour décrire le comportement du verre, ces auteurs utilisent un tout autre modèle (le modèle PAM [54]) que nous ne détaillerons pas ici.

1.4 Contraintes et réseaux

Nous avons mentionné précédemment l'entropie de configuration S_c et le nombre de degrés de liberté f , et il se trouve que plusieurs propriétés des verres et des liquides surfondus peuvent être comprises à partir de la topologie du réseau vitreux et du bilan entre état de contraintes et degrés de liberté.

J. C. Maxwell [56] fut le premier à analyser les contraintes dans des réseaux, afin de quantifier la stabilité et la résistance des treillis mécaniques. Dans un réseau constitué de barres et de points d'intersection (ou nœuds), chaque barreau représente une contrainte de longueur, par conséquent plus le réseau est connecté moins les intersections sont mobiles. La théorie des treillis mécaniques montre que si le nombre de contraintes n_c sur une intersection quelconque est égal au nombre de degrés de liberté n_f sur ce même point alors il ne peut plus bouger. Si cette condition $n_c = n_f$ est remplie pour toutes les intersections du réseau, alors ce treillis est dit isostatique. Si au contraire $n_c > n_f$ le réseau est sur-contraint et contient, en moyenne, des barres redondantes. Enfin, si $n_c < n_f$ le réseau est sous-contraint ou flexible, et peut donc être déformé. La condition $n_c = n_f$ représente donc le critère de stabilité de Maxwell à partir duquel un treillis est considéré comme rigide ($n_c > n_f$) pour une densité homogène de barreaux.

Phillips et Thorpe ont repris ces concepts bien plus tard [57, 58, 59], en les appliquant cette fois aux réseaux moléculaires. Il fut alors nécessaire d'inclure, en plus des contraintes sur les distances, des contraintes sur les angles en raison des interactions stériques, permettant ainsi de quantifier les interactions de balancement (angulaires) entre atomes. Une molécule d'eau par exemple, comporte deux distances d_{OH} contraintes, mais aussi un angle \widehat{HOH} contraint à cause des interactions multipolaires entre les trois atomes, conséquences de l'hybridation des électrons sur la couche p de l'oxygène.

Pour un atome n'ayant que deux voisins, il n'y a bien entendu qu'un seul angle à considérer, ce qui fait que ce type de contrainte ne peut exister que pour une coordination $r \geq 2$. Les atomes ayant plus de deux voisins, eux, présentent un nombre d'angles indépendants qui va croître linéairement avec le nombre de voisins. Un angle pouvant être défini par un couple de points sur une surface à deux dimensions, deux angles suffisent donc pour fixer un point (sur une surface à deux dimensions). Chaque voisin ajoutant donc seulement deux angles indépendants (mais autant d'angles qu'il y a d'autres voisins), le décompte du nombre de contraintes angulaires ("Bond Bending", BB) autour d'un atome de coordination r suit $n_{BB} = 2r - 3$ (valable pour $r \geq 2$)⁵.

Quant au dénombrement des contraintes d'étirement ("Bond Stretching", BS), comme chacune de ces contraintes implique deux atomes, nous associerons à chaque atome une demi-contrainte radiale afin ne pas compter de contraintes redondantes. Si on devait décider à quel atome donner ou non une contrainte, le comptage serait fastidieux et de proche en proche pour ne pas compter de doublons. On utilisera donc $n_{BS} = r/2$ pour le nombre de contraintes d'étirement autour d'un atome de coordination r .

Ce comptage de contraintes s'appuie pour beaucoup sur le fait que les interactions pertinentes dans les systèmes covalents sont exclusivement de deux sortes, radiales ou angulaires. Pour des amorphes ayant des liaisons covalentes (par exemple le silicium amorphe), une telle simplification permet de reproduire correctement le facteur de structure expérimental [60]. De même, dans les verres de chalcogénures (Ge-Se et As-Se), une étude par diffraction inélastique de neutrons permet à partir de la densité d'états vibrationnels de reconnaître les contribu-

5. La surface d'une sphère étant un espace à deux dimensions, chaque angle fixé donne lieu à deux contraintes. Il est cependant nécessaire d'arrêter un point d'origine de ces angles dans l'espace, ce qui conduit à la soustraction des trois contraintes d'initialisation et permet d'obtenir la somme des contraintes angulaires par cette formule.

tions BS et BB, d'énergies respectives 16 et 32meV [61]. Il existe cependant des cas où cette manière de dénombrer les contraintes n'est pas la plus judicieuse, par exemple lorsque les liaisons ne sont plus covalentes. En effet, il devient alors utile de distinguer entre coordinnence r et contrainte mécanique effective, laquelle ne suit pas nécessairement $n_c^{BB} = 2r - 3$ ou $n_c^{BS} = r/2$. Nous verrons au chapitre 3 un exemple d'une telle application avec un système sodo-calcique, où l'ensemble des contraintes subies par chaque atome de sodium n'est pas celui directement donné par r .

Le nombre de contraintes sur un atome de coordinnence r est alors $n_c = r/2 + 2r - 3 = (5r - 6)/2$. Dans un système à trois dimensions ($n_f = 3$) où ρ_r est la fraction de particules ayant une coordinnence de r , et $\langle r \rangle = \sum_r r \rho_r$ est la coordinnence moyenne du réseau, on entreprend le calcul du nombre moyen de degrés de libertés f :

$$\langle f \rangle = \langle n_c \rangle - n_f \quad (1.4.1)$$

$$\langle f \rangle = \frac{1}{2} \sum_r \rho_r (5r - 6) - 3 \quad (1.4.2)$$

$$\langle f \rangle = \frac{5}{2} \langle r \rangle - 6 \quad (1.4.3)$$

En considérant le réseau entier, le critère d'isostaticité énoncé précédemment ($f = 0$) conduit alors à $\langle r \rangle = 2.4$. De prime abord, cette analyse de champ moyen réduisant un problème de structure à un simple dénombrement de contraintes et de connectivité pourrait paraître très élémentaire. Pourtant, les preuves expérimentales de comportements anormaux abondent dès lors qu'un système est dans une configuration où la coordinnence moyenne approche $\langle r \rangle = 2.4$. Avant de présenter les preuves expérimentales du comportement atypique d'un système lorsque sa connectivité moyenne vaut $\langle r \rangle = 2.4$, nous allons évoquer brièvement des analyses plus poussées que celle du champ moyen.

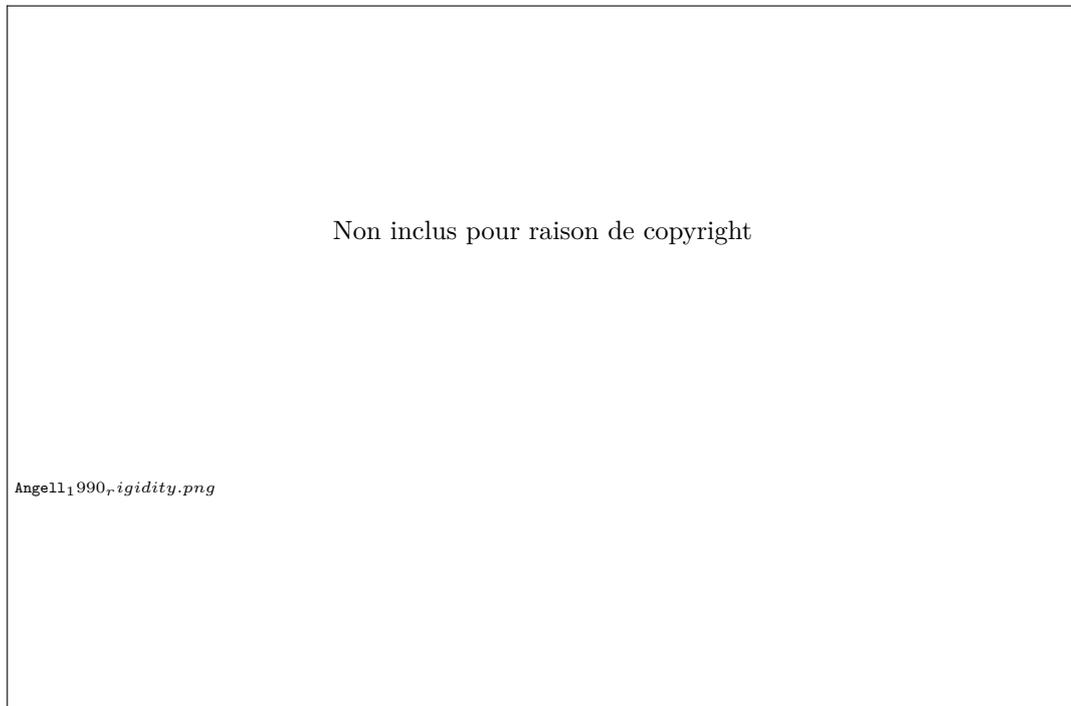


Fig. 1.10 À gauche : comparaison de la viscosité de divers systèmes pseudobinaires (ici des chalcogénures As-Ge-Se) avec celles d'un liquide fort (GeO_2) et d'un liquide fragile (K-Ca-NO_3). L'insert montre un grossissement autour de la température de transition vitreuse. On peut remarquer une pente (et donc une fragilité) plus faible pour la composition $\langle r \rangle = 2.4$. À droite : Comportements de trois grandeurs thermodynamiques avec la connectivité moyenne $\langle r \rangle$. En (a) l'énergie d'activation déterminée par la viscosité ou par des mesures d'enthalpie, en (b) le saut de capacité calorifique ΔC_p à la transition vitreuse, en (c) l'excès d'expansion thermique. De ces trois mesures, la dernière montre une absence d'anomalie là où les deux autres présentent un minimum. Figures issues de [62]

Tout comme pour une transition de phase, où l'on va au-delà du champ moyen en considérant les fluctuations dans l'espace, Thorpe [59, 63] introduit la notion de percolation de rigidité en estimant que le système se décomposera en régions dont la connectivité et l'état de rigidité sont différents (les trois états de rigidité à considérer sont : flexible, isostatique et rigide). Cette analyse a d'ailleurs reçu des appuis de simulations dans un système de silicate de sodium [64, 65, 66], où des hétérogénéités dans les états de contraintes ont été observées. Une telle analyse de percolation suscite aujourd'hui l'intérêt [67, 68], car non seulement elle permet de concevoir un écoulement visqueux comme le résultat de régions surcontraintes bloquées et évoluant peu, se mouvant à travers des régions flexibles ayant une capacité plus importante à se reconfigurer, mais elle permet en plus d'expliquer pourquoi il n'y a pas nécessairement une unique composition pour laquelle la connectivité vaut $\langle r \rangle = 2.4$, mais un ensemble continu de compositions.

Comme on peut le voir sur la figure 1.10, une grandeur expérimentale (comme plusieurs autres, nous allons le voir) présente une anomalie pour cette coordinence critique dans des systèmes de chalcogénures⁶. Depuis, Boolchand et ses collègues [75] ont observé que ces comportements anormaux existent plutôt sur une plage de composition, comme le montre la figure 1.11. Ces plages de compositions, aussi appelées "phases intermédiaires", aux propriétés atypiques ont été observées dans plusieurs systèmes [76, 75, 77, 78, 79] (voir figure 1.12), et les propriétés présentant des anomalies sont nombreuses comme on peut le voir sur la figure 1.11 (une liste non exhaustive peut être trouvée dans [80]).

Ces résultats sont encore aujourd'hui débattus, de par leur difficulté à être

6. Les verres de chalcogénures sont constitués d'éléments de la même colonne que l'oxygène soit le soufre, le sélénium ou le tellure. Contrairement à l'oxygène qui a une électronégativité importante, ces éléments attirent moins fortement les électrons des autres espèces d'atomes et peuvent ainsi former des liaisons covalentes entre eux. Ils sont particulièrement utilisés dans la fabrication de verres optiques par leur propriété de transparence dans l'infrarouge.



Fig. 1.11 Différentes grandeurs montrant un comportement anormal dans la phase intermédiaire. **(a)** Flux de chaleur non-réversible ΔH_{nr} et volume molaire (axe de droite) [69]. La variation abrupte de ΔH_{nr} sert à définir la fenêtre de réversibilité (en gris). **(b)** Pression Raman limite [70] et volume molaire [71] (axe de droite). **(c)** Fréquence des modes optiques transverses de la réflectance IR (ν_{TO}) et volume molaire (axe de droite) [72]. **(d)** Conductivité ionique et permittivité à fréquence nulle (axe de droite) [73]. Comme pour le système en **(a)**, les fenêtres de réversibilité ont été déterminées par la variation abrupte de ΔH_{nr} . Figure extraite de [74]

reproduits [81]. Il est cependant à noter que de telles observations sont aussi faites dans des simulations par dynamique moléculaire [82, 83, 84, 85], et ce avec des potentiels éprouvés par ailleurs.

Il y a plusieurs façons de réaliser une transition de rigidité, cela peut être en pression ou en composition. Toutes impliquent un intervalle en (x, P, T) où le système est au plus près d'un état isostatique en moyenne, c'est-à-dire que l'on a $\langle n_c \rangle \simeq 3$. En dehors de cet état isostatique qui s'étend sur un intervalle de composition, de pression ou de température, le système peut être soit surcontraint soit flexible.

Une difficulté de ce modèle de Phillips et Thorpe pour les contraintes est l'absence d'effets thermiques et même de température, car cette théorie suppose que la température est nulle et que le réseau est entièrement connecté. Pour s'employer à étudier la transition vitreuse par ce type d'approche, il est donc nécessaire que les liaisons du réseau moléculaire puissent être brisées (par exemple par activation thermique) et éventuellement se reformer. Nous verrons par la suite quelles méthodes sont actuellement employées pour résoudre ce dernier point.

Enfin, il faut un ou plusieurs modèles permettant de relier l'état de contraintes du réseau, et donc n_c , à toutes les propriétés physiques ayant un comportement remarquable dans la phase intermédiaire.

1.5 Thermodynamique et rigidité

Après un bref aperçu de l'analyse du paysage énergétique de Naumis [40], nous verrons quels modèles sont actuellement mis en œuvre pour tenir compte des effets de la température sur les contraintes.

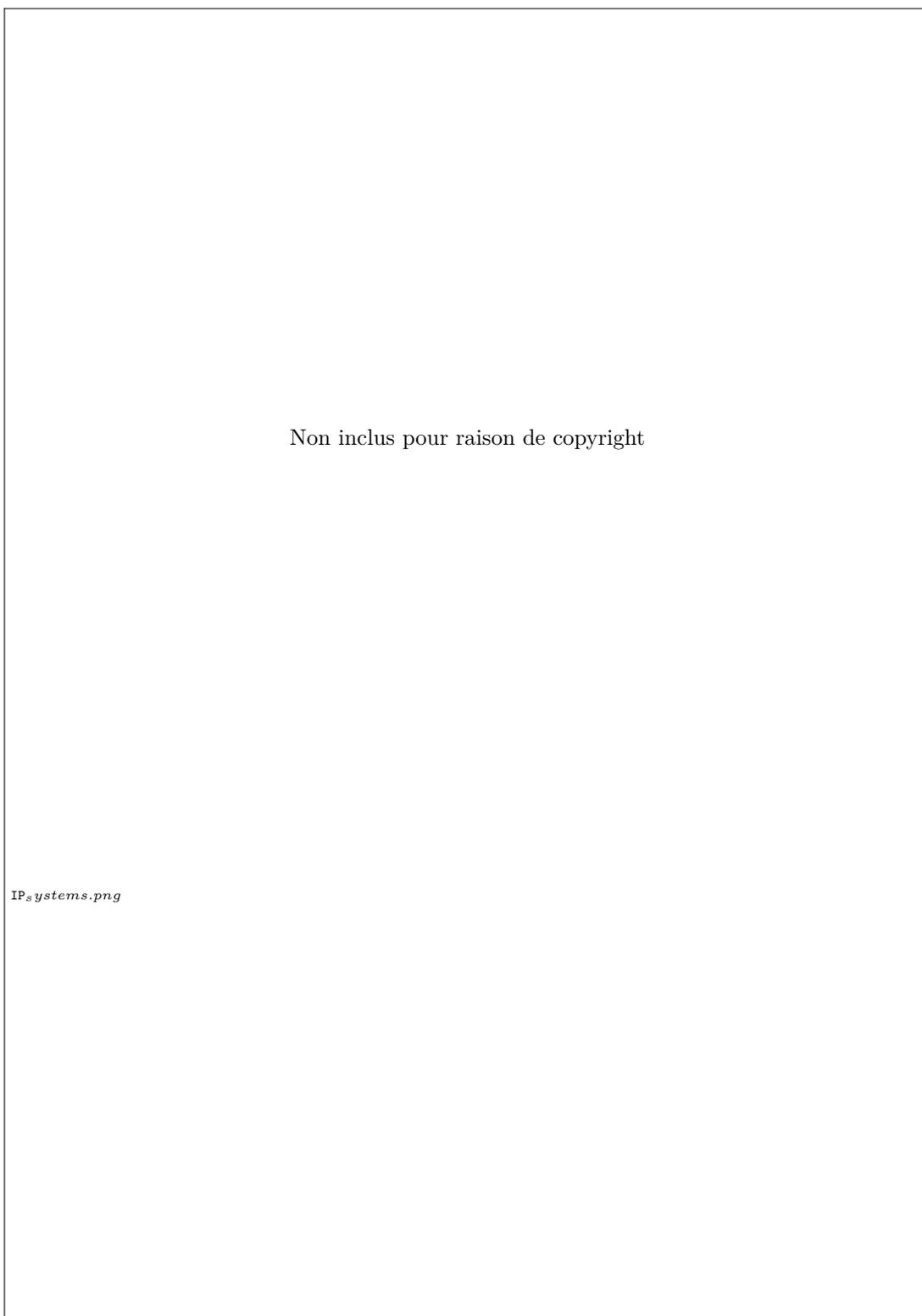


Fig. 1.12 Intervalles de composition dans différents systèmes où une phase intermédiaire (compositions isostatiques) a été rapportée. Pour certains systèmes simples (Ge-Se, Ge-S, Si-Se) le nombre de contraintes peut être déterminé grâce à la règle de l'octet. Source : [85]

1.5.1 Paysage énergétique

La théorie des contraintes de Phillips et Thorpe ainsi posée a plus à voir avec un problème de dénombrement et de topologie de réseaux désordonnés qu'avec une modélisation statistique de leurs propriétés thermodynamiques. C'est pourquoi Naumis [40] a exploré l'effet de la rigidité sur un paysage énergétique défini à partir d'un hamiltonien, avec des variables choisies suivant les modes de résonance dans l'espace des phases d'un système quelconque :

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{3N(1-f)} \frac{1}{2} m \omega_i^2 Q_i^2$$

avec P_i (impulsion) et Q_i (position) les coordonnées des modes propres, et ω_i la fréquence associée à chaque mode. Dans la deuxième somme portant sur les positions, on voit apparaître le nombre de degrés de liberté moyen par atome $3f$, où chaque degré de liberté est ici interprété comme un mode vibrationnel de faible énergie car non contraint (contrairement aux modes contraints qui, eux, auront une fréquence de vibration plus importante). Ces modes sont aussi appelés modes mous (ou encore modes à fréquence nulle⁷), et Naumis suppose qu'en raison de leur faible énergie ils ne participent pas à l'énergie totale du système. Cette approximation se base sur le fait que, même expérimentalement, l'énergie des modes mous est très inférieure ($\sim 5\text{meV}$) à celle des modes d'étirement ou de balancement contribuant à la rigidité (19-36 meV) [86].

Une fois l'énergie du système posée, on peut accéder [40] au nombre d'états accessibles, à la fonction de partition et finalement à l'entropie de configuration

7. Cette appellation vient de Thorpe [58], qui considère que des modes de vibration existent à fréquence nulle dans les systèmes flexibles par manque de contraintes. C'est cependant sans compter sur les interactions résiduelles dans le système leur conférant une énergie faible [86].

du système

$$S_c = \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3N/2} E^{3N(1-f)}}{h^{3N} (3N[1-f/2] - 1)!} \prod_{i=1}^{3N(1-f)} \frac{2}{m\omega_i^2} \right] + fNk \ln V \quad (1.5.1)$$

Le dernier terme dépend des modes mous et donc directement de leur densité, f . En développant le logarithme grâce à la formule de Stirling, on voit que la contribution logarithmique $\ln(1 - f/2)$ est négligeable par rapport aux autres termes proportionnels à f . L'entropie de configuration peut donc se réécrire comme

$$S_c = Af + B \quad (1.5.2)$$

et puisque les modes mous sont ceux qui vont s'activer avec le plus de facilité autour de la transition vitreuse, alors la différence d'entropie de configuration se fera exclusivement sur le terme proportionnel à f . On retrouve alors la formule utilisée dans le modèle MYEGA s'appuyant sur l'équation 1.3.6. L'importance relative de chacune des deux constantes dépendra bien évidemment du système et de son état de contraintes.

1.5.2 Contraintes en température

Mauro et Gupta [87, 88] ont élaboré une théorie des contraintes en considérant, cette fois, des contraintes actives, dépendantes de la température. La fonction choisie pour décrire l'activation d'une contrainte est donnée par :

$$q(T) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \right]^{\nu t_{obs}} \quad (1.5.3)$$

où ΔF^* est une énergie libre d'activation nécessaire pour rompre une contrainte angulaire ou radiale, ν est la fréquence de vibration moyenne pour cette con-



Fig. 1.13 Fonction d'activation $q_{BB}^{BO}(T)$ d'une contrainte angulaire dans un système binaire de silicate de sodium calculée par dynamique moléculaire (cercles, figure issue de [84]). Différentes pressions sont représentées, on remarquera la grande différence de comportement de ces fonctions avec la température. Les lignes pleines sont des courbes suivant l'équation 1.5.3 pour ajuster les données de simulation, la ligne noire représentant une fonction de Heaviside.

trainte [89] comme vu dans l'analyse statistique de Naumis, et t_{obs} est un temps d'observation expérimental. La forme 1.5.3 n'est rien d'autre qu'un modèle à deux niveaux pour lequel une contrainte est supposée intacte à basse température ($q(0) = 1$) et brisée intégralement par l'agitation thermique à haute température ($q(T = \infty) = 0$). D'autres formes pour $q(T)$ existent toutefois [90]. Dans l'approche Mauro-Gupta, il est supposé que l'exposant νt_{obs} est très grand ce qui permet d'approximer la fonction $q(T)$ par une fonction "step" de Heaviside. Sur la figure 1.13, on peut voir la justification d'une telle fonction par le bon accord avec un calcul indépendant de $q(T)$ fait à partir de trajectoires de dynamique moléculaire [84].

Pour obtenir une expression de la température de transition vitreuse, on utilise d'abord le fait qu'à $T = T_g$ la viscosité est définie comme constante ($\eta(T_g) = 10^{12} Pa.s$), on obtient alors une relation entre la température de transi-

tion vitreuse pour n'importe quelle composition x et celle d'une composition de référence x_R :

$$\log(\eta(T_g(x_R), x_R)) = \log(\eta(T_g(x), x))$$

En utilisant ensuite la relation d'Adam-Gibbs (equation 1.3.4) on obtient :

$$\frac{A(x_R)}{T_g(x_R)S_c(x_R)} = \frac{A(x)}{T_g(x)S_c(x)}$$

De cette dernière égalité, et en estimant que le paysage énergétique change peu avec la composition (donc que la dépendance en x de $A(x)$ est suffisamment lente pour pouvoir être négligée, nous discuterons les limites de cette hypothèse plus loin), on trouve alors :

$$T_g(x) = \frac{S_c(x)}{S_c(x_R)} T_g(x_R) \quad (1.5.4)$$

Pour la suite de leurs études sur des systèmes chalcogénures et borates, Mauro et Gupta ont utilisé la dépendance linéaire de l'entropie de configuration au nombre de modes flexibles, comme calculée par M. Naumis (rappelée à l'équation 1.5.1). Avec ces approximations, ils obtiennent ensuite après un bref calcul une formule pour la fragilité du système en fonction de la température de transition vitreuse :

$$\begin{aligned} m(x) &= \left. \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g(x)} \\ &= m_0 \left(1 + \left. \frac{\partial \ln f(T, x)}{\partial \ln T} \right|_{T=T_g(x)} \right) \end{aligned}$$

Comme on peut le constater sur la figure 1.14, le modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux dans plusieurs systèmes, dont Ge-Se. Cependant, pour simplifier le calcul, comme les auteurs ont approximé les fonctions

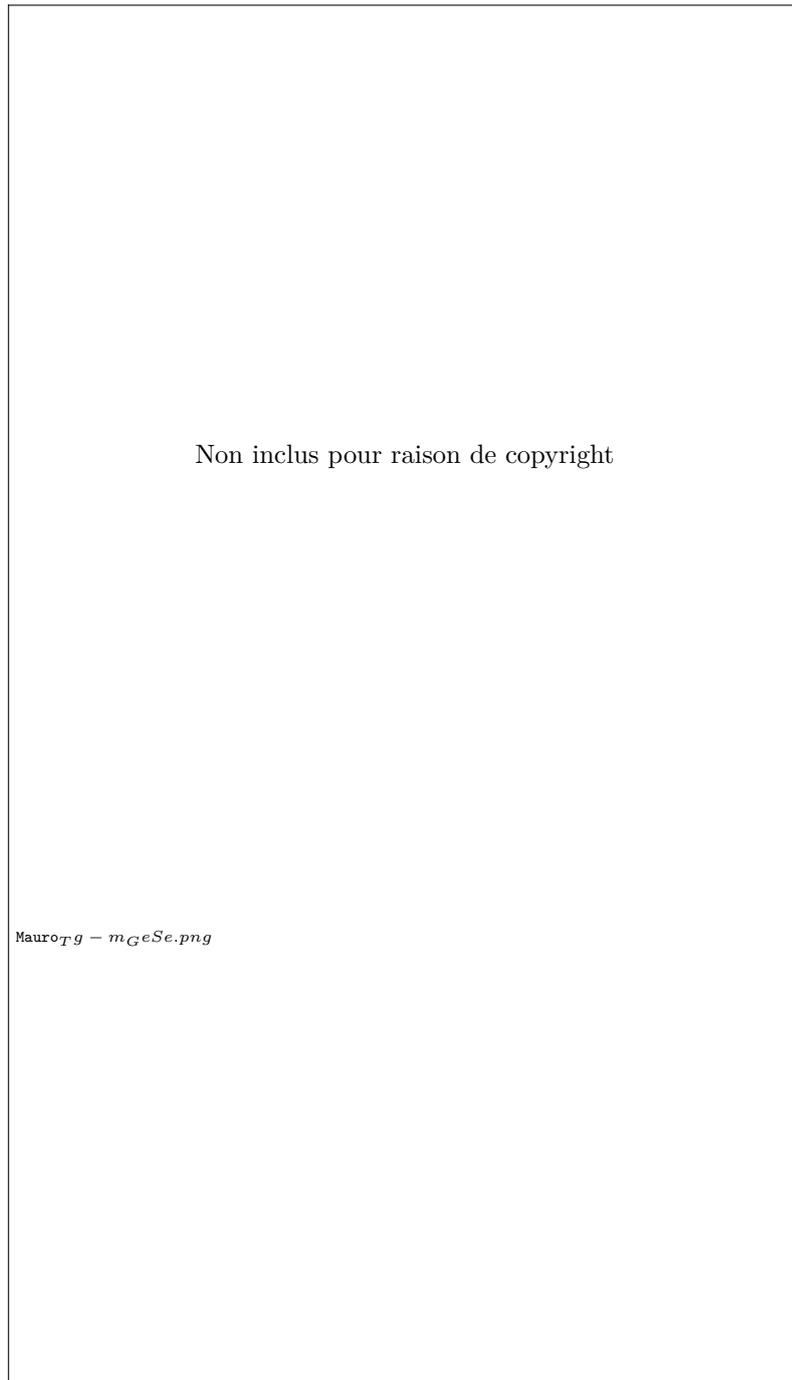


Fig. 1.14 Quelques résultats obtenus par le modèle de Mauro et Gupta [87], ici la température de transition vitreuse et la fragilité pour les systèmes chalcogénures $\text{Ge}_x - \text{Se}_{1-x}$. On constate un bon accord avec les données expérimentales pour les compositions faibles en germanium. Figure issue de [87].

d'activation par des fonctions de Heaviside, on remarque que cette approximation ne pose pas de problèmes jusqu'au maximum de la T_g soit pour $x < 33\%$, alors que pour les compositions plus riches en germanium le modèle est en désaccord avec les mesures expérimentales.

1.5.3 Dépendance en température

Afin d'apporter un fondement précis à l'échelle atomique de l'établissement des fonctions d'activation, Bauchy et Micoulaut [91] ont étudié des systèmes de silicate de sodium densifiés. Ce faisant, ils ont élaboré une méthode d'application générale permettant de déterminer sans ambiguïté le nombre de contraintes associées à chaque espèce d'atome.

Pour cela, ils ont commencé par se baser sur le critère de Lindemann [92], énonçant que si l'excursion radiale d'une liaison dépasse 10 % de sa valeur on peut alors la considérer comme brisée. Pour le formuler autrement, si l'amplitude du mouvement relatif (la déviation standard) de deux atomes dépasse une certaine valeur seuil, alors ils ne sont plus considérés contraints l'un par rapport à l'autre et la contrainte topologique d'étirement peut-être considérée comme brisée ou ineffective.

C'est en établissant une distribution de ces déviations standard que les auteurs ont révélé que la distribution associée à chaque contrainte peut se scinder en deux contributions, l'une correspondant aux contraintes intactes et l'autres aux contraintes brisées. À basse température, seule la population intacte est présente, mais une augmentation de la température fera apparaître progressivement une population de contraintes brisées par activation thermique. Ces deux populations nous donnent donc directement la proportion de contraintes intactes, et donc une fonction d'activation $q(T)$ pour la contrainte considérée. Un résultat

obtenu par cette approche est visible sur la figure 1.13, et l'on peut ainsi constater qu'avec la pression la fonction d'activation s'éloigne de plus en plus d'une fonction "step".

Nous allons détailler de manière plus poussée au chapitre suivant cette méthode, pour l'utiliser dans les chapitres ultérieurs.

1.6 Effets de compositions

Les résultats obtenus par la théorie de la rigidité et le fait que certaines propriétés physiques ou structurales puissent présenter des extrema avec la composition (comme sur la figure 1.10) est certainement intéressant si l'on se place du point de vue de la recherche d'applications. En effet, une partie des applications réside dans la recherche et l'élaboration de compositions optimisées pour obtenir des propriétés désirées. De nombreuses tabulations recensent ainsi les propriétés de différents alliages, ou les effets de certains éléments rares.

Dans ce qui suit, notre intérêt s'est porté sur les verres utilisant la silice modifiée, tout d'abord avec des systèmes sodo-calciques dont certaines compositions sont proches de celle du verre à vitre. Ensuite, notre recherche s'est portée sur les changements de structure dans la silice, induits par la présence de gaz nobles (de l'hélium à l'argon afin de sonder les effets de taille), et l'influence de la pression sur ces systèmes.

1.6.1 Structure de la silice - un survol

À pression ambiante, la silice s'organise en unités tétraédriques centrées sur les atomes de silicium. Cette coordinence de 4 est conforme à la valence chimique (SiO_2), la différence d'électronégativité intense entre les deux espèces ($\Delta\chi = 1.25$) induisant des liaisons iono-covalentes et par là des charges rési-

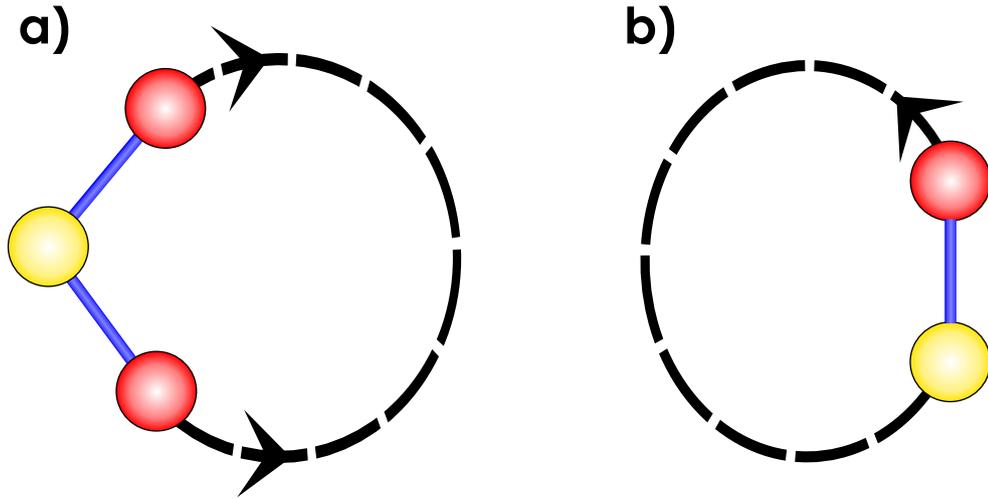


Fig. 1.15 Les deux manières les plus courantes de décompte d'anneaux. En (a), l'initialisation de King, en (b) l'initialisation de Guttman.

duelles partielles sur chacun des atomes. À plus forte pression, les tétraèdres se rapprochent et les coordinences augmentent progressivement [93, 94] avec l'apparition d'une géométrie octaédrique typique de la stishovite [95] et d'une coordinence à 5 aux pressions intermédiaires. On désigne généralement chaque groupement centré sur un atome de silicium par son nombre de voisins oxygène, ce sont les espèces Q_4 , Q_5 , etc [96]. L'agencement de ces structures (un atome de silice et ses voisins) est désordonné et constitue un réseau tri-dimensionnel. Toutefois, un certain ordre à moyenne distance peut être caractérisé, et celui-ci peut être quantifié à travers une statistique d'anneaux, c'est une caractéristique de la structure à moyenne distance de la silice.

Ces anneaux sont indexés par le nombre d'atomes de silicium participant à la boucle (un 3-anneau comprendra trois atomes de silicium et trois d'oxygène), et certains ont même une signature Raman identifiée [97, 98, 99, 100, 101]. D'un point de vue théorique, plusieurs décomptes sont possibles pour les anneaux, les résultats pouvant différer suivant les critères de comptage. Le critère de King

[102] dénombre les anneaux comme les chemins fermés les plus courts reliant deux voisins d'un même atome (figure 1.15-**a**), tandis que le critère de Guttman [103] considère uniquement les anneaux initiés par un seul voisin (figure 1.15-**b**). Les anneaux primitifs (*i.e.* boucle) sont ceux constitués systématiquement des plus courts chemins reliant toute paire d'atomes à l'intérieur de cette boucle. Autrement dit, il n'est pas certain avec ce décompte que tout atome fasse partie d'un anneau. Un détail plus avancé des différentes méthodes peut être trouvé dans [104]. Une revue ainsi qu'un algorithme de recherche d'anneaux peuvent aussi être trouvés dans [105].

Généralement, la statistique d'anneaux estimée par le critère de King englobe celles fournies par les deux autres méthodes. De plus, dans le cas de la silice ou des silicates, les liaisons sont systématiquement hétéropolaires. Il n'y a donc pas lieu de considérer les anneaux de tailles impaires comme c'est le cas dans les chalcogénures [106].

1.6.2 Modificateurs

Le quartz α ayant une température de fusion très élevée ($\simeq 2025$ K) l'obtention de silice trempée à partir du quartz nécessite un lourd équipement. Pour cette raison, les verriers ont depuis toujours utilisé des fondants pour pouvoir former des verres sans avoir besoin d'atteindre des températures aussi élevées. Ces fondants sont généralement des modificateurs de réseau car, à l'échelle atomique, ils dépolymérisent la structure de la silice en s'insérant au sein du réseau atomique de départ et abaissent de manière conséquente la température de transition vitreuse. L'oxyde de sodium permet également d'abaisser la température de fusion du quartz.

Il a été observé dans les fours de verriers que lors de l'augmentation en tem-

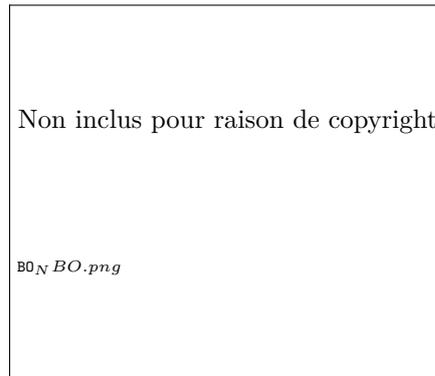


Fig. 1.16 Illustration de la différence entre oxygène pontant (BO) et oxygène non pontant (NBO). Les atomes formateurs de réseau (par exemple du silicium) sont en jaune, les oxygènes en rouge. Un modificateur de réseau alcalin est représenté en mauve. Les liaisons au sein du réseau sont en traits pleins et les limites de la structure tétraédrique sont mises en avant en pointillés. Image tirée de [108]

pérature, les sels d'alcalins interagissent avec les surfaces de quartz et les rendent liquides en dessous de la température de transition vitreuse de la silice [107] mais rendent le verre ainsi formé hydrophile, alors que l'oxyde de calcium permet de stabiliser le mélange binaire sodo-calcique et d'améliorer sa résistance chimique.

La conséquence au niveau atomique de l'ajout de modificateurs est un changement structural prononcé du réseau, qui va dépendre du formateur de réseau choisi. Ce changement structural induit des modifications profondes des propriétés thermodynamiques, dynamiques, rhéologiques, etc. Dans un verre de silice, les modificateurs de réseau vont s'insérer entre les tétraèdres et constituer deux types d'environnements pour les atomes d'oxygène (voir figure 1.16) : ceux ayant pour voisins deux atomes de silicium (appelés oxygènes pontants ou BO pour Bridging Oxygen) et ceux n'en ayant qu'un seul (appelés oxygènes non pontant ou NBO). Dans le cas de hautes quantités de modificateurs, il peut y avoir, parfois, un troisième environnement pour les atomes d'oxygène : les oxygènes libres

(FO) qui, eux, n'ont aucun de leurs deux premiers voisins qui est un atome de silicium. Une séparation de phase peut éventuellement être envisagée [109].

Comme nous l'avons mentionné, les changements structuraux induits par les modificateurs ne sont pas toujours les mêmes suivant le formateur de réseau choisi. Ainsi dans les verres de borates, qui sont des verres d'oxydes, les atomes de bore qui ont une coordinence de 3 dans le matériau pur (B_2O_3), se retrouvent par un phénomène de compensation de charge lors de l'ajout d'un alcalin avec quatre voisins oxygène. L'ajout d'alcalin en petite quantité augmentera la connectivité du réseau au lieu de le dépolymériser, comme dans les silicates. Cependant, à plus haute teneur en modificateur, le réseau de borate se dépolymérise à son tour, de manière semblable à ce qui se passe dans les silicates.

Tout comme la densification d'un système vitreux augmente la connectivité moyenne de son réseau, la dépolymérisation par les modificateurs va aussi diminuer la connectivité. On pourra alors distinguer plusieurs espèces de tétraèdres en fonction de leur connexion au réseau. Les tétraèdres ne comprenant que 3 BO sont ainsi indexés comme les espèces dites " Q_3 ", où l'exposant indique le nombre d'oxygènes connectant le réseau (BO). Les populations de ces espèces peuvent être caractérisées par RMN ou Raman en fonction de la composition et des conditions thermodynamiques [110].

1.6.3 Gaz nobles

La théorie de la rigidité est cependant une approche topologique, à travers laquelle les effets de la taille des ions ne sont pas pris en compte. Ces effets ont pourtant un impact important, comme peuvent en témoigner les propriétés non-linéaires observées dans des systèmes mélangeant des alcalins de différentes tailles [111, 112, 113]. Ces effets de taille peuvent aussi être constatés lors d'échanges

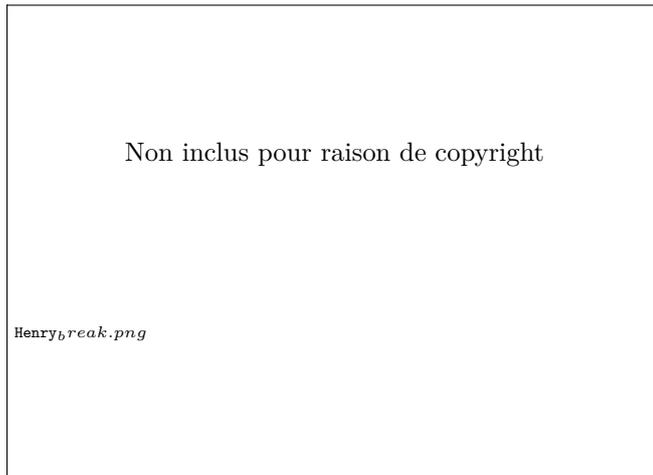


Fig. 1.17 Solubilité de l'argon dans de l'olivine jusque 10.5 GPa. Le modèle d'adsorbction est valide jusque 4-5 GPa avant un effondrement spectaculaire de la solubilité. Image tirée de [120]

d'ions dans le liquide [114] ou bien après la transition vitreuse (comme cela est fait pour produire le Gorilla[®] Glass par exemple), il y a donc un effet de taille d'atome sur la matrice vitreuse.

Depuis que Shelby a mesuré [115, 116, 117] la solubilité des gaz d'hélium et de néon dans la silice, il a été longtemps accepté que cette solubilité suivait le modèle simple de Langmuir pour l'adsorbction. Ce modèle d'adsorbction isotherme considère que la matrice vitreuse contient un nombre fixe d'espace libres que les atomes de gaz vont progressivement remplir à la pression exercée, les interactions entre la matrice et les atomes adsorbés étant négligeables. Plusieurs travaux ont par la suite confirmé cette proposition, d'abord en ajoutant que les mesures expérimentales de la solubilité ainsi que de la diffusion de l'argon étaient compatibles avec ce modèle [118], puis en montrant par dynamique moléculaire [119] que la distribution de vides dans de la silice vitreuse permettait à un modèle de percolation de particules à travers ces interstices d'être en bon accord avec les mesures expérimentales de solubilité.

Cependant, l'étude sous haute pression de magmas [120, 121] a permis de mettre en évidence une rupture brutale de la loi de Henry (figure 1.17), approximation à basse pression du modèle précédent, à partir de mesures de la solubilité

des gaz nobles dans la silice. Les deux ne sont néanmoins pas incompatibles, puisque la mise sous pression réduit l'espace interstitiel, ce qui rend plus difficile la pénétration de la matrice de silice par les atomes de gaz et rompt la relation linéaire prédite par la loi de Henry entre pression partielle et fraction molaire. On peut donc comprendre que l'exercice d'une forte pression sur un milieu poreux (la silice) remplie par du gaz dans ses vides interstitiels induise l'expulsion de ce gaz à partir d'une certaine pression.

Plus récemment, des mesures expérimentales sont venues apporter un nouvel éclairage sur les interactions ayant lieu entre les gaz nobles adsorbés et la silice. Plusieurs équipes ont ainsi montré [122, 123] que la présence d'hélium dans la silice change radicalement sa compressibilité, rendant le matériau plus rigide. C'est ensuite en mesurant les modules élastiques ainsi que la vitesse du son, que Polian et al. [124, 125] ont constaté que la présence d'hélium annulait complètement l'anomalie de compressibilité de la silice (qui intervient vers 2 GPa) et faisait presque disparaître les décroissances (jusque vers 2 GPa) des deux composantes de la vitesse du son dans le matériau sous pression. Plus récemment encore, c'est avec du néon que les mêmes expériences ont été faites [126], donnant des résultats sensiblement similaires à ceux obtenus avec l'hélium, en y ajoutant des simulations d'un modèle poromécanique. Ce modèle a pu confirmer que les atomes de gaz empêchent la déformation de la matrice de silice lorsqu'ils sont présents, le gaz remplissant les vides interstitiels.

Chapitre 2

Modélisations et méthodes

*"Les sciences sont un labyrinthe où l'on s'enfonce plus
avant au moment même où l'on croyait s'en sortir."*

*François-René de Chateaubriand
Génie du christianisme (1802)*

2.1 Dynamique Moléculaire

L'intérêt et le défi de toute simulation est de reproduire au mieux la réalité, en n'en connaissant qu'une représentation très partielle. C'est donc en permanence une comparaison et une remise en question des modèles par l'expérience qui guide le progrès de la simulation. Il faut en outre savoir négliger les détails de peu d'importance afin d'optimiser les calculs effectués tout en minimisant les erreurs qui peuvent s'accumuler sur la mesure.

Après avoir présenté rapidement la manière dont une simulation est mise en place, avec ses contraintes et limitations, nous parlerons des analyses que l'on peut effectuer sur les résultats de simulation.

2.1.1 Mouvements

Pour accéder aux propriétés structurales et à l'ensemble des quantités dynamiques d'un système, il est nécessaire de lui faire suivre une évolution temporelle réelle par l'intégration des équations du mouvement¹. Cependant, comme la notion de continu n'existe pas en simulation, il faut donc découper l'action des interactions en transformations discrètes dans le temps. L'intervalle de temps choisi doit être tel que l'erreur sur les trajectoires reste en dessous d'une valeur seuil. Si ce sectionnement temporel n'était pas suffisamment fin, ce serait bien évidemment préjudiciable puisqu'alors une particule pourrait traverser une barrière de potentiel sans même la subir si celle-ci est suffisamment étroite (en mécanique newtonienne, un tel effet tunnel est prohibé).

Tout commence avec l'équation de Newton qui décrit l'influence de toutes les forces F_i s'appliquant sur une particule i :

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{j \neq i} \nabla U_{ij} \quad (2.1.1)$$

Afin de discrétiser cette équation dans temps, il est nécessaire de choisir un intervalle de temps entre deux images de notre système, comme nous l'avons vu précédemment. Le choix de cet intervalle dépendra donc de la forme du potentiel choisi.

Par une analyse dimensionnelle des paramètres caractéristiques d'une inter-

1. La difficulté réside dans la simulation des propriétés dynamiques. D'autres techniques, comme le Monte Carlo cinétique [127] ou ART nouveau [128] permettent d'y accéder, mais sous certaines conditions : connaître les taux de transitions entre différents états pour la première et avoir un bon échantillonnage initial de l'espace des phases pour la seconde.

action quelconque, on obtient le temps suivant

$$\tau = r_0 \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \quad (2.1.2)$$

où les paramètres entrant en jeu pour décrire l'interaction sont le rayon typique (r_0), la masse de la particule (m) et l'énergie caractéristique (ϵ). Par exemple pour un gaz pur d'argon où les particules interagissent par un potentiel de Lennard-Jones, on a le jeu de paramètres $(r_0, m, \epsilon) = (3 \text{ \AA}, 6.63 \cdot 10^{-23} \text{ kg}, 1.64 \cdot 10^{-20} \text{ J})$, à partir desquels on obtient le temps caractéristique $\tau = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Afin d'éviter tout problème, le temps d'intégration doit donc rester une fraction de ce τ , soit typiquement de l'ordre de $\Delta t = 10^{-15} \text{ s} < \tau$, ou même encore inférieur.

En cas d'une combinaison de plusieurs interactions différentes sur une même particule, le rayon et l'énergie caractéristiques considérés correspondront respectivement à la distance où le potentiel total est minimum et à la profondeur de ce minimum (la profondeur est mesurée par $\epsilon = U(r \rightarrow \infty) - U(r_{min})$). Bien entendu, dans un système où plusieurs espèces cohabitent, chaque interaction donne un temps caractéristique distinct, et c'est le plus petit de ces temps qui sera à considérer lors de l'établissement du temps d'intégration. Pour accélérer les simulations, s'il existe des parties distinctes du système où les temps caractéristiques diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs, il est possible d'utiliser plusieurs évolutions simultanées, comme une à temps court pour les particules les plus rapides et une à temps long pour les particules les plus lentes (l'évolution la plus lente interviendra moins fréquemment que la plus rapide, créant ainsi l'illusion de plusieurs dynamiques parallèles).

En opérant donc un développement de Taylor de l'équation du mouvement

on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.1.3)$$

Et en sommant un développement vers un temps futur à un développement vers un temps passé, on trouve

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.1.4)$$

Cette discrétisation est dite de Verlet [129], et l'on voit tout d'abord dans l'équation 2.1.4 que la variation de position sur un intervalle de Δt peut s'exprimer sans dépendance explicite à la vitesse, uniquement à travers les deux évaluations précédentes de la position ainsi que les dérivées d'ordre pair. De plus, la précision obtenue par cette équation 2.1.4 est d'ordre 4 en Δt , contre une précision d'ordre 3 pour l'équation 2.1.3 faisant intervenir la vitesse.

Pour calculer cette dernière, il est possible d'utiliser l'équation 2.1.3 ce qui donnera une imprécision d'ordre $(\Delta t)^2$ sur l'estimation de la vitesse $\mathbf{v}(t)$. Une méthode alternative consiste à évaluer la vitesse à la moitié de l'intervalle de temps séparant deux évaluations de la position dans l'équation 2.1.4, en utilisant $\mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t = \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)$, et l'on obtient cette fois une précision d'ordre $(\Delta t)^3$. Avec cet algorithme, le calcul de la vitesse se fait donc en suivant :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.1.5)$$

Cette dernière manière, plus précise, de calculer la vitesse s'appelle une discrétisation en leapfrog (à "saute-mouton" car la vitesse et la position sont évaluées tous les deux intervalles de temps, chacun à tour de rôle), et permet aussi d'obtenir une meilleure précision dans le calcul des quantités thermodynamiques comme

l'énergie, bien que pour le faire un calcul supplémentaire soit nécessaire pour ramener la vitesse au même temps que la position.

Parmi les raisons pour lesquelles l'algorithme de Verlet est toujours très répandu dans les simulations de dynamique moléculaire, bien qu'il soit ancien (Il est utilisé dans les *Principia Mathematica* de Newton [130] pour démontrer la loi des aires de Kepler), on peut bien sûr mettre en avant la précision de la position d'ordre 4 en Δt . Mais une raison encore plus importante est qu'il soit hamiltonien, c'est à dire que si l'on inverse la direction du temps, le système peut suivre le mouvement inverse et il sera donc symétrique par inversion du temps. Ceci est dû à la présence simultanée, dans les expressions de la position et de la vitesse, de termes en Δt de même parité uniquement, la conséquence physique d'une symétrie temporelle étant bien entendu la conservation de l'énergie.

Notons enfin que le nombre de particules à faire évoluer importe peu dans le sens où, les forces sur chacune étant estimées au temps t , l'ordre de déplacement des particules n'a donc pas d'importance.

Une autre difficulté pour le mouvement des particules mais aussi pour la conservation énergétique réside dans le fait que le système simulé est fini. Comme le nombre de particules mises en jeu est limité et loin des grands nombres, l'objectif de la simulation doit clairement être posé afin de déterminer si le système doit être libre (complètement isolé), avec des conditions aux limites strictes (il est alors contraint et limité par une boîte), ou périodiques, les bords opposés communiquant deux à deux, créent ainsi l'illusion d'un matériau infini.

Les systèmes libres sont utiles pour étudier des molécules individuelles, les conditions strictes pour étudier des phénomènes de surface et les conditions périodiques pour sonder le cœur d'un matériau. Pour se rendre compte de l'enjeu de ces conditions aux limites et des ordres de grandeur associés, on peut considérer un cristal de maille cubique. S'il est constitué de 1000 atomes, la surface

impliquera alors presque 49 % d'entre eux, tandis que si le système contient 10^6 atomes il y en aura moins de 6 % à la surface. Les conditions aux limites périodiques sont donc extrêmement importantes pour les petits systèmes. De plus, en dehors des molécules individuelles il n'existe pas de système physique dans un état solide ou liquide qui soit stable dans les tailles considérées en simulation (de quelques dizaines d'Ångström), des conditions aux limites périodiques sont donc quasiment toujours nécessaires.

Une conséquence importante des conditions aux limites périodiques est que pour une paire d'atomes interagissant entre eux, le premier atome subit l'effet du second ainsi que de chacune des images périodiques de ce dernier, et ce jusqu'à l'infini. Le calcul d'une somme infinie atteignant rapidement les limites de calcul d'un ordinateur, il est donc nécessaire de la tronquer. On définit alors une distance de cutoff r_c au-delà de laquelle le potentiel d'interaction sera considéré nul, autrement dit parmi les images périodiques de la particule j , seules celles à une distance de la particule i inférieure à r_c l'influenceront. Un potentiel centré sur la particule i s'écrira donc une fois tronqué comme :

$$u_i^{eff}(r) = \begin{cases} u_i(r) - u_i(r_c) & \text{si } r < r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (2.1.6)$$

Afin d'éviter cependant que la "marche" de potentiel créée par cette troncature abrupte ne provoque des variations discontinues d'impulsion dans le système, et aussi pour garder une quantité d'énergie finie, on décale l'ensemble du potentiel de sa valeur en r_c , pour qu'il n'y ait ainsi pas de discontinuité ni d'accidents durant la simulation.

Le traitement des interactions électrostatiques a une méthode qui leur est propre étant donné leur forme caractéristique et leur influence à grande distance,

méthode nommée sommation d'Ewald.

2.1.2 Interactions

Les potentiels d'interactions jouent un rôle crucial dans le résultat final d'une simulation. En effet, suivant le modèle utilisé pour représenter les interactions, la correspondance des propriétés simulées avec celles de l'expérience est plus ou moins bonne. Parmi les caractéristiques qu'il est absolument nécessaire d'obtenir lors de la constitution d'un potentiel on peut compter la structure, et parmi les plus délicates on citera la viscosité ou encore n'importe quelle mesure dynamique². Un potentiel s'efforcera donc de reproduire au mieux le maximum de résultats expérimentaux dans les limites de ses ambitions initiales, et les simulations suivantes serviront à en repousser ou à définir les limites de ses prédictions.

Cependant, dans le cas des matériaux complexes comme les verres, la structure et donc les propriétés thermodynamiques dépendent aussi fortement du traitement thermodynamique donné au système étudié comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Comme les processus de relaxation lente ont une importance non négligeable mais difficilement quantifiable dans les structures à moyenne et grande échelle des matériaux complexes, l'ensemble des données extraites des simulations est donc à prendre avec le recul nécessaire.

Nonobstant ces limites inhérentes aux potentiels classiques de simulation, il est relativement aisé de vérifier si les systèmes cristallins sont stables ou non (dans l'intervalle de temps exploré par la simulation). Les potentiels utilisés pour les systèmes riches en espèces différentes ont eux été développés dans la continuité

2. La majorité des mesures d'intérêt sur la dynamique ne pouvant se faire qu'à des temps très longs, un corrolaire important est que pour un potentiel de forme donnée, les propriétés thermodynamiques obtenues par simulation seront d'autant plus sensibles aux variations des paramètres de ce potentiel qu'elles requerront des temps de simulation longs.

d'études de systèmes de plus en plus complexes. Ils ont donc aussi plusieurs générations de recherche attestant de leur fiabilité (ou dénombrant leurs limites), ainsi que des résultats obtenus par leur application.

Dans l'étude d'un système de silice, deux potentiels sont majoritairement utilisés de nos jours : les potentiels TTAM (Tsuneyuki, Tsukada, Aoki, et Matsui) [131] et BKS (van Beest, Kramer, et van Santen) [132]³. Chaque potentiel est constitué à partir de simulations *ab initio*, c'est-à-dire que la structure électronique d'un système a été modélisée grâce à l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory). Une fois une structure stabilisée obtenue à partir de ce calcul d'orbitales électroniques, et après avoir choisi la forme du potentiel souhaitée pour représenter les interactions, les paramètres de ce dernier sont ajustés pour reproduire au mieux les résultats de la simulation. Ces deux potentiels (TTAM et BKS) adoptent la forme dite de Born-Mayer-Huggins :

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{coul}(r) + A_{ij}e^{-r/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (2.1.7)$$

Le premier des deux (TTAM fut aussi le premier historiquement [131]) a été ajusté pour correspondre à des simulations *ab initio* de clusters de silice cristalline ainsi qu'à des données microscopiques, il a l'avantage de donner une pression nulle à sa densité expérimentale pour la silice à température ambiante ($\rho = 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$). Le deuxième, présenté comme un ajustement plus réaliste que le potentiel TTAM [132], a été ajusté pour les systèmes contenant de l'aluminium et des phosphates et tient aussi compte des résultats expérimentaux (soit macroscopiques). Dans les études que nous avons effectuées, nous avons choisi un

3. Il est à noter cependant que, comme aucun potentiel n'apporte de pleine satisfaction à ce jour, de nouveaux ont été proposés, plus complexes et différant par exemple avec une charge fluctuante des atomes [133], ou encore en utilisant la polarisabilité de l'oxygène [134].

potentiel de type TTAM dans la première partie, puis celui de BKS modifié dans la seconde.

Une des conséquences inévitables des interactions quantiques modélisées par *ab initio* se fait sur la charge associée à chaque espèce. Étant donné que la théorie qui y est mise en œuvre, celle de la fonctionnelle de la densité (DFT), considère les électrons délocalisés sur le système entre les différents niveaux énergétiques accessibles, les électrons occupant les niveaux énergétiques les moins élevés seront en pratique localisés autour de sites atomiques et par là écranteront la charge de l'atome qu'ils entourent. Par cette enveloppe électronique, les atomes ne présenteront donc pas leur charge complète, mais une charge partielle.

2.1.3 Simulations d'ensembles

Pour toute étude de systèmes en physique statistique, il est nécessaire de spécifier quel ensemble le décrit. Comme chaque ensemble possède ses propres grandeurs conservées il est primordial, pour pouvoir faire une simulation, de définir lesquelles le sont et comment leur conservation est mise en œuvre afin d'apprécier les limites de chaque méthode.

Une simulation dans l'ensemble microcanonique est la plus simple à mettre en place puisque les quantités conservées qui y sont associées sont le nombre de particules, le volume et l'énergie. Aucun réservoir n'entre donc en jeu, il suffit de faire évoluer les particules en interactions les unes avec les autres grâce à l'équation de Newton discrétisée en utilisant un algorithme hamiltonien pour conserver l'énergie. Pour tout autre ensemble statistique, il est nécessaire de fixer une température, une pression ou encore un potentiel chimique au système et alors il faut implémenter les réservoirs appropriés (respectivement d'énergie, de volume ou de particules).

Plusieurs algorithmes différents existent pour effectuer une régulation de la température. L'algorithme d'Andersen [135] est une implémentation très simple de thermostat, qui régule les vitesses de particules choisies aléatoirement, à travers des collisions stochastiques, pour qu'elles soient réparties suivant une distribution de Boltzmann. Il procède donc en trois étapes, tout d'abord en faisant évoluer le système de l'instant t à l'instant $t + \Delta t$, puis un nombre fixé de particules sont sélectionnées aléatoirement, et enfin sont associées à ces particules de nouvelles vitesses choisies avec une pondération de Boltzmann. Hormis la température, cet algorithme ne comprend qu'un seul paramètre, correspondant au couplage du thermostat avec le système, représentant la fraction de particules concernées par les changements de vitesses. Malgré sa simplicité et son efficacité à faire converger la température, ce procédé "tue" la dynamique réelle du système car après un certain temps toutes les particules ont vu leur vitesse réinitialisée.

L'algorithme de Berendsen, lui [136], ne remplace pas les vitesses par des valeurs aléatoires mais traite toutes les vitesses à la même enseigne en les soumettant à un redimensionnement collectif, l'impulsion et la dynamique du système sont alors conservées, mais pas l'énergie. C'est un algorithme très efficace pour faire converger rapidement la température vers une valeur désirée, tout en réduisant ses fluctuations. Un seul paramètre γ entre en jeu, qui décrit l'intensité du terme de friction permettant de redimensionner les vitesses. Cet algorithme converge vers la température désirée exponentiellement ce qui fait son efficacité.

L'algorithme le plus utilisé pour les simulations sortant de l'ensemble micro-canonique est cependant celui de Nosé-Hoover [137, 138], car il présente tout au long de son application des quantités conservées en accord avec l'ensemble canonique. A la différence de l'algorithme de Berendsen, en plus d'un coefficient de friction sur les vitesses il introduit dans le hamiltonien un terme représentant le bain thermique et permettant d'avoir une quantité conservée.

Les algorithmes de Berendsen et de Nosé-Hoover peuvent tous deux s'appliquer aussi à une régulation de la pression. Des deux, seul celui de Nosé-Hoover respectera des lois de conservations et sera donc préféré pour toute simulation dans ces ensembles où l'on accumulera une trajectoire. En pratique, il est courant d'équilibrer un système avec le thermostat de Berendsen puis d'effectuer si possible une simulation dans l'ensemble microcanonique (N, V et E fixés) pour capturer correctement la dynamique du système.

2.2 Structures

Une fois les caractéristiques de la simulations posées, l'accumulation d'images du système à intervalle de temps régulier peut être effectuée. Dans chaque image sont incluses les positions des particules, mais peuvent aussi être enregistrées les vitesses, accélérations, ou encore des données thermodynamiques comme les différentes contributions à l'énergie totale du système (partie électrostatique, configurationnelle, de Van der Waals, etc), le tenseur des contraintes, le volume, etc. L'ensemble des positions des particules à chaque instant est communément appelé une trajectoire.

Lorsqu'une trajectoire est obtenue, de nombreuses analyses statistiques peuvent y être effectuées, et les résultats comparés à l'expérience.

Dans la suite de nos études, nous effectuerons des analyses sur des sous-systèmes microscopiques. Les temps de relaxations caractéristiques de ces éléments étant faibles devant le temps de simulation, nous supposerons que les moyennes effectuées dans l'espace et le temps sur ces sous-éléments nous permettent d'échantillonner une part suffisante et représentative de leur espace de configuration accessible.

Pour caractériser une structure désordonnée, l'outil de choix est représenté

par les corrélations de densité. Suivant la manière dont elles sont effectuées, dans le temps et/ou l'espace, elles nous renseigneront sur différents phénomènes. Nous allons donc maintenant les développer.

2.2.1 Corrélations de paires

Les corrélations de densité dans l'espace renseignent sur la structure du système et son organisation. La corrélation la plus simple de la densité est la corrélation à deux points

$$\mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle \quad (2.2.1)$$

où chaque position est estimée à un temps fixe, le moyennage est effectué sur le temps (ou différents systèmes), et la densité $\rho(\mathbf{r})$ est une distribution définie par une somme de fonctions de Dirac centrées chacune sur un atome

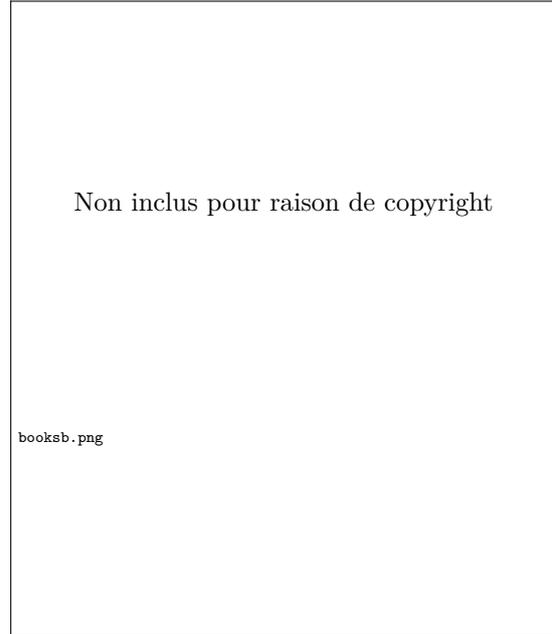
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.2.2)$$

Dans le cas d'un système homogène, on peut réécrire cette fonction de corrélation à deux points pour qu'elle ne dépende plus que du vecteur entre ces deux points et on peut alors effectuer une moyenne sur les origines possibles dudit vecteur

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{hom}(\mathbf{r}) &= \sum_{i,j=1}^N \langle \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_R \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i,j=1}^N \int_V d^3\mathbf{R} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \end{aligned}$$

où V est le volume du système. Dans cette distribution sont présentes en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$

Fig. 2.1 Représentation de la construction de la fonction de distribution de paires. Les premier et second pics de cette fonction correspondent respectivement aux première et seconde sphères de coordinence. (Figure provenant de Ziman [139])



les contributions de chaque particule, on peut donc les retirer pour accéder à l'organisation structurale entre particules. En normalisant par $1/\rho^2$ pour obtenir une fonction sans dimension, on extrait la fonction de distribution radiale (RDF)

$$g_{RDF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N\rho} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle \quad (2.2.3)$$

Cette distribution donne le nombre moyen de particules dans un espace dr^3 autour de \mathbf{r} (l'origine de \mathbf{r} se trouvant sur une particule). Pour un matériau homogène et isotrope, on peut normaliser cette distribution pour obtenir la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre (c'est la fonction de corrélation de paires, PCF) :

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{1}{N\rho} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \delta(r + |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle \quad (2.2.4)$$

Comme on peut le voir sur la figure 2.1 représentant la construction de la corrélation de paires, l'ensemble des atomes constituant la première sphère de

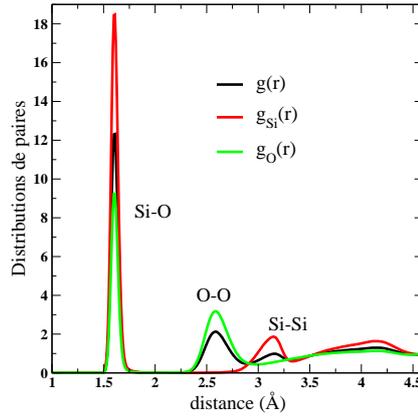


Fig. 2.2 Décomposition d'une fonction de distribution radiale en fonction partielles centrées autour des différentes espèces dans une silice à $P=0$, $T=300$ K. La courbe noire est la fonction totale, en rouge la fonction partielle centrée autour des atomes de silice, et en vert celle centrée autour des atomes d'oxygène. Sont aussi indiqués les pics correspondants aux premières corrélations d'intérêt. La coordinence au sein du système de silice étant à pression ambiante deux fois plus importante autour des atomes de silicium (4) qu'autour des atomes d'oxygène (2), on peut constater que le premier pic de la corrélation Si-O est deux fois plus important que celui associé à la paire O-Si.

coordinence est contenu dans le premier pic de cette fonction. On peut donc tirer le nombre moyen de premiers voisins (CN) en intégrant la fonction de corrélation de paires jusqu'à son premier minimum r_c :

$$CN = \int_0^{r_c} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.2.5)$$

Dans un matériau composé de plusieurs espèces distinctes, on peut similairement constituer la fonction de corrélation de densités partielles autour d'une espèce donnée ou encore entre les espèces i et j . Par le même calcul, on trouvera les fonctions de corrélations de paires partielles (la normalisation est différente du cas général car les sommes sont effectuées sur des densités partielles et donc la normalisation doit l'être aussi),

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{N}{\rho N_i N_j} \sum_{m=1}^{N_i} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^{N_j} \langle \delta(r + |\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|) \rangle \quad (2.2.6)$$

À partir de ces corrélations partielles, il est bien sûr possible de retrouver la fonction de corrélation totale (équation 2.2.4) avec

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} N_i N_j g_{ij}(r) \quad (2.2.7)$$

Cependant, la grandeur accessible expérimentalement pour caractériser la structure réside dans l'espace réciproque, c'est le facteur de structure statique. Il est par exemple accessible par diffraction de neutrons, et est défini comme la corrélation des transformées de Fourier de la densité :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.2.8)$$

ce qui peut se réécrire en fonction de la fonction de corrélation à deux points dans l'espace réel. Pour un matériau isotrope, le facteur de structure s'écrit donc simplement comme

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \quad (2.2.9)$$

Néanmoins, une comparaison avec des données expérimentales ne peut se faire directement, qu'elles soient issues de diffraction de neutrons (ND) ou de rayons X (XRD) ; la cause en est que l'interaction entre les neutrons (ou rayons X) et les atomes du matériau sondé change suivant l'espèce atomique considérée. En outre, dans le cas des rayons X cette interaction dépend aussi de l'énergie sondée, donc du vecteur d'onde \mathbf{k} . Il est donc nécessaire de décomposer le facteur de structure en fonctions partielles, puis pondérer chacune de ces contributions

par des facteurs de forme $f_i(k)$ dans le cas de rayons X ou de section efficace de diffraction b_i pour les neutrons.

Plusieurs définitions des facteurs de structure partiels existent [140, 141]. Celle que nous développons ici est celle élaborée par Faber et Ziman [141], où le facteur de structure se décompose en fonctions partielles suivant les espèces impliquées :

$$S(k) = 1 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta}}{\langle b \rangle^2} [S_{\alpha\beta}(k) - 1] \quad (2.2.10)$$

Le facteur de normalisation est la moyenne des facteurs de forme pondérée par les concentrations ($\langle b \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}$), et chaque facteur de forme individuel peut être déduit des fonctions de corrélations partielles par

$$S_{\alpha\beta}(k) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (2.2.11)$$

2.2.2 Décomposition en voisins

Lorsque les corrélations radiales sont établies, il est possible de détailler plus finement l'organisation des premiers voisins d'un atome et deux manières s'offrent à nous pour les définir. La première consiste à ordonner à chaque instant les voisins par distance, et alors le premier voisin d'un instant ne sera pas nécessairement le même à un autre instant surtout lorsque l'on traite le cas des liquides. La deuxième méthode consiste à prendre la moyenne de la distance à chaque atome sur toute la durée de la simulation, puis d'ordonner ensuite les voisins sur ces distances moyennes.

Chacune des décompositions possède ses avantages et inconvénients, leurs résultats étant intrinsèquement différents comme on peut le constater sur la figure 2.3. La première méthode, qui donne des voisins instantanés, permet de

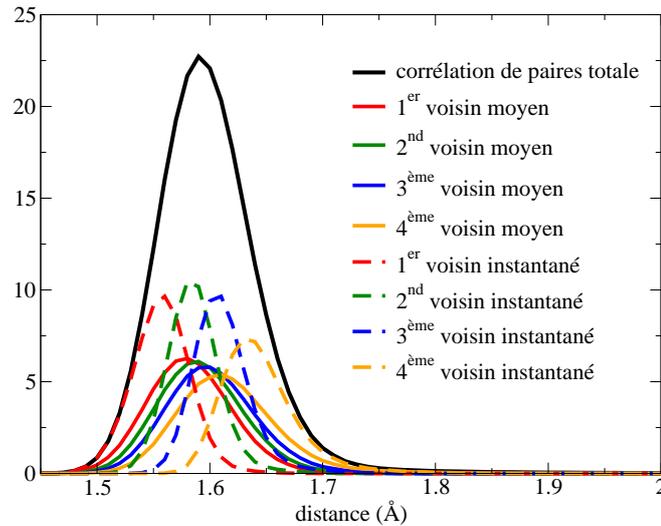


Fig. 2.3 Comparaison des deux méthodes d'établissement des voisins pour une silice vitreuse. Ici, les quatre premiers voisins oxygène autour d'un atome de silicium dans la silice amorphe sont considérés. En tirets les distributions de voisins établies par la première méthode (explications dans le texte), et en traits pleins celles établies par la seconde.

faire une analyse de structure à temps fixé et considère chaque temps comme indépendant, ce qui implique que l'évolution temporelle de la paire formée d'un atome et de son premier voisin par exemple n'a pas de signification. La deuxième en revanche, qui donne des voisins moyens, considère la succession temporelle comme primordiale, et nous donne donc accès à des analyses statistiques dans le temps sur le comportement de chaque voisin. Cette seconde analyse, en revanche, est très dépendante de la mobilité de chaque atome, et est donc plus appropriée pour l'étude de la dynamique des liaisons et contraintes entre atomes.

Avec chacune de ces décompositions, on obtient des distributions desquelles il est possible de calculer des moments. Leurs analyses respectives, que nous allons détailler maintenant, nous renseigneront sur différents aspects du système et nous reviendrons sur les interprétations à donner à chaque méthode plus loin.

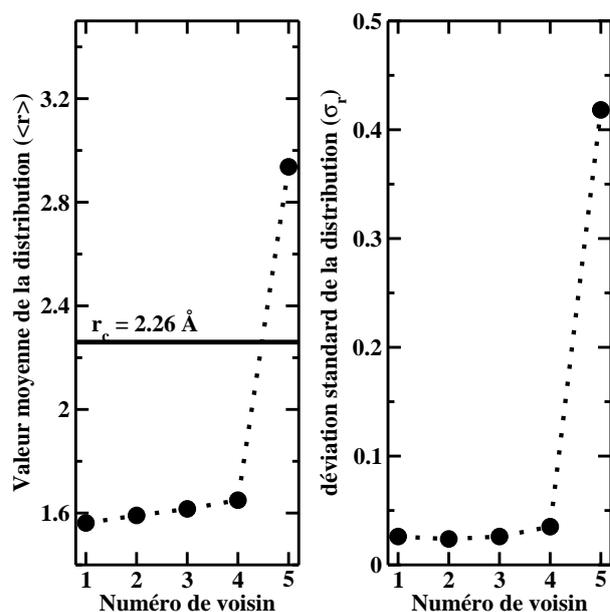


Fig. 2.4 Les premiers et deuxièmes moments de chacune des distribution de voisins d'une silice vitreuse, visible sur la figure 2.3 (voisins instantanés). Sur la figure de gauche, le trait plein représente la position du premier minimum de la fonction de corrélation de paires.

Relations de voisinage

L'analyse en moments des statistiques obtenues par la décomposition en voisins instantanés nous montre clairement une différence importante entre la première et la seconde sphère de coordinence (la première sphère de coordinence du silicium dans la silice amorphe contient quatre voisins), comme on peut le constater sur la figure 2.4 où est aussi montré le minimum r_c de la fonction de corrélation de paires, $g(r)$.

On peut aussi constater sur les seconds moments (σ_r , figure 2.4) que parmi les voisins, tous n'ont pas la même amplitude de fluctuation. Cela nous indique des différences structurales entre les voisins, où les premiers ont une moins grande variance que les suivants et forment donc une organisation plus stable imposée par la liaison chimique.

2.2.3 Ménage à trois

De ces décompositions en voisins par la seconde méthode, il est possible de faire également une analyse sur des angles. On formera donc un angle entre une paire de voisins i et j autour d'un atome 0 , qui sera noté $i0j$. La numérotation se fera de la manière suivante : le premier angle sera formé entre les premier et deuxième voisins (angle 102), puis l'incrémentation se fera en veillant bien à ce que la seconde extrémité considérée d'un angle ait un numéro de voisin j associé qui soit supérieur à celui i attribué à la première extrémité. Cette condition stricte, $j > i$, est nécessaire seulement si les deux voisins sont de la même espèce, car considérer par exemple l'angle $i0i$ entre deux voisins oxygène autour d'un atome de silicium revient à mesurer un angle nul.

De la même manière que pour les distances entre voisins, il est possible d'extraire des moments à partir des distributions d'angles comme décrit plus loin.

Passage des anneaux

Une fois les atomes de la première sphère de coordinance déterminés, on peut alors construire des anneaux. Ceux-ci ne peuvent être définis qu'à partir de voisins instantanés, les voisins moyens d'un même atome pouvant être dans la première sphère de coordinance à des moments différents. En partant donc d'un atome, on établit de proche en proche la connectivité d'un anneau et la longueur de la boucle détermine sa taille (figure 1.15). Les anneaux servent à déterminer la structure intermédiaire en sondant l'organisation au-delà de la première sphère de coordinance, organisation d'anneaux dont la présence a été détectée expérimentalement [97] pour les anneaux de plus petite taille comme dans la silice ou le B_2O_3 . Concernant les anneaux plus grands, aucune trace expérimentale n'a été mise en évidence, la raison mise en avant pour cela [98]

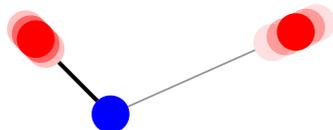


Fig. 2.5 Illustration de la différence entre différents moments sur les distributions radiales. Le voisin de gauche présente au cours du temps une faible excursion radiale, et donc un faible second moment. Celui de droite présente une plus grande excursion radiale au cours du temps, et donc un plus large second moment.

étant que la configuration des anneaux plus grands est énergétiquement plus favorable lorsqu'ils sont repliés et non plans, ils ne présentent alors pas de mode de vibration précis qui soit détectable expérimentalement.

Distributions de moments

Une fois le système étudié à travers les moments de distributions dans le temps et l'espace, il est intéressant d'affiner l'étude des voisins moyens.

Ainsi, on peut considérer une paire (ou un trio) d'atomes sur l'ensemble de la trajectoire, et construire une distribution à partir de l'ensemble de ces mesures de distance (ou d'angle) dans le temps. On obtient alors une distribution associée à chaque paire (ou trio) d'atomes, et de chacune de ces distributions on peut extraire des moments.

Comme précédemment établi [91, 142, 143, 144], la distribution de ces moments prise sur l'ensemble des atomes d'un même type dans le système, nous renseigne sur la possible existence de populations distinctes de certaines contraintes radiales ou angulaires dont les comportements n'ont pas le même impact sur l'organisation et la dynamique du système.

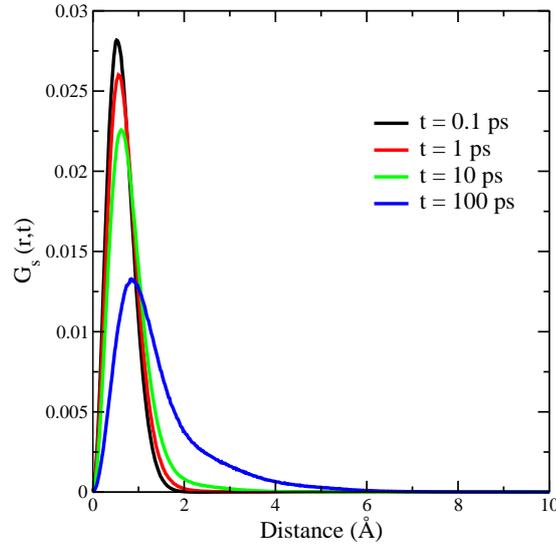


Fig. 2.6 Évaluations de la fonction intrinsèque de Van Hove à différents temps pour des atomes d'oxygène dans un système de silice liquide à $T=3000$ K.

2.3 Analyses dynamiques

Au même titre que les corrélations spatiales, les corrélations temporelles et spatio-temporelles sont une source d'information sur la dynamique du réseau.

Nous allons commencer par étudier la corrélation spatio-temporelle la plus simple, celle associée à la fonction dite de van Hove, et en dériver une grandeur d'intérêt qui est purement temporelle, le déplacement carré moyen. Nous discuterons ensuite rapidement des résultats accessibles grâce à ces deux fonctions.

2.3.1 Analyse de Van Hove

La fonction de Van Hove est définie comme la corrélation de densité en deux points d'espace et de temps distincts

$$\rho G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \langle \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}', \tau) \rho(\mathbf{r}', \tau + t) \rangle_{\tau} \quad (2.3.1)$$

La moyenne est prise sur toutes les origines τ à partir desquelles la densité au temps $\tau + t$ est définie. Dans le cas d'un système homogène isotrope et uniforme, cette corrélation ne dépend que de la distance entre les deux points et se réduit après une intégration sur l'espace à :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i(\tau + t) - \mathbf{r}_j(\tau)|) \right\rangle_{\tau} \quad (2.3.2)$$

Cette fonction peut se décomposer en deux parties dont les origines sont distinctes :

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i(\tau + t) - \mathbf{r}_i(\tau)|) \right\rangle_{\tau}$$

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i(\tau + t) - \mathbf{r}_j(\tau)|) \right\rangle_{\tau}$$

La première de ces deux fonctions, $G_s(r, t)$, représente la probabilité qu'une particule se soit déplacée d'une distance r en un temps t dans la trajectoire d'une particule et est appelée fonction de Van Hove intrinsèque (ou self Van Hove). La seconde fonction $G_d(r, t)$ est appelée fonction de Van Hove distincte, et représente la densité de probabilité de trouver une particule autre que celle en $(r = 0, t = 0)$, à une distance r et après un temps t .

Il est à noter que la partie distincte $G_d(r, t)$ estimée en $t = 0$ est proportionnelle à la fonction de distribution radiale $g(r)$ (equation 2.2.3).

La partie self de la fonction de Van Hove correspond donc à la probabilité de trouver au bout d'un temps t un atome à une distance r de son point de départ. Estimée à $t = 0$, cette fonction sera toujours un delta de Dirac en $r = 0$, pour progressivement se décaler en s'étalant aux grandes distances avec les temps plus grands. Il est important de noter que les fonctions de Van Hove évaluées à des

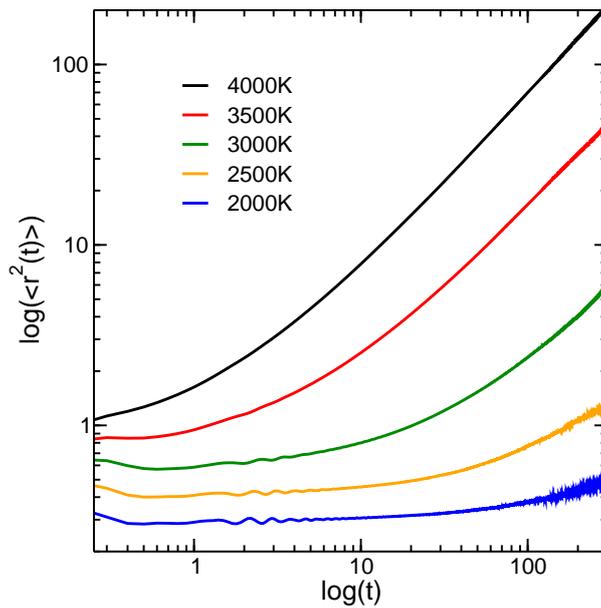


Fig. 2.7 Comportement avec la température décroissante, sur un intervalle court, du déplacement carré moyen d'atomes d'oxygène dans un système de silice. On remarque que le mouvement diffusif est de plus en plus retardé aux basses températures.

temps non nuls ne seront jamais symétriques car seule la valeur absolue de la distance est prise en compte.

Cette grandeur nous renseigne sur les conditions de la dynamique à conditions thermodynamiques fixées. En effet, à l'issue de la simulation d'un système, il est pertinent et particulièrement intéressant de considérer les corrélations spatio-temporelles d'espèces individuelles. Considérer une fonction de Van Hove pour tous les atomes sans les distinguer en fonction de leur masse et donc de leur mobilité serait se priver de la portée de ces fonctions, car les dynamiques peuvent dans certains cas différer grandement entre les espèces chimiques en présence.

2.3.2 Diffusion

De la fonction de Van Hove intrinsèque $G_s(r, t)$, on peut tirer par intégration les moments du déplacement moyen. Le plus utilisé de ceux-ci est le deuxième moment, aussi appelé déplacement carré moyen, ou MSD (Mean Square Displa-

ement). Il s'exprime comme

$$MSD(t) = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \int_V d^3r G_s(r,t) r^2 \quad (2.3.3)$$

$$= \langle (\mathbf{r}(t + \tau) - \mathbf{r}(\tau))^2 \rangle_\tau \quad (2.3.4)$$

Cette fonction est d'un intérêt tout particulier, car Einstein a relié [145] cette quantité au coefficient de diffusion par la relation

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{6t} \quad (2.3.5)$$

Comme le temps de la simulation est fini, il est donc nécessaire d'atteindre le régime diffusif pendant suffisamment longtemps pour pouvoir en mesurer le coefficient de diffusion caractéristique. Enfin, compte tenu de cette durée limitée de la simulation, la diffusion aux basses températures est inaccessible dans le verre. En effet, une courbe caractéristique de MSD se décompose en trois parties de longueurs variables, la première correspondant à un mouvement ballistique dans les temps très courts, la seconde représente un "effet de cage", où le MSD est à peu près constant et la troisième correspond à la partie diffusive à proprement parler aux temps longs. On peut remarquer en traçant le MSD à différentes températures (figure 2.7), qu'avec la température décroissante l'importance de l'effet de cage devient de plus en plus important pour finir par empêcher toute diffusion dans le temps de la simulation, lorsque la température devient suffisamment basse.

Chapitre 3

Les ions dans le verre

"Fortuna vitrea est; tum cum splendet, frangitur."

(La fortune est comme le verre, à l'éclat s'associe la fragilité.)

Publilius Syrus

(~85 av. J.-C. à ~43 av. J.-C.)

Nous nous intéressons à présent à l'utilisation des méthodes décrites au chapitre précédent, dynamique moléculaire et calcul de contraintes pour étudier l'effet de l'ajout d'espèces chimiques sur les propriétés structurales et dynamiques des liquides et des verres.

Le verre sodo-calcique est peut-être le verre industriel le plus répandu (près de 80% du verre produit mondialement est un silicate sodo-calcique) et dont la composition approchée est le fruit de nombreuses études et recherches de la part des verriers. On le trouve à la base de très nombreuses applications, une versatilité rendue possible par sa capacité à vitrifier en présence d'une grande variété d'éléments. L'optimisation de sa composition est donc essentielle pour l'ensemble des acteurs industriels du verre, afin d'atteindre aisément les propriétés voulues.

La diversité de ses propriétés observées s'obtient en ajoutant différents oxydes s'insérant dans le réseau vitreux pour y apporter plus de transparence optique, une meilleure résistance mécanique ou chimique, etc. Ces inclusions changent l'organisation structurale du verre, même si leurs effets induits apparaissent parfois grâce à des ajouts de quantités infimes. Beaucoup de ces modificateurs ont néanmoins une action très dépendante des propriétés sous-jacentes de la matrice ternaire.

De manière surprenante et malgré l'utilisation courante des verres basés sur une composition sodocalcique, les données expérimentales de structure sur les mélanges de composition purement ternaire sont rares. En effet, une grande partie de l'intérêt porté sur ces systèmes s'est concentré sur le problème de l'immiscibilité [146, 147], de la séparation de phase ou sur des mesures thermodynamiques. Nous n'avons donc pu comparer nos résultats de structure qu'à un seul système de composition proche, grâce à un travail récent sur la structure d'un système ternaire de Cormier et al. [148].

3.1 Précis des modélisations

Afin de trouver les raisons pour lesquelles la composition optimale la plus couramment choisie dans les verres sodocalciques était proche de $74 SiO_2 - 16 Na_2O - 10 CaO$, Kerner et Phillips [149, 150] ont étudié la formation de clusters de rigidité idéale dans le ternaire. Ces clusters ont été construits en suivant une règle de connectivité simple, chaque atome gardant le même nombre de liaisons et donc de contraintes radiales que celui qu'il possède dans sa formation moléculaire d'origine. C'est sur ce point que nous allons discuter lorsque nous aurons établi par nos simulations les coordinences et contraintes de chaque espèce.

Nous avons ici simulé trois compositions, chaque système formé de 3000

atomes et variant en quantité de modificateurs. Ces compositions ont été choisies (figure 3.1) parmi l'ensemble des systèmes de formule



Parmi les trois systèmes étaient compris une composition riche en silice ($x = 6$), une riche en modificateurs ($x = 18$) et une composition intermédiaire ($x = 12$).

Selon l'analyse de contraintes développée dans [149], les deux systèmes les plus riches en silice se classeraient dans les verres rigides sur-contraints et le troisième parmi les systèmes (réseaux) flexibles.

Le potentiel utilisé pour représenter les interactions à deux corps a été paramétré par Xiang et Du [152]. Il est constitué d'une interaction coulombienne à charges partielles, ainsi que d'un potentiel dit de Buckingham (eq. 3.1.2) complété par une forte répulsion à courte distance (eq. 3.1.3), le potentiel de Buckingham seul étant attractif à courte distance. Dans nos simulations, la jonction entre les deux contributions a été calculée de sorte que le potentiel d'interaction ainsi que sa dérivée première soient continus et dérivables. Leurs formes respectives sont les suivantes :

- Le potentiel de Buckingham,

$$U_{ij}(r) = A_{ij}e^{-r/\rho_{ij}} - C_{ij}/r^6 \quad (3.1.2)$$

- La partie répulsive ajoutée servant à éviter l'effondrement du système à haute température

$$V(r) = \frac{B_{ij}}{r^{n_{ij}}} \quad (3.1.3)$$

Le potentiel de Buckingham est un potentiel à trois paramètres, qui se dé-

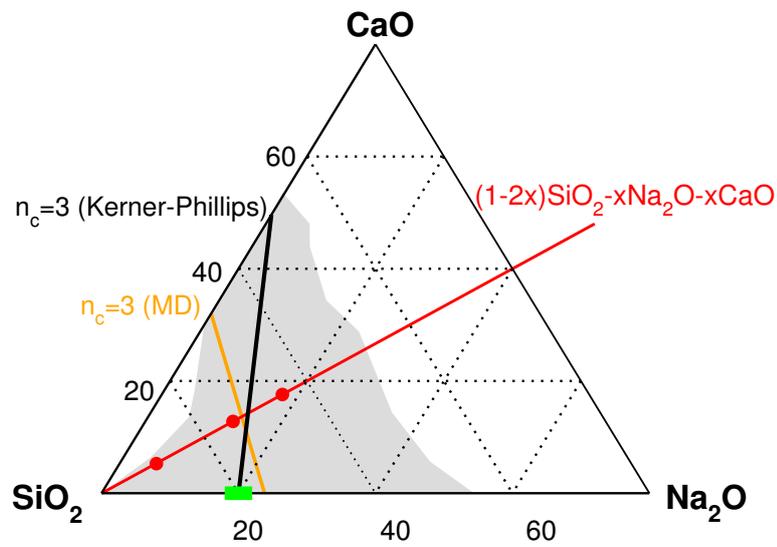


Fig. 3.1 Triangle de composition des silicates sodo-calciques. La zone grise représente la zone de vitrification [151] et la ligne noire l'ensemble des systèmes isostatiques prévus par [149]. Les trois points rouges représentent les systèmes explorés ici, et en orange la ligne de stabilité isostatique extraite de ce travail (voir plus loin). La phase intermédiaire détectée dans le système binaire de silicate de sodium [76] est représentée par l'intervalle de compositions en vert.

compose en deux termes d'origines distinctes. Il a été proposé comme une simplification du potentiel de Lennard-Jones dans l'étude des gaz nobles, pour ensuite voir son application étendue à d'autres systèmes. Le terme exponentiel représente l'ensemble répulsif des interpénétrations de couches électroniques, alors que le deuxième terme est attractif et incarne les forces de dispersion entre les particules.

Quant à la partie répulsive additionnelle (equation 3.1.3), elle est nécessaire à haute température pour éviter son effondrement, sa désactivation devenant possible pour $T \leq 3000 K$, elle ne change alors pas de manière visible les facteurs de structure obtenus à basse température.

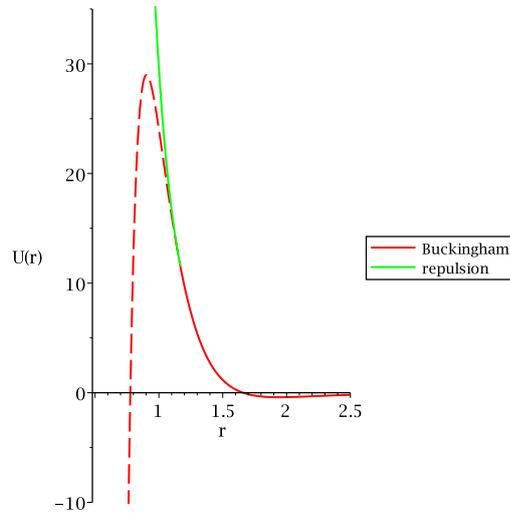
paire ^{charge}	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eV.Å ⁶)	B_{ij} (eV.(Å) ^{n_{ij}})	n_{ij}
$O^{-1.2} - O^{-1.2}$	2029.2204	0.343645	192.58	103.0558617	5.076353083
$O^{-1.2} - Si^{2.4}$	13702.905	0.193817	54.681	29.64837722	6.071928025
$O^{-1.2} - Na^{0.6}$	4383.7555	0.243838	30.70	46.86813584	4.217372073
$O^{-1.2} - Ca^{1.2}$	7747.1834	0.252623	93.109	87.41972778	4.644955524

Table 3.1 Paramètres du potentiel de paires utilisé pour les simulations, et charges partielles des différents éléments, d'après [152].

Il est à signaler que ce potentiel de paires ne contient pas, hormis la partie coulombienne, d'interactions entre les paires Si-Si, Na-Na et Ca-Ca.

Les trois systèmes simulés ont été initialisés puis traités de la même manière lors de la trempe. Chacun a été initialement constitué en positionnant les atomes de manière aléatoire sur un réseau, puis en lançant une trajectoire en (N, P, T) à 5000 K et à pression nulle. Une fois équilibré, chaque système a ensuite été refroidi par paliers de 500 K toutes les 2 ns jusqu'à atteindre 300 K , subissant donc une trempe par paliers à la vitesse de 0.25 $K.ps^{-1}$. Chaque trajectoire a été initialisée dans l'ensemble (N, P, T) à pression nulle et température constante, puis accumulée durant 2 ns dans l'ensemble (N, V, T) , avec un intervalle de temps de 2 fs.

Fig. 3.2 Représentation du potentiel de paires entre deux atomes de silice et d'oxygène. En rouge le potentiel de Buckingham, qui forme un puits de potentiel à courte distance ($r < 1 \text{ \AA}$). En vert la partie répulsive, empêchant l'interpénétration des atomes.



3.2 Structure

Les densités obtenues à 300 K et pression nulle sont très proches de valeurs expérimentales. Nous obtenons en effet $\rho_{sim} = \{2.41, 2.49, 2.59\} \text{ g.cm}^{-3}$, pour des teneurs en modificateurs respectivement de $x = \{6, 12, 18\}$. Ces valeurs sont à comparer avec des valeurs tabulées [151, 153] ou extrapolées, $\rho_{exp} = \{2.31, 2.46 \text{ et } 2.60\} \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement, soit un écart de l'ordre de 4 % pour la composition la plus riche en silice et plus faible pour les deux autres. Comme discuté dans la référence [154] sur un système de silice, l'histoire thermique d'une trajectoire peut donner lieu à des variations de la densité d'un même système allant jusqu'à 5 %.¹

Pour la composition intermédiaire, les résultats structuraux sont en assez bon accord avec des mesures expérimentales sur un système proche, obtenues

1. C'est d'ailleurs un phénomène similaire qui a été constaté [155] lors des expériences successives amenant à la mise en évidence de plus en plus précise de la phase intermédiaire que l'on peut observer sur la figure 1.11. Les compositions contenant plus de contraintes que la composition isostatique ont nécessité une relaxation plus grande que celles en contenant moins. Nos trois systèmes présentant la même relaxation, il n'est pas surprenant que les systèmes les plus contraints s'éloignent plus des données expérimentales que celui qui est sous-contraint.

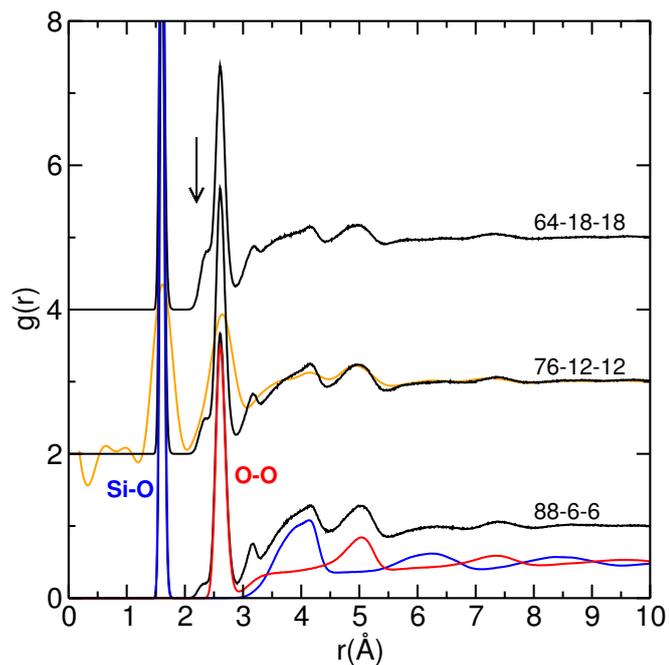


Fig. 3.3 Fonctions de corrélation de paire totale $g(r)$ des différents verres sodocalciques simulés. Les courbes bleues et rouges représentent respectivement les contributions des paires Si-O et O-O. La courbe obtenue expérimentalement par Cormier et al. pour un sodocalcique proche (75-10-15) est en orange [148], superposée au système simulé de composition la plus proche (76-12-12). La flèche indique l'épaule dans la $g(r)$ dû aux ions, voir le texte et la figure 3.5

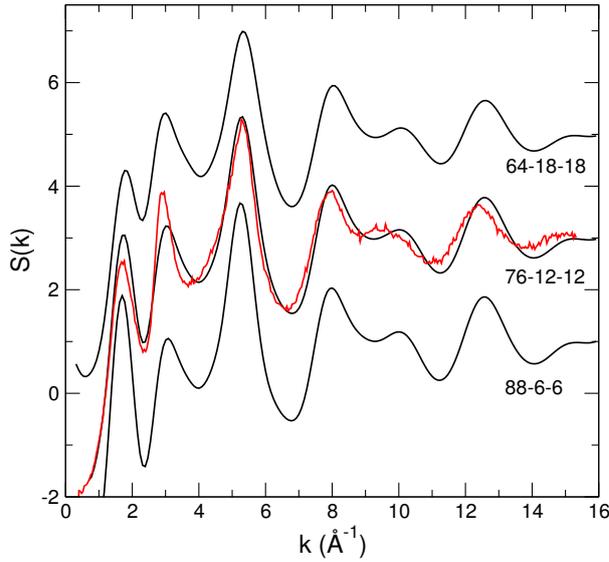


Fig. 3.4 Facteurs de structure totaux $S(k)$ calculés pour les trois systèmes, et comparés à celui d'un système expérimental proche (75-15-10) [148], obtenu par diffraction de neutrons (courbe rouge).

par diffraction de neutrons, de composition $75 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ Na}_2\text{O} - 10 \text{ CaO}$ [148]. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.3 représentant les fonctions de corrélations de paires totales $g(r)$, l'essentiel des pics est reproduit. Il faut aussi remarquer que les simulations donnent très souvent [156] une mesure du système beaucoup plus structurée que l'expérience. En effet, les $g(r)$ expérimentales sont obtenues par transformée de Fourier du facteur de structure $S(k)$ obtenu par diffusion de neutrons ou de rayons X à k fini, ce qui génère d'ailleurs les oscillations non physiques observables aux courtes distances ($r < 1 \text{ \AA}$) sur la figure 3.3, cela induit d'ailleurs un étalement des pics de la $g(r)$.

C'est donc pour cette raison que les premiers maximums (à 1.61 \AA et 2.61 \AA) sont aussi marqués. Ce n'est pourtant pas un écueil pour notre étude des contraintes topologiques car nous sommes principalement intéressés par la structure locale décrite par les premiers voisins (représentés dans les corrélations Si-O et O-O respectivement en bleu et rouge sur la figure 3.3), structure qui forme le réseau vitreux et qui ne change pas dans les expériences à température ambiante. Cette structure plus marquée implique que les liaisons entre les espèces du réseau sont plus marquées à la température et pression ambiante, où l'on compare avec

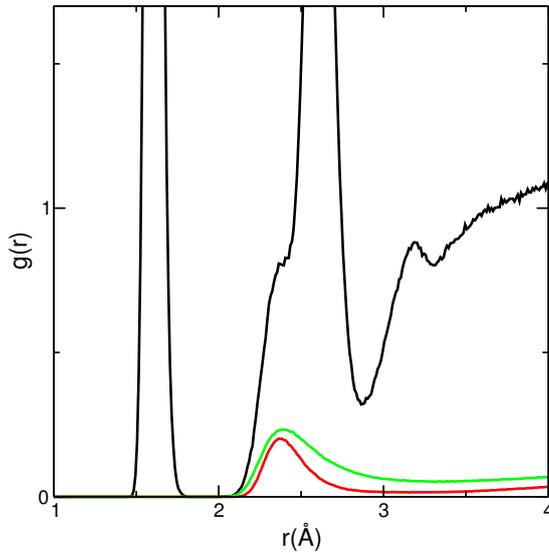


Fig. 3.5 Grossissement de l'épaulement de la fonction $g(r)$ (figure 3.3) du système le plus riche en modificateurs (64-18-18). En rouge et vert, respectivement les contributions des paires Na - O et Ca - O.

ces résultats expérimentaux. Le système étant considéré solide sur les temps et conditions explorés (en simulation comme en expérience), les contraintes y seront de toute manière intactes entre les espèces du réseau.

Dans l'espace réciproque, les facteurs de structure $S(k)$ (figure 3.4) semblent aussi être en bon accord avec celui obtenu expérimentalement (par les mêmes méthodes [148]), avec des éléments caractéristiques composant le facteur de structure bien reproduits, comme le maximum principal à 5.5 \AA^{-1} ou ceux à faibles (1.5 et 3.0 \AA^{-1}) ou grands (8.0 et 11.5 \AA^{-1}) vecteurs d'ondes.

On constate que la fonction de corrélation de paires est dominée par les contributions du réseau, c'est-à-dire par les corrélations Si - O (à 1.61 \AA , courbe bleue de la figure 3.3) et O - O (à 2.61 \AA , courbe rouge de la figure 3.3), et ce, quelle que soit la composition du système. Ces deux contributions ne changent pas visiblement avec la quantité de modificateur, le caractère tétraédrique du réseau est donc maintenu sur l'ensemble de compositions échantillonné. Du reste, les deux distances typiques à courte distance (d_{SiO} et d_{OO}) sont celles impliquées entre le sommet et le centre du tétraèdre.

Cependant, avec l'augmentation du nombre de modificateurs on voit appa-

raître un épaulement dans la fonction de distribution $g(r)$ à une distance sensiblement inférieure à la distance des premiers voisins oxygène-oxygène ($\simeq 2.37 \text{ \AA}$, montré par la flèche dans la figure 3.3), épaulement dont l'intensité croît avec la quantité de modificateurs. En extrayant les contributions provenant des paires Na-O et Ca-O du total (figure 3.5), on voit que cet épaulement est effectivement dû à l'émergence de deux distances caractéristiques (2.35 \AA et 2.38 \AA) correspondant aux distances entre les ions (sodium et calcium) et leurs premiers voisins oxygènes.

En détaillant les contributions partielles des distributions de paires $g_{ij}(r)$, on peut enfin constater que les corrélations entre les espèces du réseau (Si et O) changent peu à l'ordre des premiers voisins ($r < 4 \text{ \AA}$) à travers les trois compositions étudiées. Il en est de même pour les corrélations centrées sur les ions, même si la composition riche en silice diffère légèrement des deux autres dans les corrélations entre ions sodium (figure 3.6).

À partir des corrélations partielles entre ions (figure 3.6), on voit que les distances caractéristiques entre ions (3.2 \AA) sont supérieures aux distances entre les ions et les atomes d'oxygène proches (2.37 \AA), et le premier pic de ces corrélations ion-ion n'intervient qu'au niveau du premier minimum (3.2 \AA) des distributions ion-oxygène (Na-O, Ca-O, figure 3.6). L'environnement immédiat, c'est-à-dire la première sphère de coordinence, des ions sodium comme des ions calcium est donc constitué d'atomes d'oxygène. On peut remarquer que les intensités des premiers pic de corrélation Ca-O et Na-O augmentent avec la quantité d'ions, indiquant un effet de la quantité de modificateurs sur l'environnement des ions (de plus, cela s'ajoute aux nombreuses études sur l'aggrégation des ions [157]). En effet, si l'importance de ce premier pic augmente, cela signifie que les premiers voisins des ions sont plus localisés et donc moins enclins à se déplacer, pouvant donc conduire à des contraintes plus importantes autour des ions pour

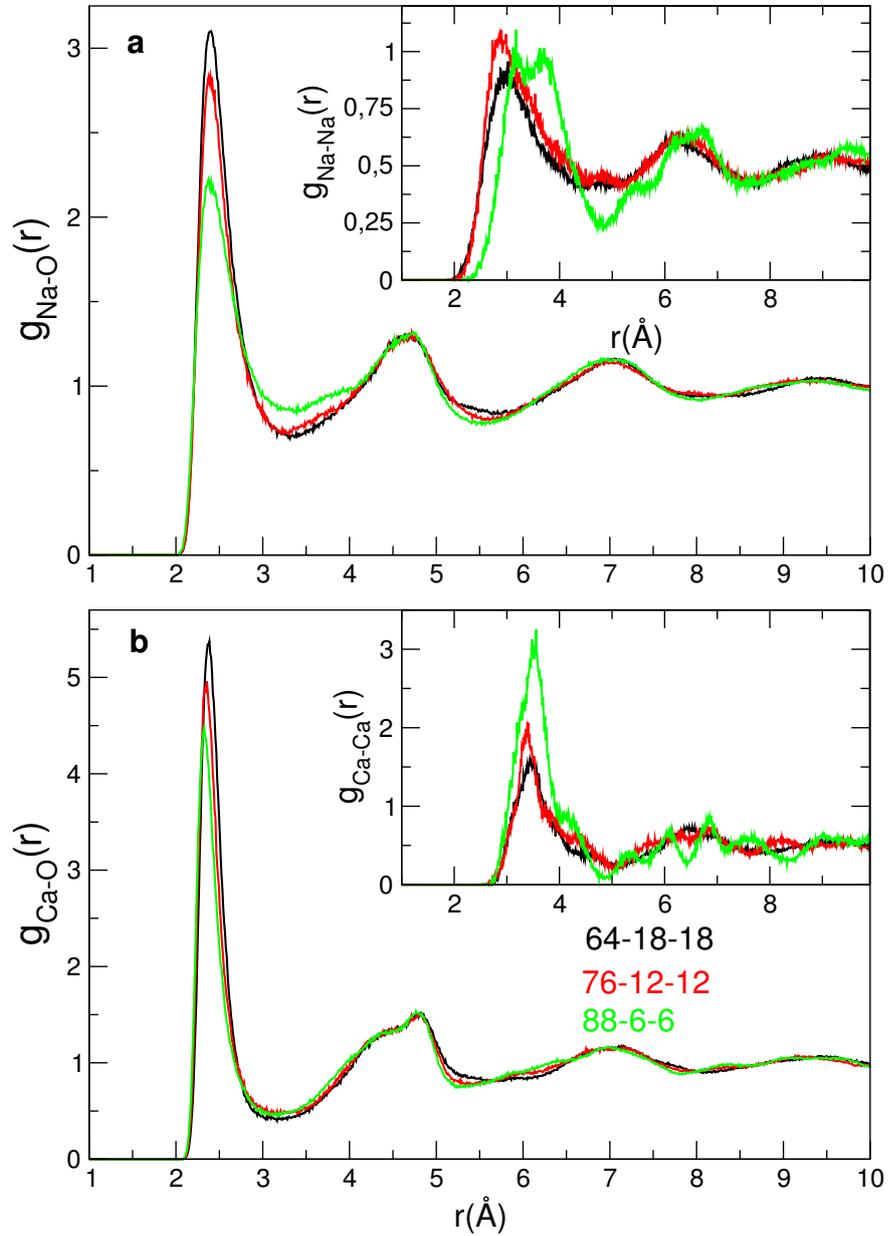


Fig. 3.6 Fonctions de corrélations des paires entre atomes d'oxygène et ceux de sodium ($g_{\text{NaO}}(r)$, **a**), et ceux de calcium ($g_{\text{CaO}}(r)$, **b**) pour les trois compositions. Les inserts correspondent aux corrélations cation-cation correspondantes.

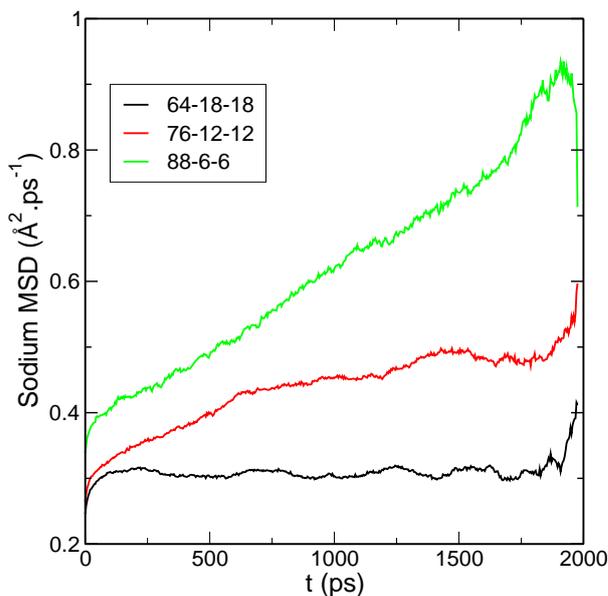


Fig. 3.7 Déplacement carré moyen des atomes de sodium à 300 K pour les trois compositions. On remarque que la mobilité des ions s'amoin-drit avec la quantité de modificateurs présents. Les MSD des atomes de calcium suivent exactement la même ten-dance, ils ne sont pas représenté ici par souci de lisibilité.

les compositions plus riches en modificateurs. On peut effectivement constater sur la figure 3.7 que le déplacement carré moyen des ions est moins important dans les systèmes les plus riches en modificateurs, ce qui est en accord avec des mesures expérimentales de mobilité d'ions dans des verres sodo-calciques [158]. Il est cependant à noter l'absence de régime diffusif sur la figure 3.7.

Dans nos simulations, les distances caractéristiques $d_{Na-O} \simeq 2.38 \text{ \AA}$ et $d_{Ca-O} \simeq 2.35 \text{ \AA}$ ne changent pas avec la composition, et sont très proches des distances mesurées dans les systèmes binaires correspondants ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$) par diffusion de neutrons (respectivement $d_{Na-O} \simeq 2.36 \text{ \AA}$ et $d_{Ca-O} \simeq 2.40 \text{ \AA}$ [159, 160]), ainsi que des distances calculées dans des simulations *ab initio* [161] de systèmes binaires et ternaires.

Par la suite, nous distinguerons deux types d'oxygènes différents, suivant une nomenclature bien établie et mentionnée plus haut (figure 1.16) : les BO ("Bridging Oxygen" ou oxygène pontant) seront ceux possédant leurs deux premiers voisins parmi les atomes de silicium, et les NBO ("Non Bridging Oxygen" ou oxygène non pontant) ne possédant qu'un seul atome de silicium à proximité,

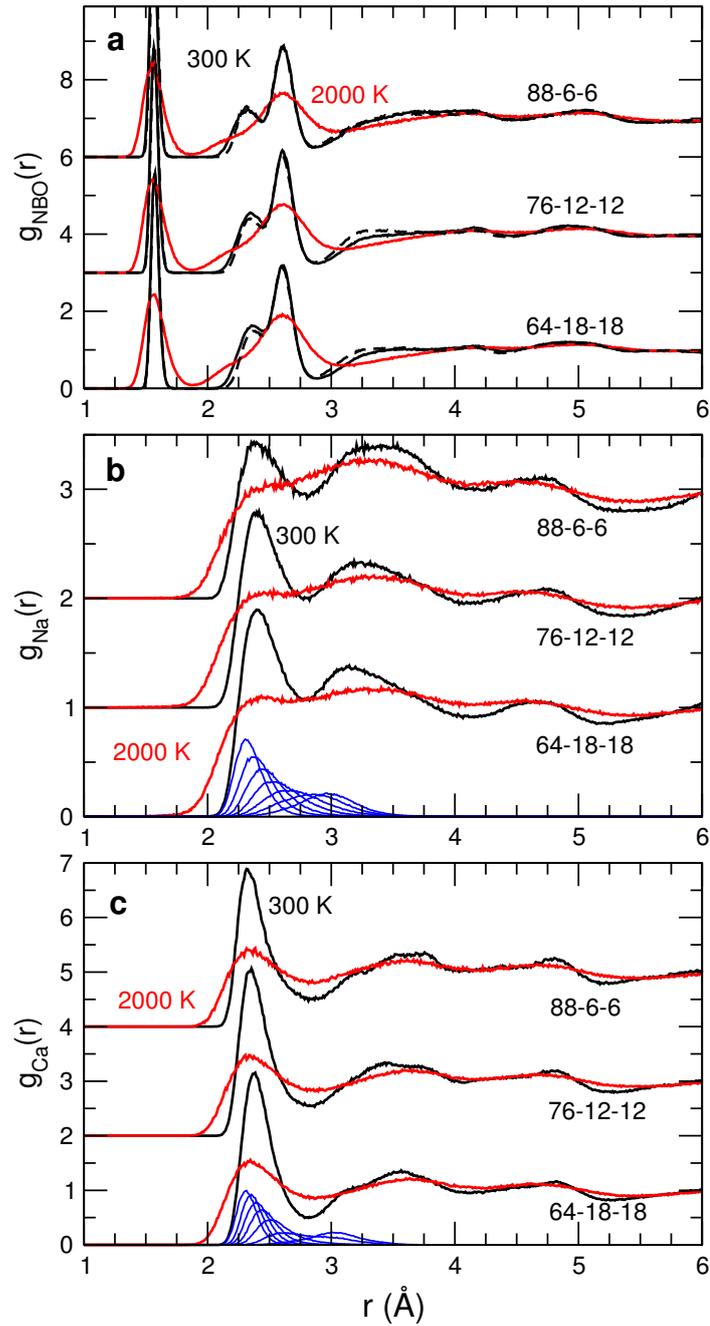


Fig. 3.8 Fonctions de corrélations de paires pour les trois compositions et pour deux températures différentes (300 K en noir et 2000 K en rouge), centrées sur les NBO, atomes de sodium (Na) et atomes de calcium (Ca), décomposées pour les deux dernières en distributions de voisins (courbes bleues). Dans le graphique **a**) les contributions des NBO - Ca et des NBO - Na ont été séparées, représentées respectivement en ligne pleine et en ligne pointillée.

le deuxième voisin appartenant à une autre espèce (sodium ou calcium). Ayant ainsi séparé les oxygènes en deux populations, on peut de nouveau établir des fonctions de corrélations de paire (figure 3.8). En revenant sur l'épaule du second maximum de la $g(r)$ (figure 3.3) correspondant à la corrélation entre atomes d'oxygène discuté plus haut, on constate qu'il provient des contributions des NBO.

Les distances caractéristiques NBO-ion sont plus grandes que celle entre silicium et oxygène, les ions se trouvant quasiment au niveau de la 2^{nde} sphère de coordinence des atomes d'oxygène, le décompte des contraintes autour des NBO ne peut donc pas se faire de la même manière qu'autour des BO. Seules les liaisons Si-O seront comptées autour des oxygènes, celles entre atomes d'oxygène et ions seront dénombrées autour de ces derniers.

Sur la figure 3.8-a) on peut constater que, dans la construction de $g_{NBO}(r)$, les contributions des NBO ayant un voisin sodium sont équivalentes à celles des NBO ayant un voisin calcium. L'environnement des NBO est donc peu affecté par la nature de l'ion voisin, calcium ou sodium. Sur les figures 3.8-b) et 3.8-c), les décompositions en premiers voisins (voisins instantanés, voir chapitre précédent) des distributions radiales autour des ions sodium et calcium nous indiquent que leur première sphère de coordinence est peu marquée. En effet, ni $g_{Na}(r)$, ni $g_{Ca}(r)$ ne tendent vers zéro entre leurs premier et second maximums, aux distances de l'ordre de 2.8 Å, et les distributions de voisins (courbes bleues) se chevauchent et ne présentent pas de séparation nette autour du minimum des fonctions de corrélations de paires. La comparaison avec une température plus élevée (2000 K contre 300 K) nous montre que les ions sodium perdent avec l'augmentation de la température la structuration établie autour d'eux à 300 K, cet effet étant moins marqué pour les ions calcium. Ceux-ci conservent un minimum visible (courbe rouge, figure 3.8b).

En se servant de l'équation 2.2.5, on calcule les coordinences en intégrant chaque distribution centrée sur une espèce particulière jusqu'à son premier minimum, et l'on retrouve que $n_{Si} = 4$ et $n_{BO} = 2$ pour les espèces composant le réseau. En revanche, on constate que le nombre de voisins autour des ions change avec la composition. En effet, on trouve $n_{Na} = \{3.95, 4.62, 5.03\}$ et $n_{Ca} = \{5.03, 5.35, 5.55\}$ respectivement pour les compositions pauvre (88-6-6), intermédiaire (76-12-12) et riche (64-18-18) en modificateur. Le calcul des coordinences des NBO donnent $n_{NBO} = 1$, car comme précisé précédemment les ions se trouvent quasiment au niveau de la seconde sphère de coordinence des oxygènes, le premier pic de la fonction $g_{NBO}(r)$ sera donc exclusivement constitué des contributions entre oxygènes non pontants et atomes de silicium.

3.3 Contraintes

L'analyse théorique des contraintes de Phillips et Thorpe appliquée aux réseaux moléculaires (exposée au premier chapitre), ne peut être utilisée aussi simplement ici. En effet, comme le montre la figure 3.8-a), les ions ne sont pas dans la première sphère de coordinence des atomes d'oxygène, seuls les atomes de silicium y sont présents. Inversement, les atomes d'oxygène constituent la première sphère de coordinence des ions (figure 3.8-b) et c)). Cette subtilité est due à la grande différence entre les longueurs caractéristiques O-Si et O-ion, et ne permet donc pas d'affirmer si des contraintes sont actives entre les ions et les atomes oxygènes. De plus, les distributions de voisins autour des ions ne sont pas aisément séparables entre première et seconde sphère de coordinence. Par conséquent il est nécessaire d'avoir recours à une analyse en termes de déviations standard afin de trancher sur le nombre de contraintes actives et brisées, en se basant sur un argument similaire à celui de Lindemann [92]. Exposé en

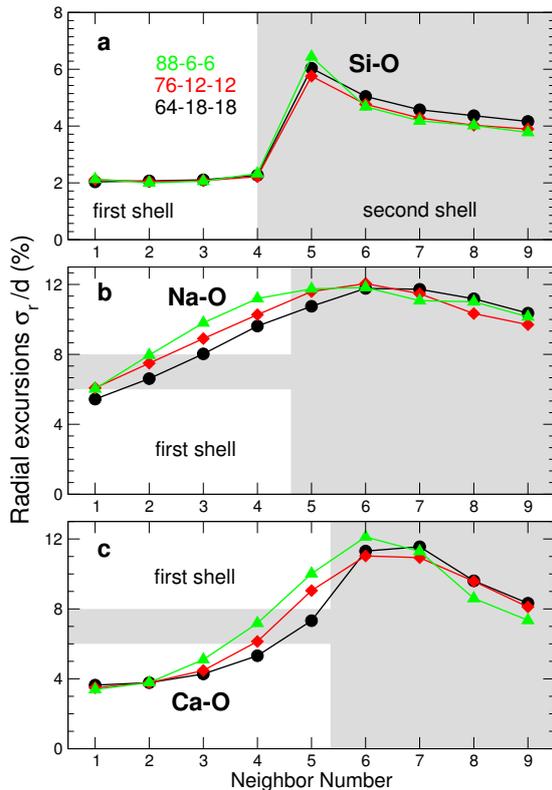


Fig. 3.9 Déviations standard des 9 premiers voisins pour des paires d'atomes données et pour les trois compositions du sodocalcique. **a)** Si-O, **b)** Na-O, **c)** Ca-O.

1.5.3, celui-ci établit un seuil de déviation par rapport à la longueur moyenne au-delà duquel une contrainte est brisée), et a été développé dans le cadre de la modélisation par Bauchy et Micoulaut [91] sur un système binaire de silicate de sodium.

3.3.1 En duo

Les déviations standard radiales considérées ici découlent directement des décompositions des fonctions de corrélations en contributions individuelles de voisins, comme montré sur la figure 3.8 (courbes bleues). De chacune des ces distributions, nous avons extrait le second moment pour distinguer quels premiers voisins restent fixes et liés, et présentent donc une faible déviation standard. La figure 3.9 montre ces déviations standard pour les distributions de premiers voisins rapportée à leur distance moyenne ($\sigma_r / \langle d \rangle$) pour des paires d'atomes

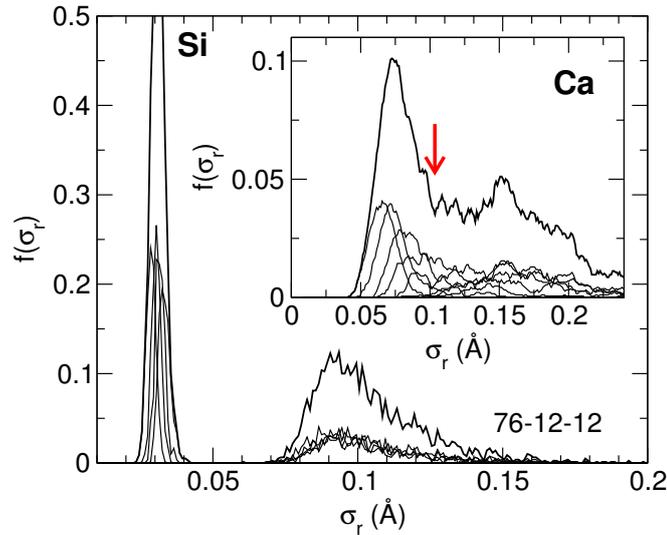


Fig. 3.10 Distribution de déviations standard radiales pour les premiers voisins autour des atomes de silicium et de calcium (insert). La flèche indique le premier minimum de la somme des distributions individuelles.

données : Si-O, Na-O et Ca-O. Nous représentons donc le ratio des seconds et premiers moments afin de pouvoir appliquer le critère de Lindemann (voir §1.5.3). Dans le cadre **a**), les atomes de silice ont bien quatre voisins à faible déviation standard. Les suivants ne sont plus dans la première sphère de coordination, délimitée par la zone grise. Dans les cadres **b**) et **c**), la bande grise horizontale représente une limite approximative autour de 7% de $\sigma_r / \langle d \rangle$, symbolisant le seuil de Lindemann. Celui-ci est un critère qualitatif [92] selon lequel les déplacements atomiques sont présents lorsque le déplacement carré moyen atteint 10% de la distance au plus proche voisin. Le ratio du second au premier moment abaisse cependant les valeurs représentées, c'est pourquoi la limite sus-mentionné est de 7% et non 10%. Ce critère appliqué autour des ions nous donne les nombres de contraintes d'étirement suivants : entre 1 et 2 autour du sodium et entre 3 et 4 autour du calcium.

Afin de préciser ce dénombrement rapide de contraintes, nous allons suivre

la démarche de Bauchy et Micoulaut [91], privilégiant dans un deuxième temps le calcul des distributions de déviation standard $f(\sigma)$, afin d'établir une limite exacte entre contrainte brisée et intacte. On constate alors (figure 3.10) que $f(\sigma)$ est bimodale et que les distributions ont deux contributions. La première contient les faibles déviations standard et correspond aux contraintes actives. La seconde contribution correspond aux contraintes brisées, qui présentent une déviation standard importante ($\simeq 0.15 \text{ \AA}$). Les deux groupes étant séparés par le minimum de la somme de ces distributions, et chaque distribution étant normalisée à l'unité, il suffit d'intégrer la distribution totale jusqu'à son premier minimum pour obtenir le nombre de contraintes actives, suivant une stratégie semblable à celle déjà développée pour le calcul du nombre de coordination (equation 2.2.5).

On trouve alors un nouveau décompte, plus précis, des contraintes d'étirement : $n_{BS}(Si) = 4/2$, $n_{BS}(BO) = 2/2$, $n_{BS}(NBO) = 1/2$, $n_{BS}(Na) = 1.6, 1.8, 1.8$, $n_{BS}(Ca) = 3.4, 3.2, 3.2$, respectivement pour les compositions $x = 6, 12, 18$. Comme détaillé plus haut, les contraintes d'étirement sont considérées équitablement partagées entre les espèces du réseau (Si et BO), contrairement à celles autour des ions qui leur sont propres et non partagées par les atomes d'oxygènes (BO ou NBO) les environnant. Ne sont donc comptées autour des NBO que les moitiés de liaisons qu'ils partagent avec les atomes de silicium, les seuls présents dans leur première sphère de coordinence.

3.3.2 En trio

En suivant la même analyse, il est possible de distinguer les contraintes de balancement (BB) actives de celles ne contribuant pas à la rigidité. En examinant tout d'abord en parallèle les distributions angulaires et leurs second moments sur l'exemple canonique du tétraèdre entourant le silicium (figure 3.11), on voit que

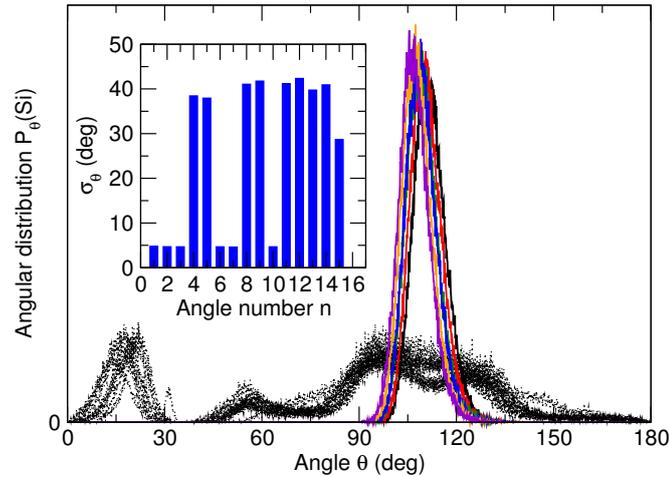


Fig. 3.11 Distributions des angles centrés sur le silicium avec ses six premiers voisins. En couleur sont ceux impliquant uniquement les 4 premiers voisins. Dans l'insert, les déviations standard associées à chaque angle. Voir le chapitre 2 pour le système de numérotation des angles.

les angles dont la distribution est centrée autour de 109° (l'angle du tétraèdre), c'est-à-dire les 6 angles définis par les 4 premiers voisins du silicium, ont une déviation standard faible. Toutes les autres distributions angulaires impliquant des voisins en dehors de la première sphère de coordination présentent une déviation standard bien plus grande que les précédentes. De cette analyse on tire qu'il y a 5 contraintes de balancement centrées sur le silicium correspondant aux 5 angles indépendants définissant le tétraèdre.

C'est donc en traçant les déviations standard des distributions d'angles centrés autour de chacune des espèces (figure 3.12) que l'on vérifie l'absence de contraintes angulaires autour des ions, ainsi qu'autour des oxygènes non pontants (alors qu'il en existe bien une centrée sur chaque oxygène BO puisque la déviation standard associée au premier angle du BO, l'angle Si-O-Si, est en dessous du seuil déterminé dans [91] à partir des distributions $f(\sigma)$). Le décompte des contraintes angulaires à température ambiante se réduit donc à :

$$n_{BB}(Si) = 5, n_{BB}(BO) = 1.$$

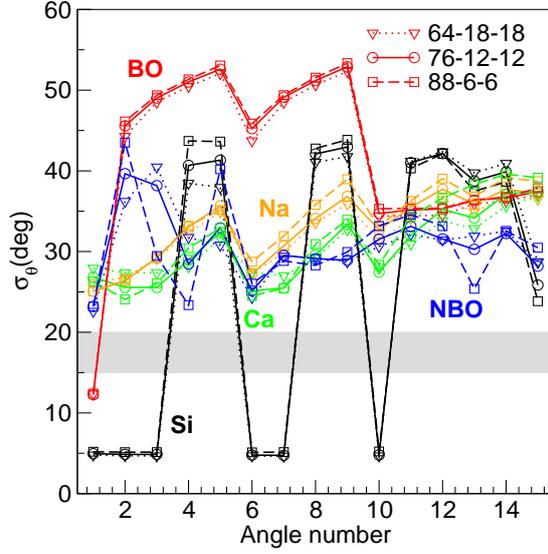


Fig. 3.12 Déviations standard des distributions d'angles centrés autour des atomes de chaque espèce et pour les trois compositions. la bande grise est issue de [91] et marque la séparation approximative entre les contraintes actives et inactives.

3.3.3 Ensemble des contraintes

Avant de pouvoir établir le nombre total de contraintes dans un système, il est encore nécessaire d'en dénombrer les espèces. Dans une composition de formule $(1 - 2x) SiO_2 - x Na_2O - x CaO$, il y a $3 - 6x + 3x + 2x = 3 - x$ particules et les atomes de silicium en représentent une fraction $n_{Si} = (1 - 2x)/(3 - x)$. Les proportions de chacun des ions sont $n_{Na} = 2x/(3 - x)$ et $n_{Ca} = x/(3 - x)$. Enfin la proportion de NBO peut être calculée sur un argument de stœchiométrie, chaque atome de sodium s'associe à un oxygène pour former un NBO, alors que chaque atome de calcium en forme deux ; la quantité de NBO suivant cet argument est donc $n_{NBO} = n_{Na} + 2n_{Ca} = 4x/(3 - x)$ (qui implique une fraction de BO suivant $\eta = n_{BO}/n_O = (1 - 3x)/(1 - x)$), ce qui est en accord avec ce que nous vérifions dans les simulations. Le nombre moyen de contraintes par atome est donc donné par :

$$\begin{aligned}
 n_c(x) &= (5 + 2)n_{Si} + (1 + 1)n_{BO} + \frac{n_{NBO}}{2} + \left[n_c^{BS}(Ca) + 2n_c^{BS}(Na) \right] \frac{x}{3 - x} \\
 &= \frac{11 - 24x + x \left[n_c^{BS}(Ca) + 2n_c^{BS}(Na) \right]}{3 - x}
 \end{aligned}$$

où les nombres de contraintes d'étirement autour des ions dépendent de la composition comme nous venons de le voir. Pour chacune des compositions, on peut alors établir en suivant les critères précédents (pour les contraintes de BS l'intégration jusqu'au minimum de la distribution de déviation standard comme sur la figure 3.10, pour les BS la distinction faite sur la figure 3.12 suffit) des bornes sur le nombre de contraintes par atome. Ainsi, le système riche en silice ($x = 6$) est rigide surcontraint car il a un nombre de contraintes par atome ($3.33 < n_c < 3.39$) supérieur à trois, le système riche en modificateurs sera lui flexible ($2.75 < n_c < 2.80$) et la composition intermédiaire est rigide quasiment isostatique ($3.08 < n_c < 3.10$).

Pour accroître l'intérêt de cette étude, il est intéressant de formuler la précédente équation pour un système plus général de formule $(1 - x - y) SiO_2 - x Na_2O - y CaO$:

$$n_c = \frac{11 - 12(x + y) + yn_c^{BS}(Ca) + 2xn_c^{BS}(Na)}{3 - y} \quad (3.3.1)$$

Il est maintenant possible d'étendre cette analyse aux systèmes binaires pour en mesurer les limites, les plages de compositions où ces systèmes sont dans une phase isostatique étant délimitées par l'expérience [162, 78]. Dans le cas du binaire NS (silicate de sodium), on obtient avec les résultats de cette étude une transition rigide-flexible pour $x \sim 20-24\%$ (suivant le nombre de contraintes radiales associées au sodium), ce qui est en accord avec les mesures expérimentales [76], où une transition rigide-flexible a été mesurée entre 18 et 22% de modificateur. Dans le cas du binaire CS (silicate de calcium), c'est à $x \sim 35 - 40\%$ que l'on prédirait une telle transition, composition sensiblement plus faible en calcium que celle mesurée expérimentalement (située entre 40 et 50%) [78, 162].

Ce dernier écart est intéressant à discuter puisque nous voyons sur la figure

3.3 qu'avec une quantité croissante de modificateurs, les déviations standard des 4èmes et 5èmes voisins baissent significativement, et la figure 3 de la référence [78] nous montre les déviations standard des voisins du calcium plus basses pour ces deux voisins dans le système $CaSiO_3$, soit pour une fraction d'oxyde de calcium de 50%. La quantité de contraintes associées aux ions calcium semble donc avoir une dépendance plus importante à la composition que ce que nous avons pu constater, ce qui limite la portée de notre étude dans ce sens.

La prédiction que nous faisons donc pour une ligne d'isostaticité suivant le critère de Maxwell sera représentée dans le triangle de composition ternaire par la droite :

$$2 = 2x [6 - n_c^{BS}(Na)] + y [9 - n_c^{BS}(Ca)] \quad (3.3.2)$$

Cette droite est, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1 où elle est rapportée en orange, en désaccord avec la prédiction faite par le modèle de Kerner-Phillips [149]. Nous reviendrons plus loin sur ces désaccords, après avoir examiné les modes de vibrations dans chacun des systèmes à l'étude.

3.4 Discussion

3.4.1 Examen des "modes mous"

Les "modes mous" (floppy modes) sont très souvent discutés dès lors que l'on aborde le sujet des réseaux flexibles. Ce sont des modes de vibration aux très basses fréquences, et qui sont supposés être créés par les vibrations d'atomes faiblement ou peu liés.

Nous avons donc entrepris de calculer la densité d'états vibrationnels (Vibrational Density Of State, VDOS) de deux manières différentes. La première en

utilisant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses

$$g(\omega) = \frac{1}{Nk_B T} \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{v}_j(t) \mathbf{v}_j(0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (3.4.1)$$

et la deuxième en calculant les valeurs propres de la matrice dynamique en calculant puis diagonalisant la matrice hessienne, définie comme :

$$H_{ij} = \frac{\partial V(r)}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \quad (3.4.2)$$

où $V(r)$ est le potentiel d'interaction donné en 3.1.2. La première approche est la transformée de Fourier d'une statistique effectuée sur les vitesses dans le temps et ne permet donc pas d'identifier l'origine d'un mode donné (c'est-à-dire de la configuration d'atomes associée), seulement des spectres de chaque espèce atomique. À contrario, la méthode utilisant la matrice hessienne permet d'accéder directement aux modes de vibration réels du système, mais la statistique ne permet d'accéder qu'aux $3N - 3$ modes disponibles dans le système, ce qui donne pas accès à une aussi bonne résolution que par l'auto-corrélation des vitesses. De plus, la diagonalisation d'une matrice de taille $3N$ est un calcul lourd dès lors que la matrice se remplit loin de sa diagonale c'est à dire que les modes de vibration proviennent d'ensembles d'atomes et non plus d'atomes isolés.

Sur la figure 3.13 sont représentés les VDOS pour les trois systèmes en utilisant les équations 3.4.1 et 3.4.2, ainsi que celles de la silice (spectre expérimental et autocorrélation des vitesses sur un système modèle [163], courbe et points rouges) afin de comparer avec le spectre de la composition riche en silice. On constate que la VDOS du système le plus riche en silice se décompose en une bande large entre 0 et 20 THz (83 meV), une deuxième bande constituée d'un pic à 32 THz (132 meV) et un pic secondaire à 37 THz (153 meV). Comparé au

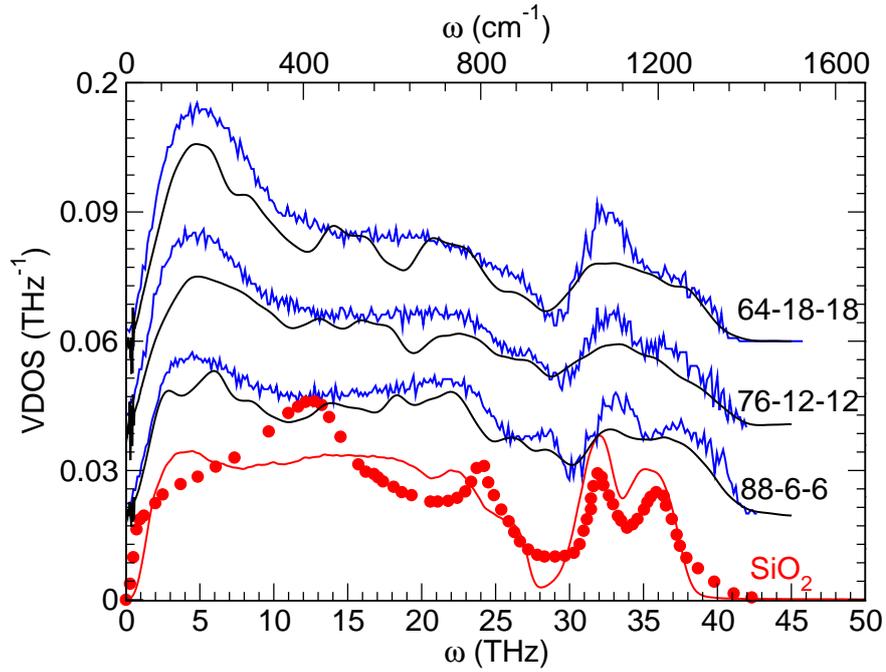


Fig. 3.13 Densités d'états vibrationnels (VDOS) calculées pour les trois compositions sélectionnées. Les courbes en noir indiquent le calcul par l'autocorrélation des vitesses (eq 3.4.1) et celles en bleu par la matrice dynamique (eq. 3.4.2). Le spectre expérimental de la silice est indiqué (en points rouges) ainsi que la VDOS (ligne rouge continue) en utilisant l'autocorrélation des vitesses sur une modélisation [163].

spectre de la silice ou au modèle de silice amorphe, la bande de haute fréquence est quasiment inchangée, hormis un déplacement de cette bande dans le cas de la simulation [164]. De plus, la large bande comprise entre 0 et 20 THz, que l'on retrouve dans le résultat de simulation, n'est pas présente dans le spectre expérimental qui montre une contribution dominante à 12 THz. L'évolution du spectre avec la composition est caractérisée par une part plus importante des hautes fréquences, avec un décalage global de la VDOS vers les plus grandes fréquences pour les systèmes plus flexibles.

La large bande entre 15 et 25 THz semble être corrélée à deux pics de diffusion Raman à 600 et 800 cm^{-1} , tandis que le maximum à 30 THz correspond au pic principal trouvé à 1200 cm^{-1} dans une composition proche [165]. Ces artefacts sont habituellement associés aux vibrations d'étirement des espèces Q_n , où n représente le nombre de BO dans un tétraèdre. La bande autour de 450-560 cm^{-1} est attribuée aux modes d'étirement symétriques autour des BO (Si-BO-Si) liés aux Q_4 ou Q_3 , tandis que la bande à 1100 cm^{-1} est associée aux modes d'étirements des liaisons Si-NBO.

Comme on peut le voir sur la figure 3.14, la structure de la bande à basse fréquence change substantiellement avec la composition. Elle peut globalement se résumer à un pic important autour de 5 THz, dont l'intensité croît avec la quantité de modificateur, et dont la contribution principale vient des atomes d'oxygène. L'absence de modes de vibration à fréquence nulle (voir le premier chapitre pour plus de détails) pour la composition flexible (64 – 18 – 18) se rapproche de suggestions antérieures [58, 166] montrant que la présence de forces additionnelles aux BS et BB induit la disparition des modes à fréquence nulle. D'autres études [167, 168] sont en contradiction avec ce résultat, partant du postulat que le tétraèdre $\text{SiO}_{4/2}$ forme une unité rigide, le calcul des vibrations de cette unité mène alors à une annulation de l'intensité de la VDOS aux basses fréquences

pour les compositions rigides [83], ce qui n'est pas ce que nous observons ici.

Une des raisons pour cette absence de modes à fréquence nulle est donc que les forces faibles résiduelles (dihédrales, van der Waals, etc), ne sont pas prises en compte dans l'approche de la rigidité suivant le modèle initial de Phillips-Thorpe [58], qui ne contient que des interactions d'étirement et de balancement. La prise en compte de celles-ci mène à une énergie pour les modes mous de l'ordre de 5 meV, comme cela a déjà été observé expérimentalement dans un système de chalcogénures [61]. Dans le cas de la silice, on retrouve des modes de faible énergie dans les interactions de balancement des BO, et cela peut être estimé pour une valeur similaire en calculant la rigidité de la contrainte Si - O - Si [169], pour obtenir une fréquence de 1.4 THz (5.8 meV).

La décomposition des contributions à la VDOS (figure 3.14) nous montre donc que l'oxygène domine le spectre, la silice y contribuant essentiellement entre 20 et 40 THz. Les ions, quand à eux, montrent des vibrations situées aux basses fréquences, entre 0 et 10 THz. Ces observations sont proches de celles faites dans des verres binaires comme le silicate de sodium [96].

Pour mieux comprendre l'effet des changements de composition et la corrélation avec la rigidité des systèmes, il est utile de se concentrer sur la région des basses fréquences de la VDOS suivant une approche proposée par Naumis.

La figure 3.15 représente la différence entre les spectres associés aux deux compositions les plus riches en modificateur (64 - 18 - 18 et 76 - 12 - 12) avec la troisième (88 - 6 - 6). Cette dernière sert de référence par rapport aux deux autres car le système est rigide surcontraint et ne présente donc idéalement pas de modes mous, permettant de filtrer par différence un maximum de vibrations provenant des atomes du réseau et d'en extraire ainsi la seule contribution des modes spécifiques aux basses fréquences. On trouve alors qu'en parallèle à l'augmentation des ions, il y a l'augmentation d'une contribution à 5 THz (20 meV)

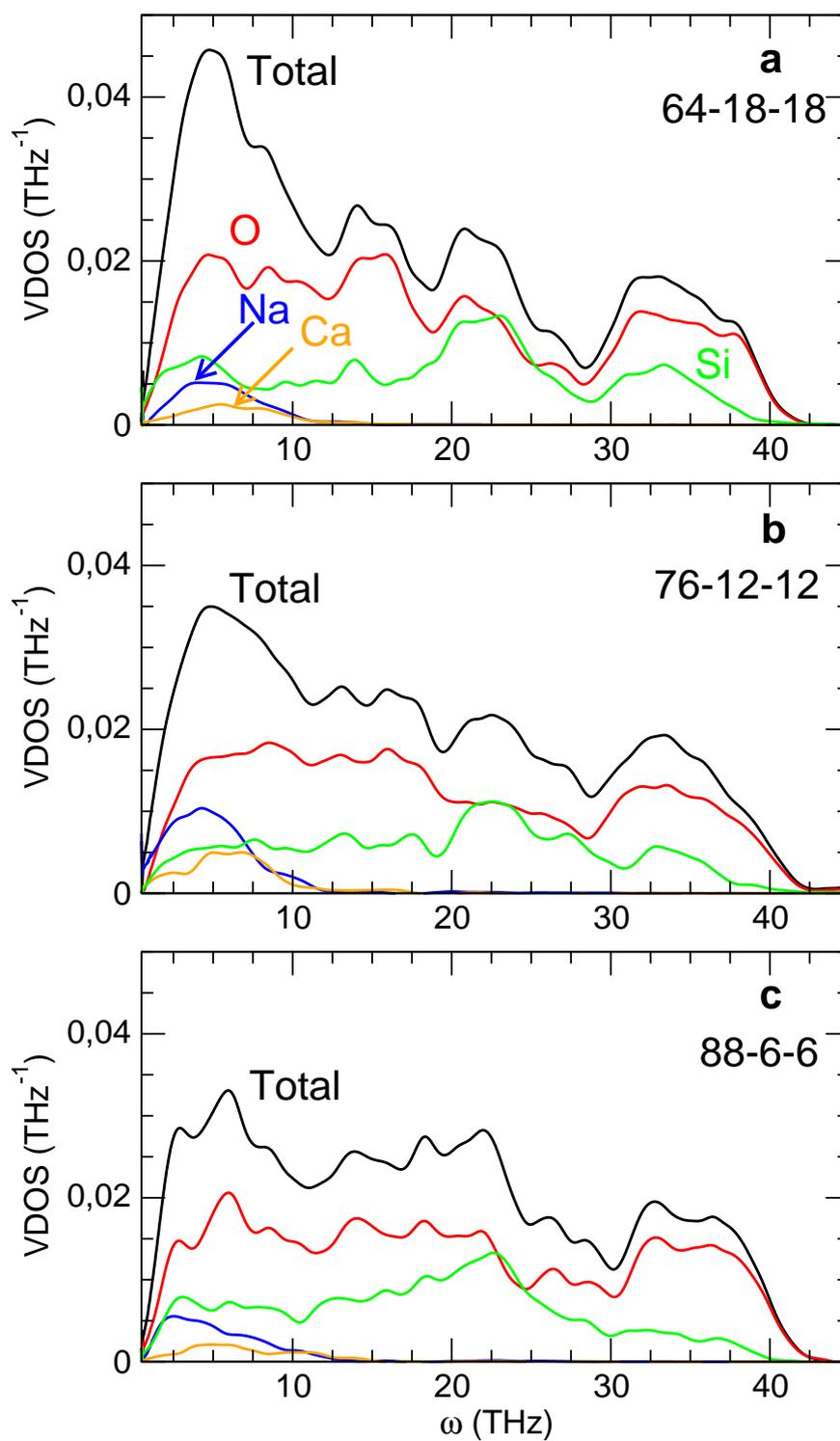


Fig. 3.14 Décomposition de la VDOS en contributions des différentes espèces chimiques. En rouge, vert, bleu et jaune, les participations respectives de l'oxygène, silicium, sodium et calcium, et noir le total.

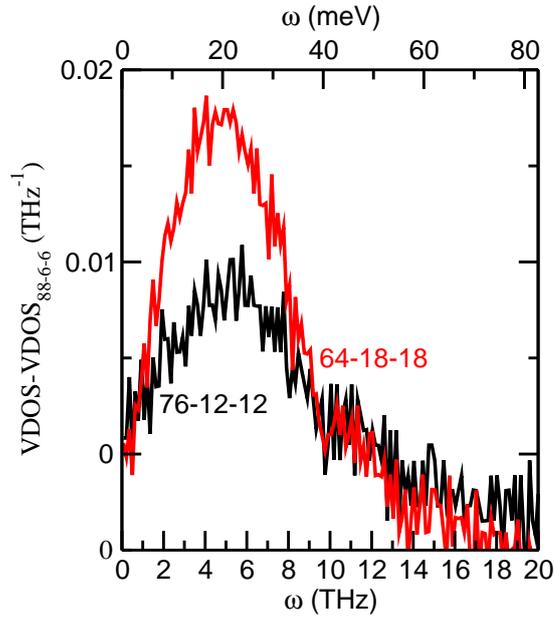


Fig. 3.15 Différences de spectres entre les VDOS calculés (par la matrice dynamique) pour le système 64 – 18 – 18 (en rouge) et le système 76 – 12 – 12 (en noir) avec celui du système sur-contraint (88 – 6 – 6).

qui est du même ordre que celle que nous discutons précédemment sur la vibration des atomes d'oxygène, et représentant autour de 50% de la VDOS totale aux basses fréquences. On peut donc dire qu'augmenter la flexibilité accroît de manière significative le nombre de modes de déformations locales associées à des mouvements d'atomes d'oxygène.

3.4.2 Comparaison avec le modèle de Kerner-Phillips

Nous avons aussi comparé nos résultats à ceux du modèle de Kerner-Phillips, lequel donne le nombre de contraintes n_c d'un système de composition $(1 - x - y) SiO_2 - x Na_2O - y CaO$. Les contraintes des atomes de silice et d'oxygène y sont données conformément à la règle de l'octet, tandis que les modificateurs de réseau (Na et Ca) sont considérés par ces auteurs comme étant liés aux atomes d'oxygène voisins par des liaisons résonnantes. Cela mène alors à un décompte

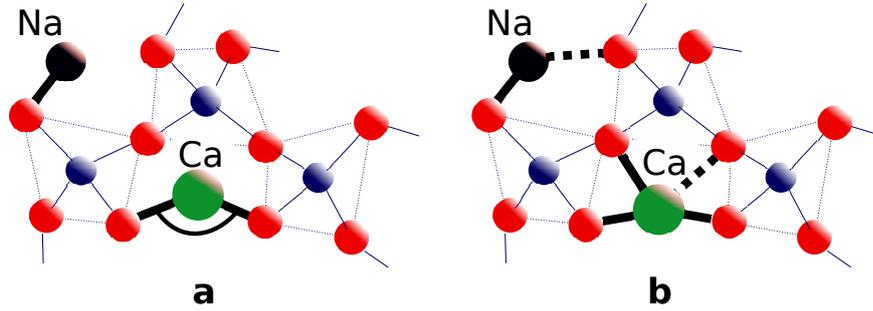


Fig. 3.16 Décompte des contraintes proposé autour des cations (sodium en noir, calcium en vert et oxygène en rouge) : **(a)** règle de Kerner-Phillips basée sur les liaisons résonnantes de Pauling (lignes épaisses), donnant $n_c^{BS}(Na) = 1/2$, $n_c^{BB}(Na) = 0$, $n_c^{BS}(Ca) = 1$, $n_c^{BB}(Ca) = 1$; **(b)** décompte de contraintes proposé ici avec $n_c^{BB} = 0$ pour tous les cations, et n_c^{BS} plus important. Seules les contraintes des cations sont représentées sur cette figure.

des contraintes (figure 3.16) entourant les modificateurs suivant $n_c^{BS}(Na) = 1/2$, $n_c^{BB}(Na) = 0$, $n_c^{BS}(Ca) = 1$, $n_c^{BB}(Ca) = 1$ en y ajoutant la condition que la contrainte de balancement n'est pas active sur les NBO liés aux atomes de sodium [170].

Comme noté précédemment et en accord avec ce modèle, nous trouvons aussi $n_c^{BS}(Si) = 2$, $n_c^{BB}(Si) = 5$, $n_c^{BS}(BO) = 1$ et $n_c^{BB}(BO) = 1$. Les deux décomptes diffèrent dans les contributions de contraintes provenant des cations et des NBO (figure 3.16), nos simulations montrant qu'aucune contrainte angulaire n'agit sur ces atomes (figure 3.12). De plus, les contraintes radiales sont plus importantes car comprises entre trois et quatre autour des atomes de calcium, et entre une et deux autour des NBO, l'une des deux étant la liaison Si-NBO.

Nous obtenons ainsi une représentation des contraintes dans les systèmes ternaires qui s'éloigne notablement de celle dérivée des liaisons résonnantes de Pauling [149], et qui est en accord avec les distributions angulaires obtenues de nos simulations. La figure 3.17 montre que les atomes de calcium ne peuvent pos-

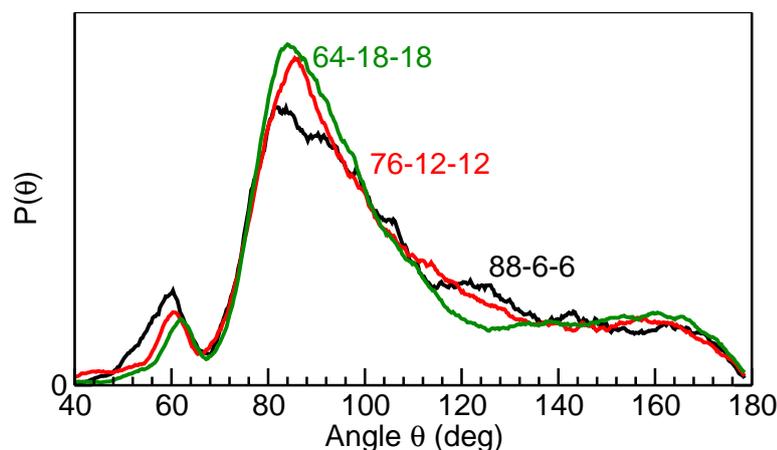


Fig. 3.17 Distributions de l'angle O - Ca - O calculées pour les trois compositions étudiées. Le pic mineur à 60° montre la présence de polyèdres centrés autour des atomes de calcium partageant des côtés [171].

séder de contraintes angulaires au vu de la distribution angulaire étalée qu'ils présentent pour les angles O - Ca - O, nous avons vu précédemment que les contraintes angulaires intactes présentent des distributions centrées et étroites comme sur la figure 3.11. De plus, les second moments des angles autour du calcium (figure 3.12) nous amènent à la même conclusion, tous dépassant largement le seuil que nous avons déterminé pour séparer les contraintes actives de celles qui sont brisées.

Un examen supplémentaire de la figure 3.17 nous permet aussi de déterminer la géométrie entourant les atomes de calcium. En effet, avec une contribution dominante autour de 90° ainsi qu'une autre contribution entre 140° et 180° , on identifie alors une géométrie octaédrique. C'est en accord avec la coordinence $n_{Ca} \simeq 5.02 - 5.55$ que nous avons trouvé précédemment, en suggérant des organisations octaédriques présentant des défauts. Ce résultat est similaire à ce qui a été observé récemment par diffraction de rayons X dans la wollastonite ($CaSiO_3$) liquide, avec la mise en évidence de polyèdres centrés autour du calcium ayant

des arêtes en commun, ainsi que dans des simulations par dynamique moléculaire de verres binaires de silicate de calcium ($\text{SiO}_2 - \text{CaO}$) [172]. Ces défauts ainsi que les larges déviations standard angulaires ($\sigma_\theta \simeq 25 - 30^\circ$), figure 3.12) nous indiquent que cette organisation octaédrique est souple, surtout définie par les quatre liaisons à courte distance présentes dans un plan quasiment équatorial et donnant lieu aux trois à quatre contraintes radiales. Les deux autres voisins sont à plus grande distance et ne participent pas à la rigidité du système, comme le montrent leurs larges déviations standard (figure 3.9c et 3.10).

3.4.3 Remarques sur le verre à vitre

Un verre à vitre a pour composition typique 70 % de SiO_2 , 15 % de Na_2O , 10 % de CaO et 5 % de MgO , et la majorité des propriétés actuelles de tels verres se jouent sur des variations infimes ($< 1\%$) comprenant des composés tels que Al_2O_3 ou K_2O [151]. En utilisant l'équation 3.3.1 et en estimant $n_c^{BS}(\text{Ca}) = 3.2$, $n_c^{BS}(\text{Na}) = 1.8$ et que les atomes de magnésium se comportent comme ceux de calcium, on trouve un nombre de contraintes à $n_c = 3.05$. Un verre à bouteilles typique a pour composition 75 % de SiO_2 , 15 % de Na_2O , 10 % de CaO , ce qui mène à un nombre de contraintes de $n_c = 2.95$. Chacune de ces compositions est donc proche de la composition isostatique ($n_c = 3$). Parmi les propriétés remarquables des compositions isostatiques sont incluses par exemple une plus grande stabilité du verre ou encore une tendance accrue à vitrifier [173, 174]. Des mesures de la température critique de vitrification [175, 13], ont montré que celle-ci atteint un minimum aux plages de compositions déterminées comme isostatiques. Des mesures de la stabilité thermique, définie comme $\Delta T = T_x - T_g$ où T_x est la température de cristallisation, montrent un maximum aux mêmes compositions isostatiques [176, 177].

Bien que l'analyse que nous avons développée ne soit qu'un traitement de champ moyen des liaisons et que la rigidité n'apporte qu'un éclairage général sur l'effet de la topologie, l'équation 3.3.1 nous donne des informations intéressantes sur les applications du verre à vitre, surtout si d'autres séries de compositions devaient être explorées de la même manière (figure 3.1). Si l'on substitue le sodium par du calcium sur des systèmes se formulant comme $\text{SiO}_2 - (R - x) \text{CaO} - x \text{Na}_2\text{O}$ avec R constant, cela mènera à l'accroissement de la rigidité qui peut éventuellement être utilisée pour accroître la dureté du verre, puisque la dureté se comporte comme $n_c - n_0$ où n_0 est une constante [68]. Un accroissement de la rigidité mènera cependant à des mélanges qui auront tendance à produire des séparations de phases lors de leur refroidissement, une situation rencontrée pour les compositions riches en silice [178]. À l'inverse, en remplaçant du calcium par du sodium on obtient un système plus flexible qui peut être utilisé pour augmenter la diffusion ionique ou pour décroître la viscosité [179].

3.5 Conclusion et perspectives

Pour résumer, nous avons étudié trois compositions de verre sodo-calcique par dynamique moléculaire puis par analyse de contraintes topologiques. Nous avons choisi les compositions suivant la formulation $(1 - 2x) \text{SiO}_2 - x \text{CaO} - x \text{Na}_2\text{O}$, motivés par la prédiction d'une transition de rigidité issue d'un calcul de champ moyen [149], partant du critère d'isostaticité de Maxwell ($n_c = 3$) et de liaisons résonnantes. Nous avons utilisé le potentiel de Xiang-Du [152] pour la simulation de ces systèmes par dynamique moléculaire. Nous avons commencé par comparer nos fonctions de structure avec des données expérimentales [148] disponibles depuis peu afin de leur donner une justification supplémentaire. La fonction de corrélation de paires $g(r)$ comme le facteur de structure $S(k)$ du

système intermédiaire ($76\text{SiO}_2 - 12\text{Na}_2\text{O} - 12\text{CaO}$) ont donné un très bon accord avec les fonctions mesurées expérimentalement pour un système proche ($75\text{SiO}_2 - 15\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CaO}$), nous donnant de l'assurance quand au réalisme de nos modélisations. Ensuite, nous avons calculé le nombre de contraintes topologiques en analysant les excursion radiales et angulaires, qui conduisent à une estimation précise du nombre d'interactions d'étirement et de balancement participant à la rigidité.

Nous avons trouvé que le système riche en silice (88-6-6) est rigide surcontraint et caractérisé par $n_c > 3$, tandis que celui riche en modificateurs (64-18-18) est flexible et présente $n_c \simeq 2.75 - 2.80$. La composition intermédiaire a été trouvée proche ($n_c = 3.03$) de la composition isostatique, mais le détail de notre analyse a montré que l'énumération des contraintes est différente de celle proposée par Kerner et Phillips [149] par une analyse phénoménologique. Nous avons ici trouvé que, bien que les atomes de silicium et d'oxygène participent à 7 et 2 contraintes respectivement, les ions de calcium et sodium ne présentent que des contraintes d'étirement dont le nombre dépend en outre de la composition. La composition la plus riche en silice présentera ainsi un nombre réduit de contraintes d'étirement autour du calcium par rapport aux deux autres compositions. Pour finir, une transition rigide-flexible est prédite pour une composition contenant environ $x = 14\%$ de modificateur sur de tels systèmes.

Nos résultats ont aussi montré un bon accord avec des analyses des vibrations (VDOS) précédentes, ce qui a permis de trouver qu'un nombre accru de modes mous ($\simeq 5\text{THz}$) est présent dans la composition la plus riche en modificateurs (64-18-18). Dans le détail de cette analyse, nous avons pu détecter que les atomes d'oxygène sont la source principale de ces modes à basse fréquence, autrement dit que la haute teneur en modificateurs induit des modes de déformation locale typiques de phases élastiques flexibles [58], apportant un soutien supplémentaire

dans notre identification de compositions flexibles.

De l'ensemble de ces résultats, plusieurs perspectives émergent. Tout d'abord, la présence que nous venons d'évoquer d'une transition rigide-flexible dans les verres sodocalciques permet d'imaginer qu'une composition ayant $n_c = 3$ montrerait expérimentalement tous les signes d'un verre isostatique [180, 181]. De plus, il est probable que non pas une unique composition mais une plage finie de compositions isostatiques puisse être observée, définissant ainsi une phase intermédiaire comme dans d'autres systèmes [182]. Une telle phase est habituellement mise en évidence par des mesures d'enthalpie issue de la mDSC (calorimétrie différentielle à balayage modulée). Cette méthode a déjà été utilisée pour mettre en évidence une telle fenêtre dans un système binaire associé [78], le $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

La mise en évidence expérimentale d'une phase intermédiaire dans un système sodocalcique permettrait de moduler avec plus de précision les propriétés essentielles des verres isostatiques, comme une plus grande stabilité thermique ($\Delta T = T_m - T_g$) [183], un plus faible vieillissement comparé aux verres flexibles ou sur-contraints [184, 53], ou encore des propriétés mécaniques accrues [185].

Chapitre 4

Les gaz nobles dans la silice

La théorie de la rigidité est une approche topologique des réseaux, elle ne tient pas compte des effets de taille qui peuvent intervenir dans les réseaux moléculaires. Ces effets de taille sont pourtant recherchés industriellement sous certaines conditions, comme dans le cas des verres renforcés par échange d'ions [186]. Pour étudier les effets de la taille des impuretés dans la silice, nous allons examiner si des changements de propriétés interviennent lorsque des atomes de gaz de différentes tailles sont présent dans la silice.

Nous avons vu que, jusqu'à présent, l'intérêt porté aux gaz dissous dans la silice est provenu majoritairement de géochimistes, pour calculer leur solubilité dans différents magmas afin de mieux comprendre les phénomènes de dégazage [187, 188]. C'est avec leurs études que l'on peut déterminer et mieux comprendre sous quelles conditions ces gaz vont s'échapper de la matrice vitreuse ou liquide. Parmi l'ensemble des gaz piégés dans les magmas, les gaz nobles ont une place à part puisqu'ils ne se dissocient pas chimiquement dans la matrice de silice, contrairement à d'autres gaz comme le CO_2 , H_2O , SO_2 [189] qui ont une réactivité certaine. L'étude de la dynamique des gaz nobles ainsi que de leur influence sur les propriétés physico-chimiques offre donc une perspective nouvelle sur les effets

topologiques d'impuretés au sein de la silice.

Notre étude se découpe en quatre parties distinctes, nous commencerons par un exposé justifiant les méthodes utilisées, puis nous développerons les résultats sur l'ensemble des conditions thermodynamiques explorées, pour ensuite examiner les effets aux basses densités et enfin ceux aux hautes densités.

4.1 Systèmes d'exploration

Nous avons choisi d'explorer ici les comportements après dissolution de trois des gaz nobles les plus légers, à savoir l'hélium, le néon et l'argon. Après avoir détaillé les systèmes utilisés et les raisons de ces choix, nous préciserons le protocole employé à travers les simulations. Nous discuterons ensuite le potentiel utilisé ainsi que ses justifications.

4.1.1 Les systèmes

L'étude a consisté à calculer des propriétés structurales et dynamiques de la matrice de silice ainsi que des gaz, à différentes températures et densités. Ces trois gaz, modélisés comme inertes (voir plus loin), ont chacun été étudiés dans des systèmes indépendants. Pour permettre une comparaison des effets entre chacun d'eux, trois systèmes ont été constitués à la proportion de un atome de gaz pour 10 atomes de silicium, respectivement appelés "He", "Ne" et "Ar" en suivant les noms des gaz utilisés. La matrice de silice employée comprenant toujours 3000 atomes, chacun de ces systèmes contient donc 100 atomes de gaz. Deux autres systèmes ont été constitués, le premier (dénommé "Si") servant de référence et d'étalonnage, composé uniquement de silice (3000 atomes), et le second contenant une quantité doublée d'atomes de gaz (soit 200 atomes d'hélium, et appelé "H2") afin d'étudier l'effet de la densité de gaz sur le réseau de silice.

4.1.2 L'exploration - protocole

Chaque système a été constitué dans l'ensemble NPT à haute température (4000 K) et pression non nulle (5 GPa) afin d'atteindre l'équilibre dans le liquide. La pression imposée est nécessaire car des essais à pression nulle conduisent systématiquement à des systèmes fortement inhomogènes.

Ces systèmes ont ensuite suivi un refroidissement isobare à 5 GPa par paliers de 500 K jusqu'à 300 K, chaque équilibration durant 300 ps. De ces systèmes tempérés ont été générées des trajectoires à diverses densités. Ces densités s'étendent de 1.3 g.cm^{-3} jusqu'à 4.2 g.cm^{-3} , par incréments de 0.1 g.cm^{-3} , et sont obtenues de proche en proche à partir du système initialement stabilisé dans l'ensemble NPT, par dilatation ou contraction globale de toutes les longueurs du système. Par de tels incréments, la variation relative des distances lors d'une dilatation est de moins de 3 %, et de moins de 2 % pour une contraction. Pour chaque densité, chaque système a d'abord passé une période de stabilisation de 100 ps, et l'accumulation a ensuite été faite sur 300 ps.

Il est évident que les systèmes ainsi constitués n'atteignent pas l'équilibre, que ce soit en température ou en densité, pour les températures inférieures à 2500 K ou pour les grandes densités, et sont en fait des compressions ou dilatations isothermes hors d'équilibre.

Un travail de Scandolo et al. [190] compare d'ailleurs à des données expérimentales deux méthodes de simulation permettant d'obtenir des systèmes densifiés à température ambiante. Leur potentiel est un potentiel classique constitué à partir de modélisations *ab initio* [191]. Il prend la forme d'un potentiel de Morse étiré avec l'ajout d'un terme faisant participer la polarisation des atomes. Les deux méthodes comparées sont la compression à température constante ("cold compression") et la trempe d'un liquide mis sous pression ("quench from melt").

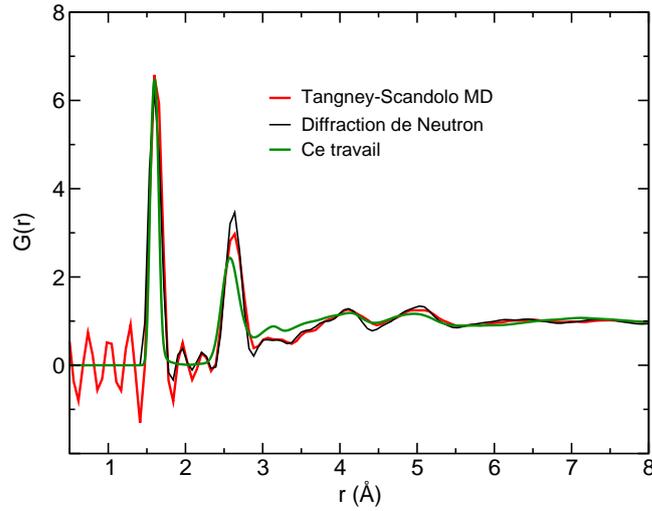


Fig. 4.1 Comparaison de la fonction de distribution de corrélation de paire totale obtenu pour le système de SiO_2 (courbe verte) à pression et température ambiantes avec des résultats expérimentaux (courbe noire) et de simulation (courbe rouge), tous deux provenant d'une étude de Salmon et al. [192]. Les oscillations non-physiques ($r < 1.5 \text{ \AA}$) sont issues de la transformation de Fourier du facteur de structure.

Dans le protocole de constitution de nos systèmes, nous avons donc utilisé la première méthode de compression isotherme. Les auteurs (Scandolo et al.) ont observé que les deux méthodes mènent à des structures à courte échelle équivalentes (coordinnence, longueurs de liaisons ou angles), des différences de structure notables n'apparaissant qu'à partir de longueurs de l'ordre de $3.5\text{-}4 \text{ \AA}$. Leurs résultats de structure sont proches de ceux obtenus par modélisation *ab initio* ou de systèmes expérimentaux proches.

Les structures qui nous intéresseront par la suite étant à l'échelle des premiers voisins, la procédure suivie pour établir les systèmes influencera donc peu les résultats obtenus, sauf dans le cas des anneaux que nous discuterons alors plus en détails.

4.1.3 Potentiel

Pour la modélisation de la silice nous avons utilisé un potentiel de type BKS [132], en y ajoutant une interaction entre atomes de silicium [193] provenant du potentiel de TTAM [131]. Comme dans le cas du ternaire sodo-calcique étudié précédemment, il est nécessaire d'éviter l'effondrement du système à haute température, possibilité inhérente à la forme du potentiel de Buckingham (voir figure 3.2). Nous avons donc utilisé la modification de Guillot et al. [194], qui ajoute un terme fortement répulsif à courte distance.

L'ensemble des interactions concernant les atomes de gaz que nous avons utilisé a été paramétré par Guillot et al. [195]. Les interactions entre atomes de gaz étant une simplification par un potentiel de Buckingham d'une paramétrisation de Tang et Toennies [196], et les interactions entre les atomes de gaz et ceux du réseau de silice ont été constituées par les auteurs [195] en suivant un potentiel de Lennard-Jones pour reproduire diverses données expérimentales (table 4.1).

paire ^{charge}	ϵ_{ij} (kJ)	σ_{ij} (Å)
$O^{-1.2} - H^0$	0.364	2.765
$S^{-1.2} - H^0$	4.217	1.698
$O^{-1.2} - N^0$	0.691	2.814
$S^{-2.4} - N^0$	7.820	1.747
$O^{-1.2} - A^0$	1.179	3.144
$S^{-2.4} - A^0$	8.355	2.076

Table 4.1 Paramètres du potentiel de paires (de la forme Lennard-Jones) utilisé pour simuler les interactions entre les atomes de gaz et les atomes du réseau de silice, d'après [195].

Comparaison expérimentale

La figure 4.1 compare la structure de la silice que nous avons obtenue (courbe verte) aux résultats expérimentaux par diffraction de neutrons [192] (courbe noire), ainsi qu'aux résultats de structure obtenus par dynamique moléculaire

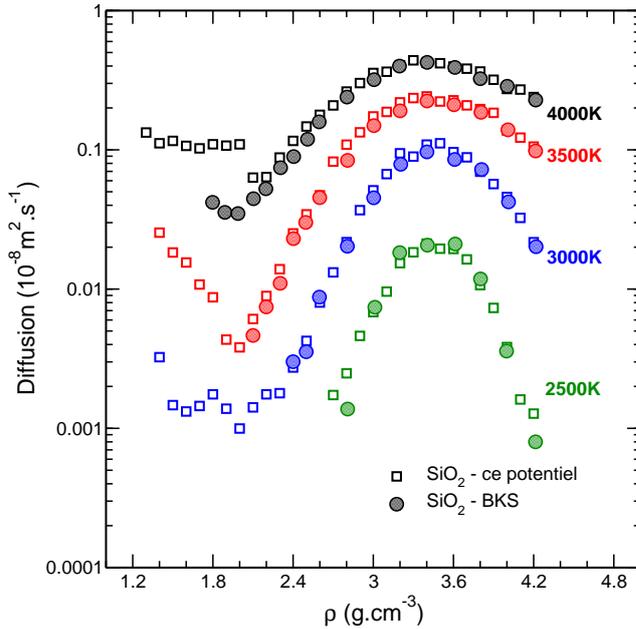


Fig. 4.2 Coefficients de diffusion D_O à plusieurs températures sur la plage de composition étudiée. Les données du potentiel BKS sont issues de la référence [197].

avec le potentiel de Tangney-Scandolo évoqué plus haut [191] (courbe rouge). Les pics caractéristiques (distance Si-O à 1.65 Å, O-O à 2.7 Å) sont bien reproduits par notre potentiel, tandis que les oscillations que l'on peut voir autour du premier pic des courbes sont un artéfact non-physique généré par la transformée de Fourier du facteur de structure à partir duquel ces courbes ont été obtenues.

Sur la figure 4.2, on peut voir la comparaison de la diffusivité D_O calculée par notre potentiel et un potentiel BKS simple [197], et au vu du bon accord entre les deux résultats de simulation on peut conclure que l'ajout de l'interaction entre atomes de silicium ne modifie donc pas la dynamique des atomes du système. Il se trouve que le potentiel de BKS a été paramétrisé sans interaction Si - Si, les deux autres paires d'interactions étant suffisantes pour stabiliser la structure, contrairement au potentiel de TTAM. L'ajout d'une interaction entre atomes de silicium permet en fait de moduler l'excursion angulaire de l'oxygène et en particulier son évolution avec la composition [193].

Le potentiel ainsi modifié montrant peu de variations importantes en termes de structure ou de dynamique par rapport aux simulations utilisant d'autres

potentiels, nous pouvons maintenant détailler plus avant les résultats obtenus en regardant l'effet sur la silice de l'ajout des gaz nobles.

4.2 Résultats généraux

Certaines propriétés ont un intérêt sur l'ensemble des densités modélisées, nous donnant une vue générale des différents comportements existant sur la plage que nous avons étudiée. Nous commencerons par discuter les équations d'état obtenues au cours de la compression des liquides, puis nous examinerons la structure et l'organisation des voisins, ensuite l'organisation au niveau de quelques atomes avec les anneaux, et enfin quelques propriétés dynamiques avant d'aborder les anomalies de densité.

Afin de déterminer les équations d'état de nos systèmes reliant pression et densité, nous avons calculé la trace du tenseur de contraintes moyenné sur la durée de chaque simulation (figure 4.3). Nous pouvons tout d'abord voir que cette équation d'état pour les liquides suit une relation homogène pour les densités supérieures à 2.4 g.cm^{-3} , quels que soient le système ou la température. De plus, la pression au sein de chaque système est négative pour presque toutes les températures lorsque la densité est inférieure à 2.7 g.cm^{-3} , c'est donc un étirement qui est exercé à ces densités. Une fois atteinte une certaine densité lors de l'étirement ($\rho_c \simeq 2.0 \text{ g.cm}^{-3}$), que nous appellerons par la suite "point de rupture", la pression cesse de décroître pour se rapprocher de la pression nulle. Cette densité seuil est la même pour tous les systèmes étudiés, semblant ne pas être reliée à la quantité ou encore à la taille des gaz ajoutés dans la silice, et seulement marginalement influencée à haute température, passant de 2.0 g.cm^{-3} à 2.2 g.cm^{-3} entre 3500 K et 4000 K.

L'équation d'état aux basses températures (non représentées sur la figure par

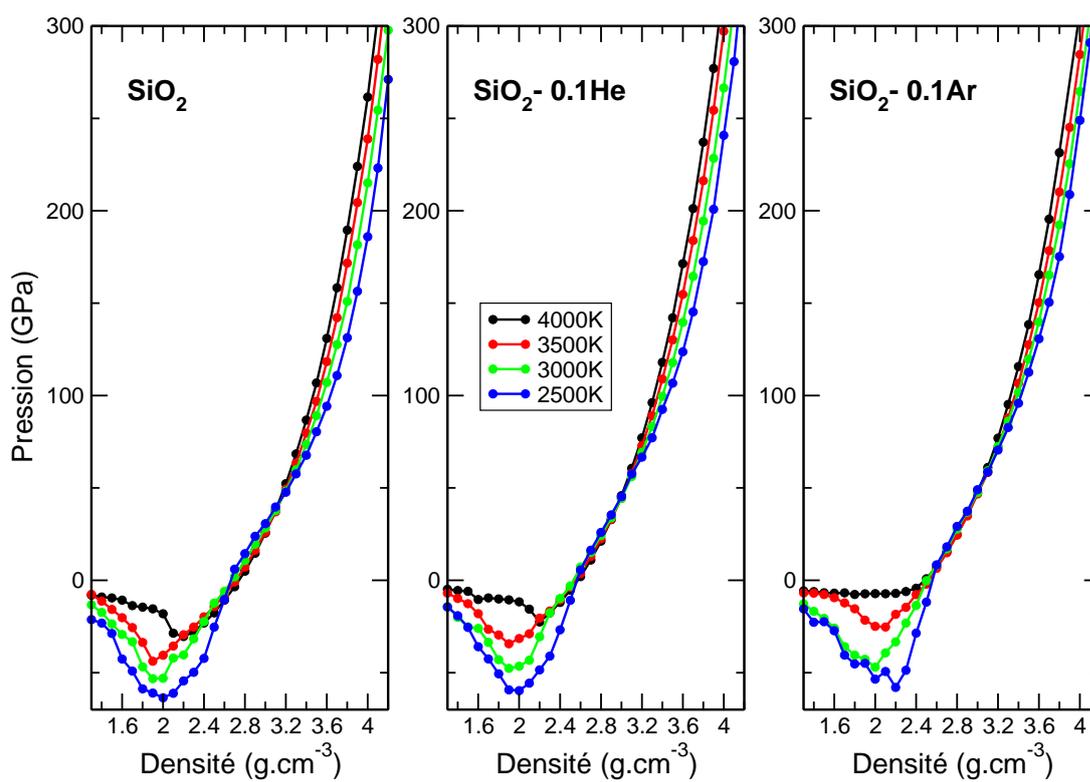


Fig. 4.3 Équations d'états pour trois des systèmes étudiés, à différentes températures. La propriété la plus saillante provient des basses densités ($\rho < 2.5 \text{ g.cm}^{-3}$), où la pression sur le système devient négative.

souci de lisibilité) suit les mêmes tendances que l'on peut observer sur la figure 4.3, le minimum de l'équation d'état devenant plus profond, et les pressions atteintes aux grandes densités moins fortes, ce qui accentue la différence entre la compression et l'étirement.

L'effet sur les équations d'état de l'ajout de gaz nobles apparaît donc être faible lorsqu'on compare ces équations à celle de la silice liquide.

4.2.1 Structure

En raison de leur faible nombre, les atomes de gaz contribuent de manière mineure à la fonction de distribution radiale totale. La différence de ces fonctions en présence de gaz avec celle de la figure 4.1 (silice pure) est donc minimale, elle n'est donc pas représentée ici. De plus, les variations entre les différents systèmes ne sont pas significatives sur les premiers maximums des fonctions de corrélations de paires incluant les atomes du réseau. La majeure partie de l'évolution des fonctions de distribution radiales partielles incluant les atomes du réseau (silicium ou oxygène) se fait au niveau des pics secondaires de corrélations, que ce soit par l'ajout de gaz ou par les variations de densité.

En s'intéressant maintenant à la corrélation entre les atomes de gaz (figure 4.4), on constate trois comportements différents des corrélations en fonction de la pression et la température. Le premier, aux basses densités ($\rho < 2.0 \text{ g.cm}^{-3}$), est caractérisé par des fonctions de distribution sans structuration (i.e. sans pic marqué) qui pourraient être celles d'un gaz libre c'est à dire sans aucun maximum définissant une distance inter-atomique privilégiée.

Le deuxième comportement typique intervient aux densités intermédiaires, sur une plage plus restreinte à 300 K (de 2.0 à 2.8 g.cm^{-3}) qu'à 3000 K (de 2.4 à 3.8 g.cm^{-3}), avec un premier pic de corrélation intense et un système s'ho-

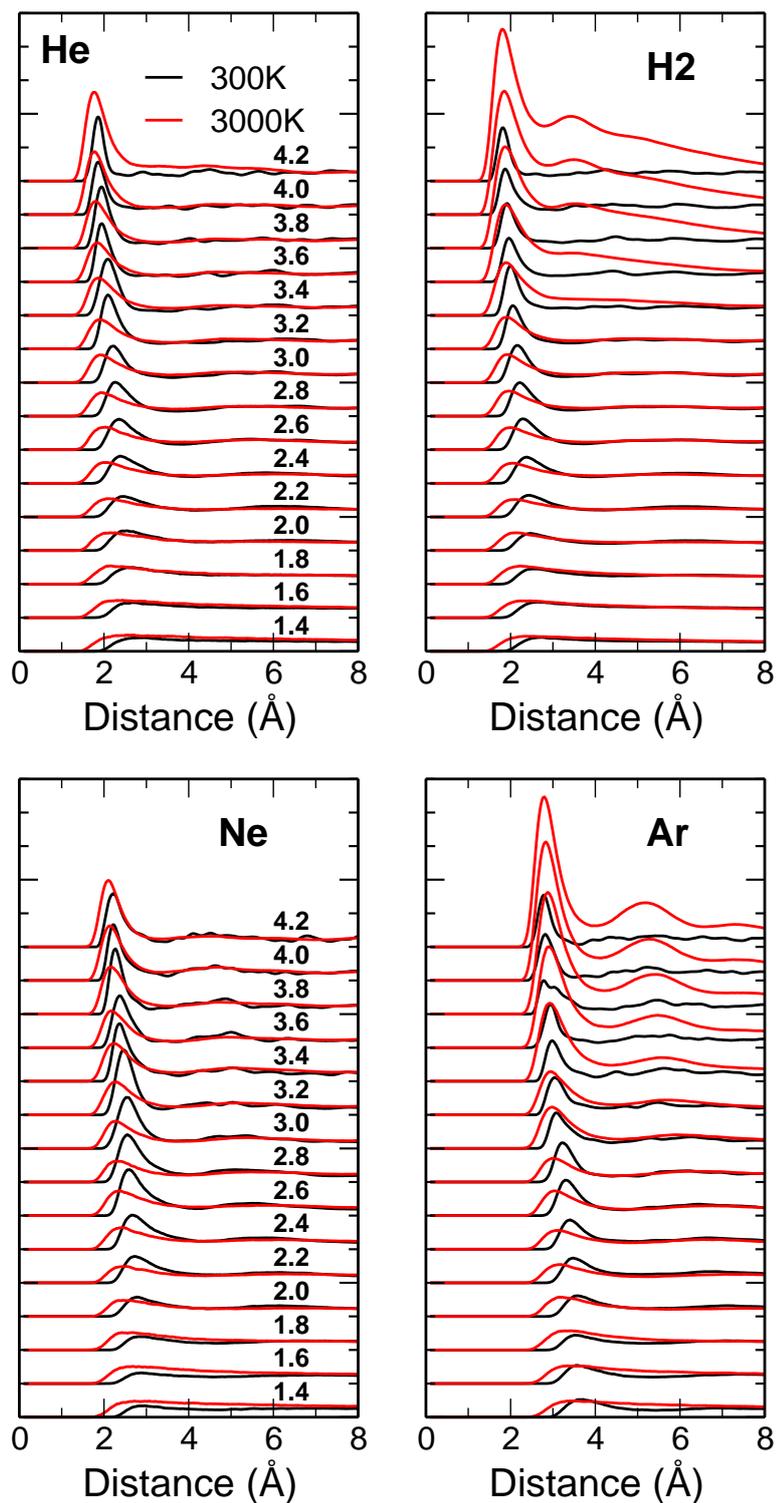


Fig. 4.4 Fonctions de corrélation partielle g_{XX} ($X = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$) entre les paires d'atomes de gaz dans les quatre systèmes en contenant. En noir, les systèmes à 300 K, en rouge à 3000 K. Chacune des fonctions de corrélations représentée se stabilise autour de l'unité à de plus grandes distances.

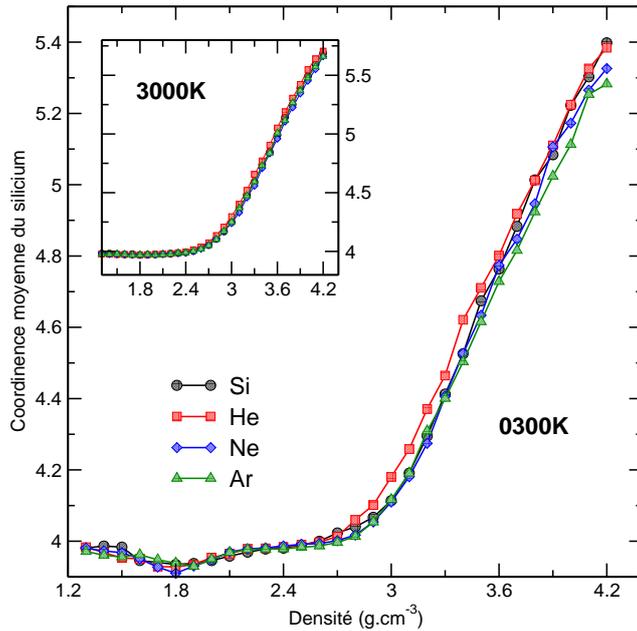


Fig. 4.5 Nombre moyen d'atomes d'oxygène autour des atomes de silicium à 300 K pour quatre différents systèmes, calculé en intégrant la fonction de corrélation de paire g_{SiO} jusqu'à son premier minimum. L'insert indique la même mesure à 3000 K.

mogénéisant rapidement et n'ayant pas de structuration au-delà des premiers voisins.

La limite supérieure en densité de ce deuxième comportement varie fortement dans le liquide (3000 K) suivant les systèmes. Ainsi, les liquides contenant de l'hélium ou du néon (systèmes "He" et "Ne") montrent ce comportement jusqu'aux densités maximales explorées, alors que ceux contenant de l'argon ou une quantité supérieure d'hélium (systèmes "Ar" et "H2") présentent une organisation différente au-dessus de $3.2 - 3.4 \text{ g.cm}^{-3}$, avec des pics secondaires et une fonction de corrélation s'homogénéisant très lentement aux grandes distances. Ces deux systèmes ("Ar" et "H2"), à température ambiante (300 K), ne se distinguent plus par une telle organisation à haute densité, montrant une organisation similaire à celle des densités inférieures.

4.2.2 Voisins et populations Q_n

Comme nous l'avons dit précédemment, les faibles quantités de gaz dans les systèmes ne modifient pas de manière visible (sur les fonctions de corrélation

de paires) l'organisation des premiers voisins autour des atomes formateurs de réseau sur l'ensemble des densités explorées. On peut le constater d'une autre manière en mesurant la coordinence moyenne des atomes de silicium (figure 4.5, où la composition H2 ne figure pas par souci de lisibilité mais ne présente pas de différence notable avec les autres), laquelle ne dépend pas non plus de la présence de gaz.

Cette coordinence présente deux comportements intéressants, le premier étant l'augmentation régulière avec la densité du nombre d'atomes d'oxygène entourant chaque atome de silicium, ce qui illustre la densification de la silice sous pression [197, 190, 198] et la transformation du réseau tétraédrique en une structure octaédrique typique de certaines phases cristallines à haute pression de la silice [95]. Le deuxième comportement à noter n'apparaît qu'à basse température, et est caractérisé, pour les densités inférieures à 2.2 g.cm^{-3} , par la diminution de la coordinence moyenne des atomes de silicium en dessous de 4 voisins.

Afin d'explorer plus en détail ces comportements, il est intéressant de calculer les proportions d'espèces Q_n (figure 4.6), n étant la coordinence d'un atome de silicium (un Q_5 sera donc un atome de silicium ayant 5 voisins oxygène dans sa première sphère de coordinence). De la même manière que pour la coordinence moyenne, ces populations ne dépendent pas de la présence de gaz de manière visible, que ce soit dans le liquide (3000 K) ou à température ambiante (300 K). L'augmentation de la coordinence moyenne avec la densité observée sur la figure 4.5 est liée à l'apparition des populations Q_5 et Q_6 soulignant le changement de l'organisation des voisins du silicium, passant d'une structure tétraédrique à octaédrique [199, 200]. L'organisation octaédrique autour du silicium, représentée par la population de Q_6 , devient dominante pour l'ensemble des systèmes au-delà de 4.2 g.cm^{-3} .

La diminution de la coordinence moyenne à basse densité et température

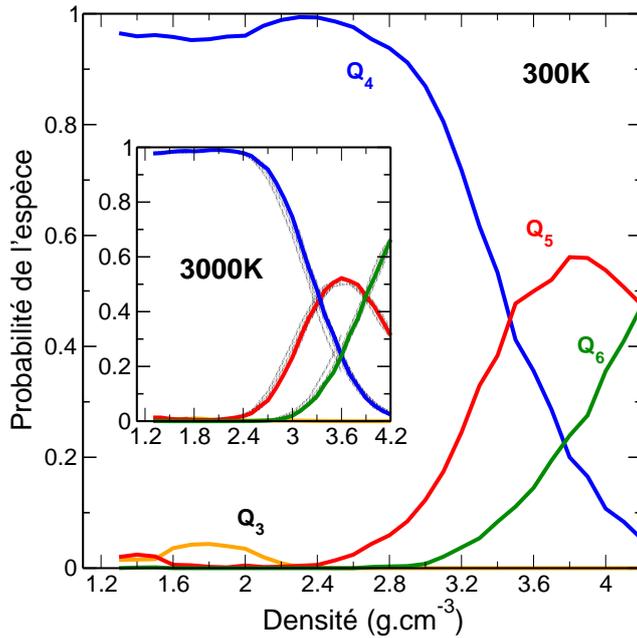


Fig. 4.6 Distributions des populations Q_n à travers les densités simulées, à 300 K et 3000 K. Les courbes de couleurs correspondent aux populations du système de silice pure, l'ensemble des courbes grises représente les mêmes populations parmi les autres systèmes simulés (He, H₂, Ne, Ar).

ambiante est directement liée à l'apparition d'une population Q_3 significative. Une telle population n'est pas présente dans le liquide, celui-ci étant parfaitement tétraédrique aux basses densités explorées.

4.2.3 Anneaux

Pour étudier l'organisation des atomes au-delà des premiers voisins, l'intérêt se porte naturellement sur la caractérisation de l'ordre à moyenne distance et notamment sur les anneaux. Nous avons donc établi les populations d'anneaux (figure 4.7) par la méthode de King [102] (de plus amples détails sur la manière dont sont construits ces anneaux sont au chapitre 1), afin de caractériser l'organisation à moyenne portée.

Par souci de lisibilité, nous avons découpé de manière arbitraire les population de la figure 4.7 entre petits (à gauche) et grands (à droite) anneaux, la taille N séparant les deux groupes étant celle contenant 5 atomes de silicium. Cette taille ($N = 5$) représente toutefois une limite importante. En effet, on voit que les

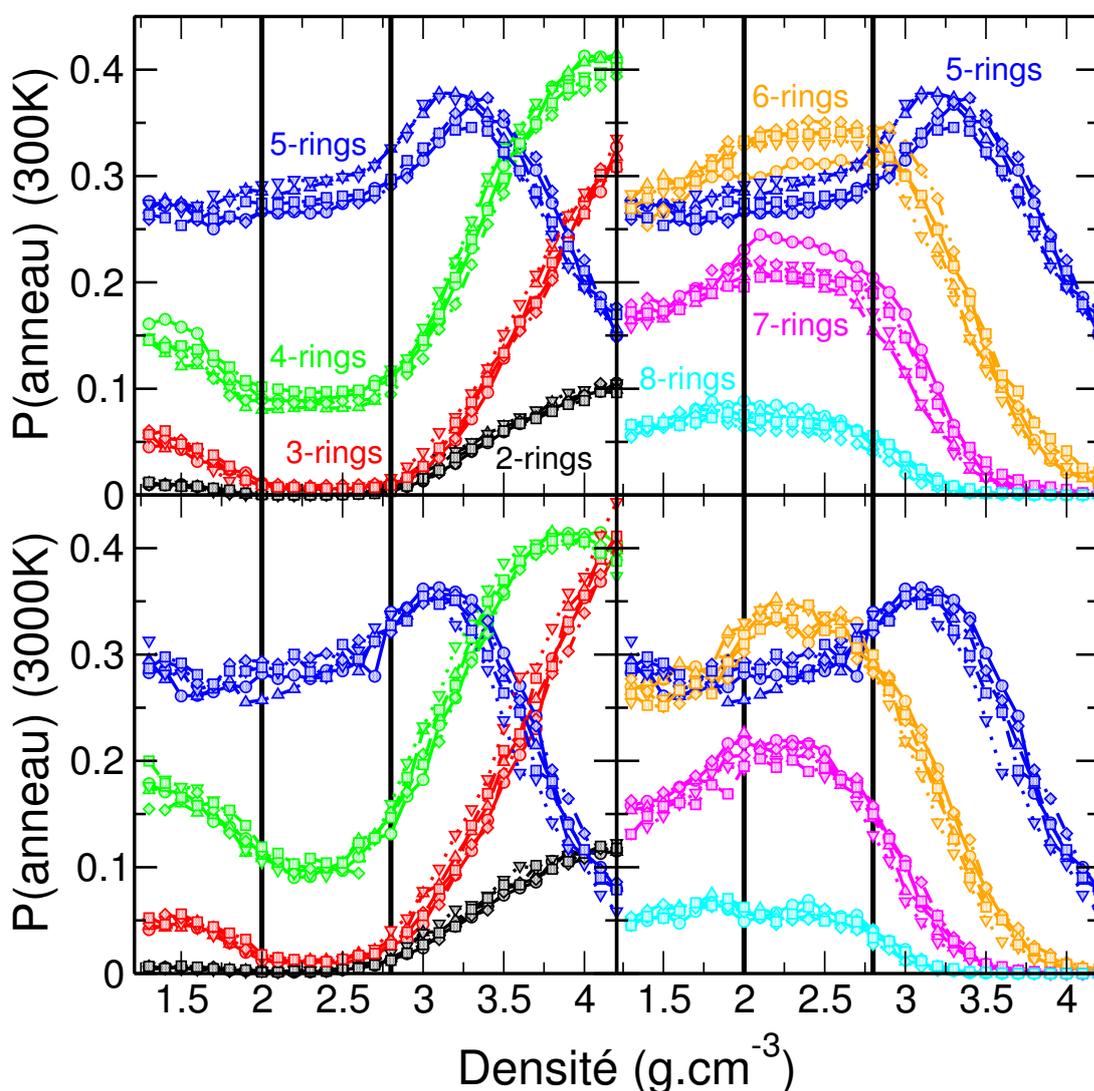


Fig. 4.7 Populations d'anneaux calculés par la méthode de King [102] (plus de détails au chapitre 1), à température ambiante (en haut, à 300 K) et dans le liquide (en bas, à 3000 K). Les systèmes sont distingués par leurs symboles : \circ pour la silice, \triangle et ∇ pour les deux systèmes d'hélium (respectivement He et H₂), \diamond et \square pour les systèmes contenant respectivement du néon et de l'argon. La division entre petits (colonne de gauche) et grands (colonne de droite) anneaux a été faite par souci de lisibilité. Les droites à 2.0 g.cm^{-3} et 2.8 g.cm^{-3} délimitent les trois plages de comportement des populations, comme discuté dans le texte.

populations d'anneaux de tailles $N = 2, 3$ et 4 tendent à augmenter à haute pression, contrairement à toutes les autres tailles d'anneaux, ces petits anneaux constituent donc une catégorie à part.

Plusieurs travaux se consacrent à l'étude des anneaux dans la silice sous pression, aussi bien expérimentalement que par simulations (*ab initio* et MD). Ces travaux montrent tout d'abord que la réponse élastique de la silice est associée à des populations d'anneaux qui ne changent pas [201]. De plus, le début de la réponse plastique de la silice sous pression et de ses transformations irréversibles est marquée par l'apparition de la population Q_5 et le changement des populations d'anneaux [201, 202, 203, 204, 205, 206].

On remarque dans la figure 4.7 trois tendances dans les populations d'anneaux en fonction de la densité. La première tendance, aux densités intermédiaires ($2.0 \text{ g.cm}^{-3} < \rho < 2.8 \text{ g.cm}^{-3}$, délimitées par les droites verticales sur la figure 4.7) montre l'état des anneaux au cours de la réponse élastique des systèmes. On voit qu'à 300 K les anneaux restent globalement dans les mêmes proportions sur l'ensemble de cette plage, ce qui correspond bien à une réponse élastique de l'amorphe comme on vient de le signaler [207, 208, 201, 203]. Dans le liquide (à 3000 K) en revanche, on constate que les populations de grands anneaux ($N > 5$) se mettent à décroître dès que la densité augmente au-dessus de celle à pression nulle ($\simeq 2.6 \text{ g.cm}^{-3}$).

La limite supérieure ($\rho = 2.8 \text{ g.cm}^{-3}$) de cette plage de densités coïncide avec l'augmentation de la coordinence du silicium (figure 4.5) et l'apparition de la population Q_5 (figure 4.6), ce qui est en accord avec des travaux antérieurs [201, 203, 204, 202]. La connectivité accrue du réseau augmente la possibilité d'avoir des anneaux de faible taille ($N < 5$), une situation qui est d'ailleurs rencontrée dans d'autres liquides ou verres structuraux notamment $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [143] et $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ [209]. Aux hautes pressions, on constate une augmentation des

populations de petits anneaux ($N < 5$), lesquels passent de 10 % à 85 % de la quantité totale d'anneaux. En même temps, les anneaux de grande taille ($N > 5$) décroissent en proportion jusqu'à des proportions infimes ($< 1\%$) à haute pression. Ce comportement, simultanément à l'apparition d'atomes de silicium de coordinence 5 et 6 (populations Q_5 et Q_6 , figure 4.6), correspond à une déformation plastique du verre [210], la structure à moyenne portée étant modifiée. La disparition des populations d'anneaux de taille supérieure à 5 est en accord avec la structure du verre à haute densité se rapprochant de l'organisation de la stishovite [95, 211].

Aux basses densités ($\rho < 2.0 \text{ g.cm}^{-3}$) on voit une augmentation des populations de petits anneaux ($N < 5$), la densité à partir de laquelle cette augmentation se fait étant la même que celle où interviennent le minimum de l'équation d'état (figure 4.3) et le minimum de la diffusivité de l'oxygène D_O (figure 4.8, que nous examinerons en détails par la suite).

Il est à noter que la population d'anneaux de taille 5 présente un comportement différent des autres populations lors de l'augmentation de la densité. Au début de la phase plastique ($2.8 \text{ g.cm}^{-3} < \rho < 3.3 \text{ g.cm}^{-3}$), les anneaux de taille 5 semblent promus en raison de deux tendances opposées : l'augmentation de la connectivité (figure 4.5), ce qui tend à promouvoir les anneaux de faible taille, et la réduction du volume ce qui réduit la possibilité d'avoir de grands anneaux.

On remarque enfin que, quelle que soit la température ou la densité, les populations d'anneaux ne sont pas ou très peu perturbées par la présence d'atomes de gaz dans la plage de densité étudiée. Les atomes de gaz présents dans la silice ne semblent pas y déranger de manière significative la structure à moyenne échelle, quelle que soit leur taille ou leur quantité.

Comme nous avons vu précédemment lors de l'explication de notre protocole, nous avons obtenu ces statistiques en opérant sur les systèmes simulés une com-

pression isotherme. Les populations d'anneaux dans ces systèmes seront probablement différentes si les systèmes sont obtenus par un refroidissement à densité constante. Néanmoins, ces différences ne devraient intervenir que dans les limites entre les différents régimes que nous avons observé [204] ou dans les proportions relatives de chaque taille, et non pas dans les tendances qui se dégagent de cette analyse.

4.2.4 Régime diffusif

Aux grandes températures (au-delà de 2500 K), où la diffusion est suffisamment importante pour que la dynamique d'un système atteigne un régime stationnaire pendant la durée d'une trajectoire, nous pouvons extraire des grandeurs et fonctions caractéristiques de la dynamique des atomes dans les systèmes simulés.

Comportements anormaux du réseau

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.8, deux comportements anormaux ressortent de la diffusivité des atomes d'oxygène en fonction de la densité (la diffusivité des systèmes contenant du néon n'est pas indiquée, elle suit de près celle des systèmes contenant de l'hélium). Ces comportements sont bien recensés et représentent ce qui est appelé l'anomalie de diffusion de la silice [45, 197], avec un maximum de la diffusivité situé autour de $3.2 - 3.3 \text{ g.cm}^{-3}$ lorsque la silice est comprimée, et un minimum de la diffusivité autour de $2.1 - 2.3 \text{ g.cm}^{-3}$ lorsque la silice est étirée. Ce dernier minimum intervient d'ailleurs aux mêmes densités où la pression est la plus basse dans l'équation d'état (figure 4.3).

On remarque que le maximum de diffusion de l'oxygène à 2500 K est deux fois moins important en présence d'argon, alors que l'hélium (quelle que soit la quantité) ou le néon n'affectent que très peu la diffusion des atomes d'oxygène.

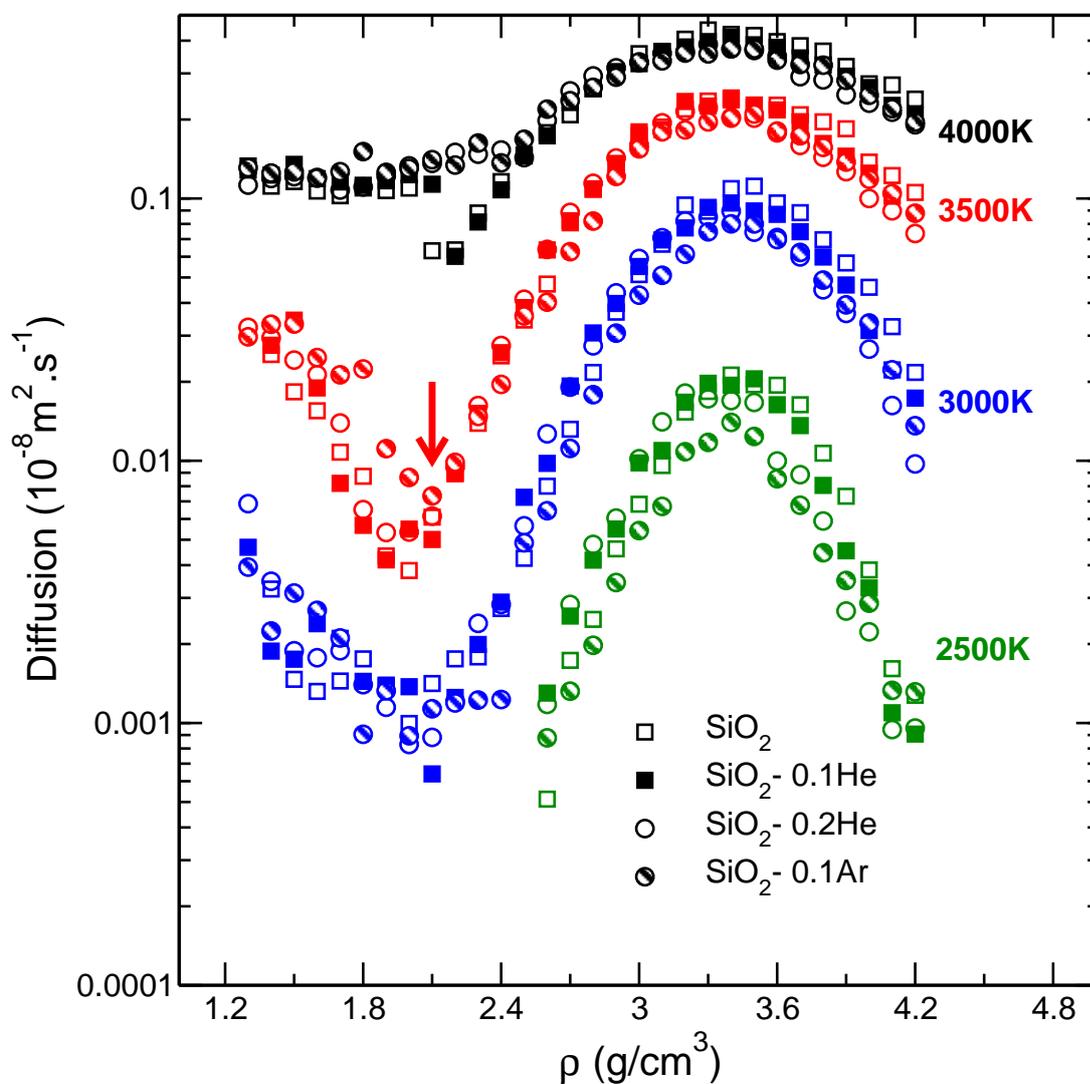


Fig. 4.8 Coefficients de diffusion de l'oxygène des différents systèmes à plusieurs températures. La dispersion des points à basse densité est importante en raison de fluctuations conséquentes du MSD. La flèche marque la densité où intervient le minimum de la diffusion.

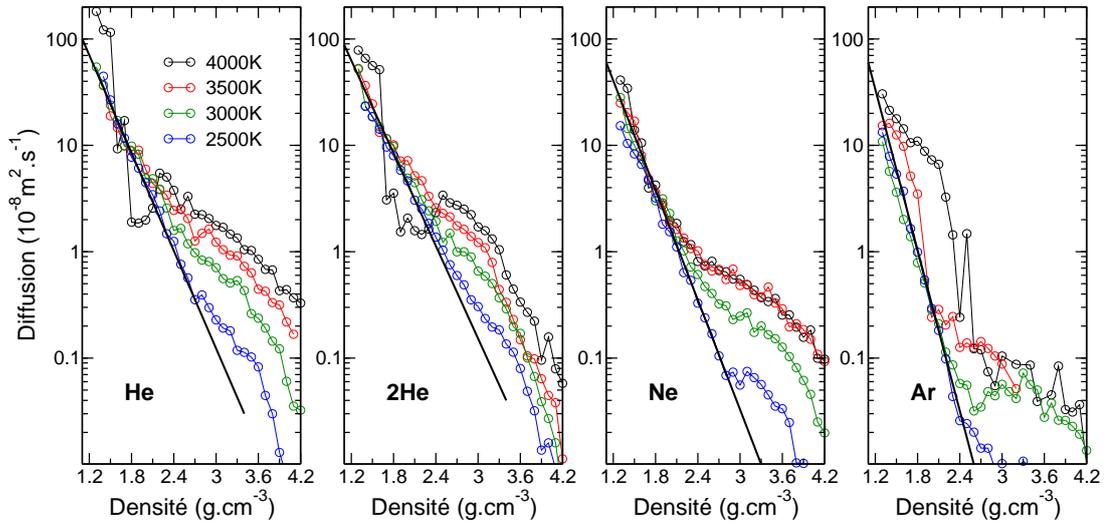


Fig. 4.9 Coefficients de diffusion des gaz à différentes températures sur la plage de densité étudiée. La dispersion des points à haute densité est importante en raison de fluctuations conséquentes du MSD. La ligne noire sert à souligner le régime de diffusion à basse densité, différent de celui à haute densité.

Cette différence entre les gaz n'est pas aussi marquée à plus haute température, bien que les systèmes contenant de l'argon présentent tout de même un maximum de la diffusion de l'oxygène légèrement moins important.

Comportements anormaux des gaz

Nous avons également calculé la diffusion des gaz dans le liquide (figure 4.9), et l'on peut constater des comportements bien différents entre les basses et hautes densités. À faible densité, on obtient un régime dans lequel la structure étirée de la silice produit l'apparition d'un régime particulier pour les atomes de gaz, régime assez peu sensible à la température. C'est le comportement générique trouvé pour l'ensemble des systèmes (ligne noire).

4.2.5 Densité et fluctuations

En cherchant plus d'explications sur l'ensemble des phénomènes intervenant autour de la densité seuil ainsi qu'aux basses densités, nous avons entrepris de mesurer les fluctuations de densité du système. Après une explication de la méthode employée pour mesurer les fluctuations de densité, nous continuerons ce chapitre avec une étude en deux parties, respectivement focalisées sur les basses puis les hautes densités.

Pour étudier l'homogénéité d'un système, il est nécessaire de découper le système de simulation en sous-ensembles afin d'étudier des fluctuations de densité, en prenant garde cependant à conserver une quantité significative d'atomes dans chaque sous-ensemble pour permettre une caractérisation statistique correcte. En effet, si l'on voulait étudier les fluctuations de densité des atomes de gaz, qui sont bien moins nombreux que les atomes du réseau de silice, il y aurait alors une finesse de découpage limite au-delà de laquelle la statistique obtenue n'aurait plus de sens. Par exemple, si l'on voulait examiner la distribution de densité du gaz avec seulement 100 atomes dans la boîte, nous ne pourrions découper notre système qu'en deux ou trois dans chaque direction (respectivement 8 ou 27 sous-boîtes) pour garder une marge de fluctuations significative autour de la valeur moyenne. Pour pallier à ce manque d'échantillonnage, nous avons découpé plusieurs fois chaque boîte en décalant l'origine des sous-boîtes, ce qui permet aussi de mieux mesurer les variations locales de densité. Par la suite, nous étudierons les fluctuations de densité de la matrice de silice en observant les atomes d'oxygène, plus nombreux.

Comme on peut le voir sur la figure 4.10-a, les hautes densités du système de silice pure (dans le liquide à 3000 K) présentent une distribution des atomes d'oxygène répartie de manière homogène autour de la densité moyenne (nomi-

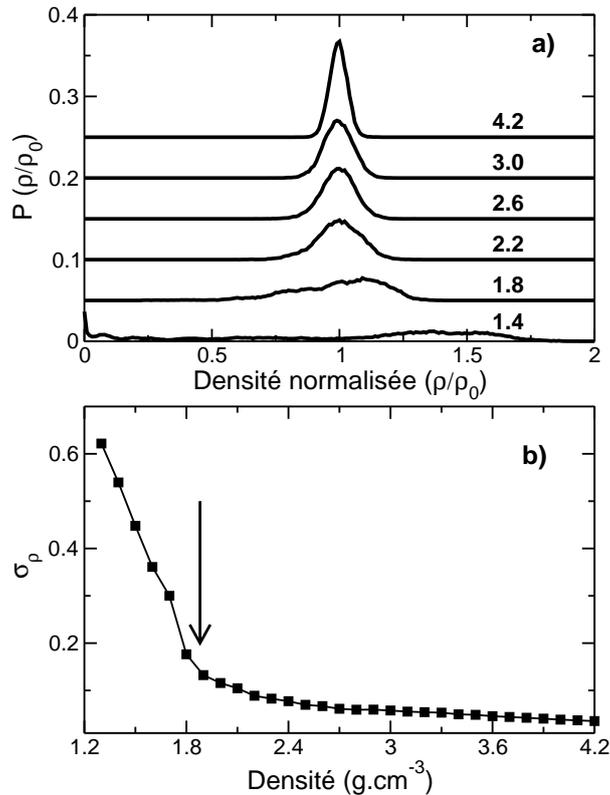


Fig. 4.10 a) la distribution de densité des atomes d'oxygène pour différentes densités du système de silice dans le liquide (3000 K). b) les second moments de chaque distribution sur l'ensemble des densités étudiées, pour le même système. La flèche met en exergue le changement de comportement du second moment.

nalement) ρ_0 avec une faible variance σ_ρ . Ceci n'est pas le cas des liquides à basse densité ($\rho < 1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), parmi lesquels on trouve des distributions larges, excentrées par rapport à $\rho = \rho_0$. Une manière de caractériser davantage ces distributions consiste à calculer les seconds moments de chacune d'entre elles. Sur la figure 4.10-b on peut voir ces variances, calculées pour chaque densité. Deux régimes deviennent alors visibles, un premier pour $\rho > 1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ où σ_ρ présente une faible variation avec les changements de densité, indiquant une faible hétérogénéité de la structure. Un deuxième régime apparaît pour $\rho < 1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ qui indique que le système est devenu hétérogène. La flèche souligne le changement de comportement intervenant à la densité seuil ($\rho_c = 1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), que nous avons également définie lors de l'examen des équations d'état (figure 4.3). La variance de la distribution de densité d'un système étant directement corrélée à son inhomogénéité, plus cette variance est importante et moins le système est

homogène.

On voit donc que le passage dans les régions de pressions négatives (figure 4.3) induit une diminution de l'homogénéité, avec une modification importante de celle-ci en-dessous du point de rupture (situé entre 1.9 et 2.2 g.cm^{-3}).

Même s'il est difficile de donner une valeur typique de la variance de la distribution de densité au-delà de laquelle le système n'est plus homogène, cette mesure n'étant pas corrélée à une dimension quelconque comme à une taille de nucléation de zones plus riches en gaz (et donc aussi d'autres en oxygène), on peut néanmoins relever qu'au point de rupture le système cesse d'être homogène ce qui nous donne ainsi une limite supérieure à cette variance, vers $\sigma_c \simeq 0.2$.

Par souci de lisibilité, nous appellerons mesure de l'inhomogénéité la variance de la distribution de densité, tout en gardant les réserves que nous venons d'exposer à propos d'une telle appellation.

4.3 Basses densités

Nous étudierons ici les densités où l'équation d'état (figure 4.3) donne une pression négative pour le système. Ce sont les densités où la diffusion des atomes du réseau présente un minimum (figure 4.8) et celle des atomes de gaz un maximum (figure 4.9). Nous commencerons par examiner les hétérogénéités et anomalies dynamiques intervenant à haute température, puis explorerons des aspects de structure à température ambiante.

4.3.1 Bulles à haute température

La figure 4.11 illustre le système contenant de l'hélium, à 4000 K et à la densité (2.1 g.cm^{-3}) proche du point de rupture. Lorsque le système atteint une densité inférieure à celle de ce point de rupture une bulle de gaz s'est donc

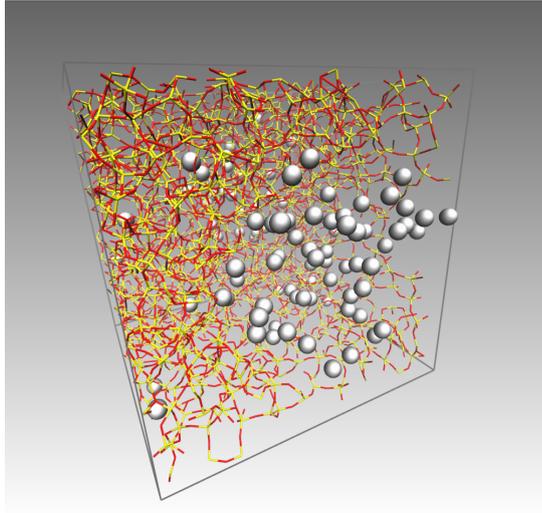


Fig. 4.11 Illustration d'une bulle de gaz en formation au sein d'un système de silice. On voit les atomes de gaz se rassembler dans la boîte de simulation au lieu d'y être répartis de manière homogène. Le système illustré est celui d'hélium à une densité de 2.1 g.cm^{-3} et à 4000 K, la diffusivité de l'oxygène y est deux fois plus importante qu'à 2.2 g.cm^{-3} .

créée, comme nous pouvons le constater avec le changement de comportement de l'inhomogénéité (figure 4.12) et le changement dans la diffusivité des atomes de gaz (figure 4.9). La formation d'une bulle nous permet aussi de comprendre le comportement des fonctions de corrélations de paires d'atomes de gaz (figure 4.4) aux basses densités. En effet, ces atomes se retrouvant rassemblés dans une poche, ils s'y comportent comme un gaz libre, d'où la disparition du premier maximum de ces fonctions de corrélations g_{XX} ($X = He, H_2, Ne, Ar$, figure 4.4) que nous avons remarqué précédemment.

La figure 4.13 montre les fonctions de Van Hove intrinsèques (self Van Hove) des atomes de gaz dans le liquide. Avec les densités décroissantes à travers la formation d'une bulle, on constate que les atomes de gaz deviennent de plus en plus mobiles. On constate en outre que deux populations se distinguent à basse densité, quelle que soit la composition. L'une, à la mobilité restreinte, se cantonnant aux faibles distances et l'autre, à grande mobilité, s'étendant aux

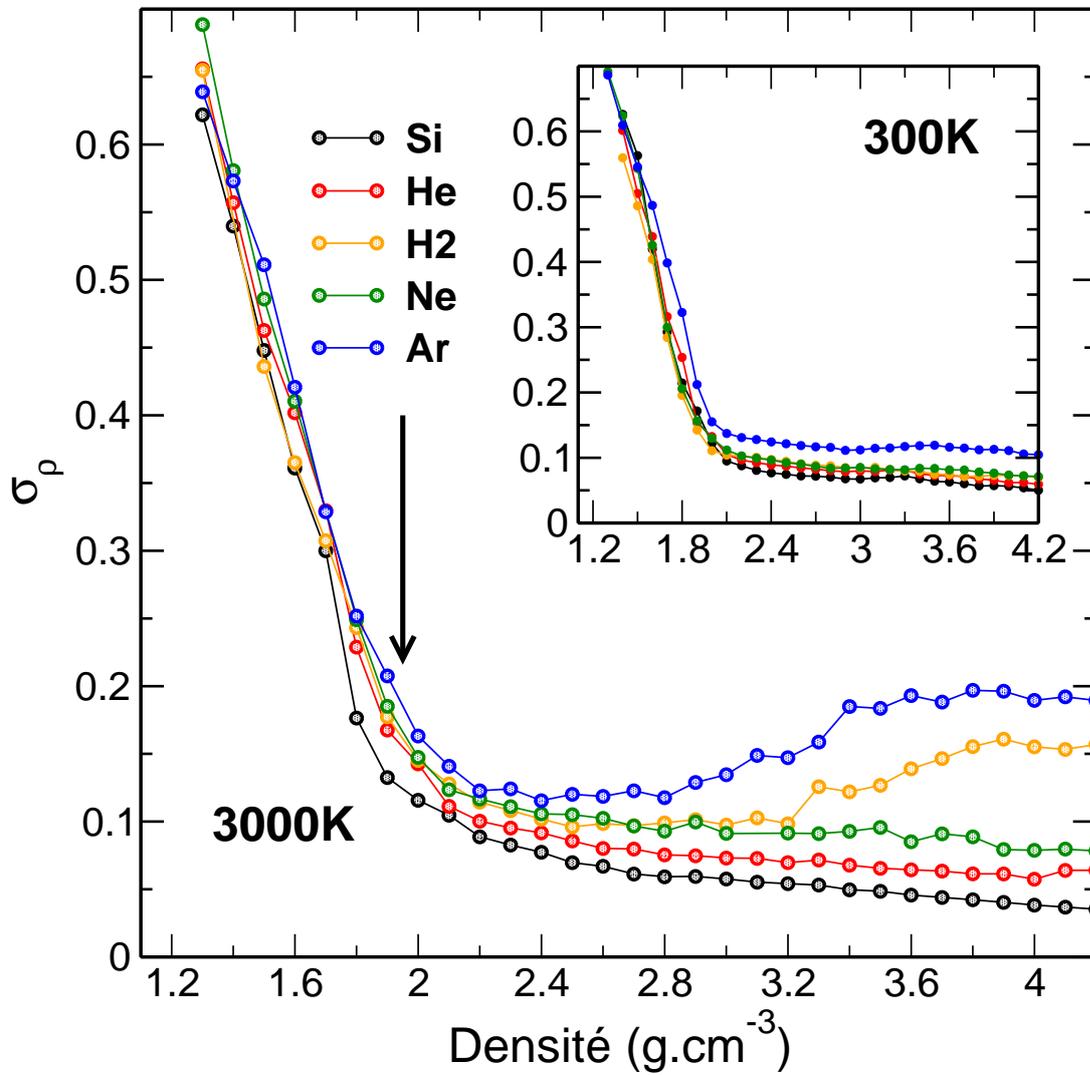


Fig. 4.12 Variations des distributions de densités des différents systèmes à 3000 K sur l'ensemble des densités explorées, l'insert montre la même chose à 300 K. Le système contenant de l'argon présente une variance plus importante que les autres sur l'ensemble des densités, tandis que celui le plus riche en hélium (H₂) présente une variance plus importante pour les hautes densités. La flèche indique la densité délimitant le comportement à basse densité des courbes et signale la densité approximative à laquelle une bulle apparaît.

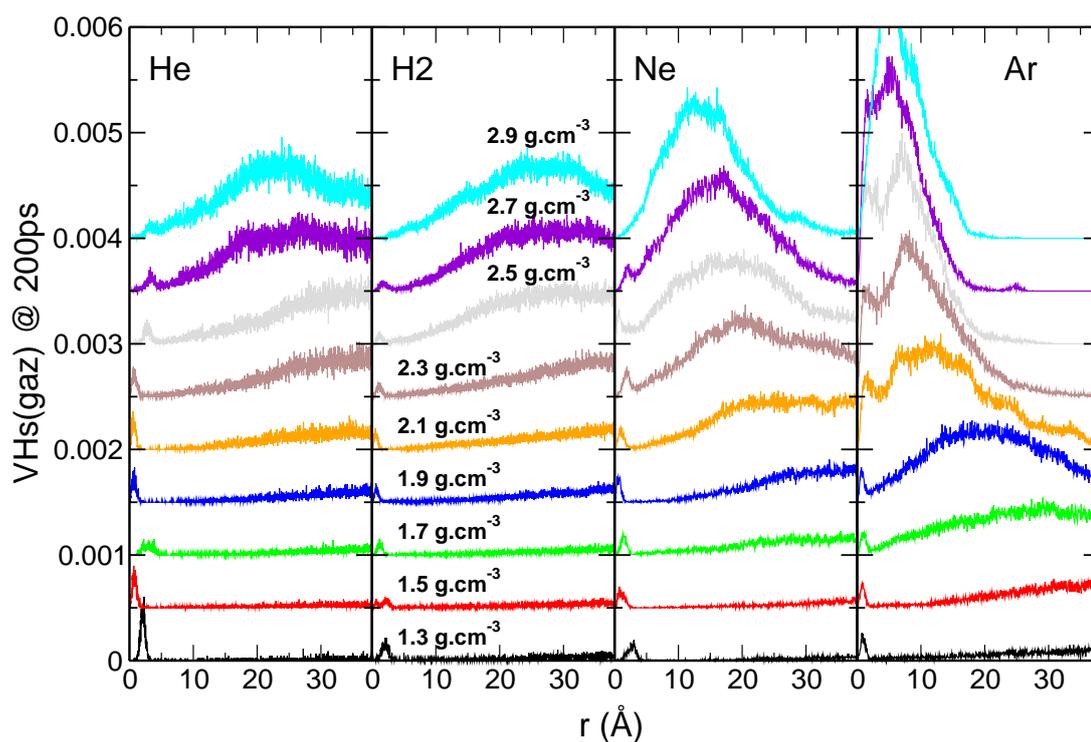


Fig. 4.13 Fonctions intrinsèques de Van Hove des atomes de gaz évaluées à 200 ps, pour différentes densités à 3000 K. Le premier mode de la distribution qui apparaît aux faibles distances et à basse densité représente la contribution d'un seul atome.

grandes distances. En regardant les contributions respectives, c'est un seul atome cependant qui participe à la première population, ce n'est donc pas représentatif d'une tendance des atomes de gaz à rester dans la silice. L'ensemble des atomes de gaz se retrouve alors à l'intérieur de la bulle formée pendant l'étirement des systèmes, aucun ne reste piégé dans la matrice de silice. Les atomes de gaz nobles ont donc une tendance à se rassembler au sein des bulles en nucléation, comme cela a d'ailleurs été constaté dans les magmas [188] en simulation.

4.3.2 Déchirements du verre

À la différence de l'état liquide, le verre nécessite des temps de relaxations trop important pour que l'on puisse y observer la formation d'une bulle de gaz par simulation. On peut cependant constater sur les équations d'état (figure 4.3) que la pression revient vers la pression nulle plus rapidement avec la diminution de la densité lorsque la température est plus élevée. Nous avons en plus connaissance de l'inhomogénéité croissante aux basses densités et donc du déchirement qui intervient même aux températures les plus basses comme le montre l'insert de la figure 4.12. L'étude de la structure semble donc la plus appropriée dans le cas du déchirement du verre pour observer dans le temps de la simulation les effets des gaz sur la silice.

Nous allons donc chercher les effets des gaz sur la silice dans les changements de la structure qui interviennent autour de la densité seuil ($\rho \simeq 1.9 \text{ g.cm}^{-3}$) déjà discutée précédemment.

Effets de structure

En suivant l'évolution de l'angle de l'oxygène (Si-O-Si) à travers les basses densités (figure 4.14-a), on constate que la moyenne de cet angle passe par un

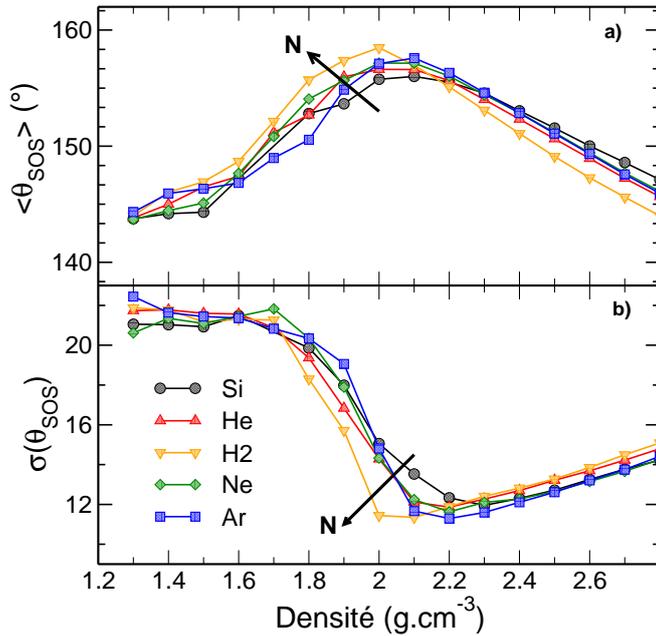


Fig. 4.14 Moyenne (a) et écart-type (b) de la distribution angulaire autour des atomes d'oxygène (angle SOS) pour l'ensemble des systèmes à 300 K. Les flèches indiquent les tendances discutées dans le texte, N indique une variation croissante du nombre d'atomes de gaz.

maximum (entre 2.0 et 2.2 g.cm^{-3} , suivant la composition) coïncidant avec le point de rupture (figure 4.10), la valeur moyenne de cet angle atteinte au maximum étant supérieure de presque 10 % à celle à densité ambiante [212] (autour de 145°). En suivant la valeur de l'écart-type de la distribution de l'angle $Si-O-Si$ (figure 4.14-b), on voit que plus l'angle de l'oxygène est important, plus sa distribution est étroite.

Aux densités inférieures à celle du point de rupture, la valeur moyenne de l'angle de l'oxygène revient graduellement vers sa valeur à pression nulle alors que l'écart-type de sa distribution arrive rapidement à une valeur de 50 % plus élevée que sa valeur à pression ambiante. Le déchirement du verre a donc pour effet d'augmenter l'excursion angulaire autour de l'oxygène.

Comme les flèches l'indiquent sur la figure 4.14, ces deux comportements de la distribution angulaire de l'oxygène sont sensibles à la quantité de gaz présent dans la silice.

En effet, on voit que le minimum de l'écart-type de la distribution angulaire passe de 2.3 g.cm^{-3} pour la silice à 2.0 g.cm^{-3} pour le système "H2", avec un

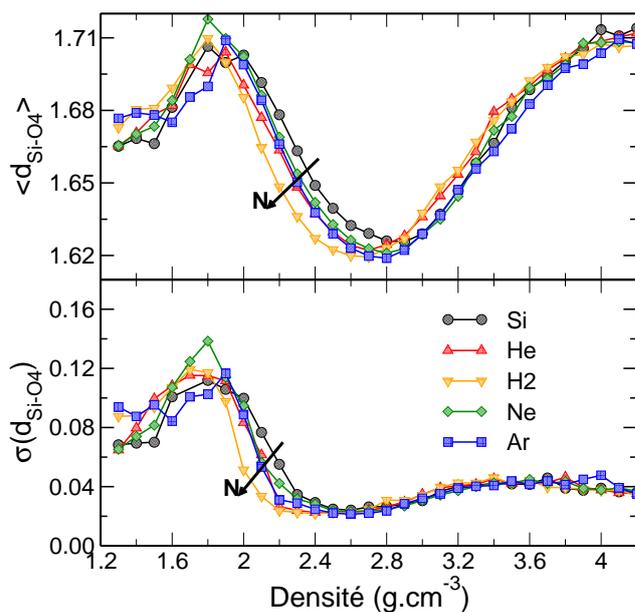


Fig. 4.15 Moyenne (a) et écart-type (b) de la distribution du quatrième voisin des atomes de silicium à 300 K. Les tendances discutées dans le texte sont indiquées par les flèches, N indique une variation croissante du nombre d'atomes de gaz. Les valeurs de la moyenne à haute densité sont en bon accord avec des données obtenues par diffraction de rayons X [211].

décalage moindre pour les concentrations inférieures en gaz. Plus la concentration de gaz est grande, plus l'effet du déchirement du verre sur la statistique de l'angle de l'oxygène est retardé.

En suivant maintenant la valeur moyenne de la distance d_{Si-O4} entre le silicium et son 4^{ème} voisin oxygène (figure 4.15-a), on voit que cette distance croît au fur et à mesure que le système est étiré. Le maximum de cette distance est atteint pour tous les systèmes vers 1.9 g.cm^{-3} , soit au moment du déchirement du verre (indiqué par la flèche sur la figure 4.10). L'écart-type de la distribution de cette distance (figure 4.15-b) augmente lors de l'étirement du verre, et les fluctuations de longueurs de la distance d_{Si-O4} sont maximales à la densité où intervient le déchirement.

Chacune de ces deux statistiques dépend de la concentration en gaz dans le système, comme indiqué par les flèches sur la figure 4.15. En effet, comparés au système de silice, la valeur moyenne et l'écart-type de la distribution de la distance d_{Si-O4} dans les systèmes contenant du gaz sont inférieures lors de l'étirement. On peut donc dire que plus la concentration en gaz est importante dans

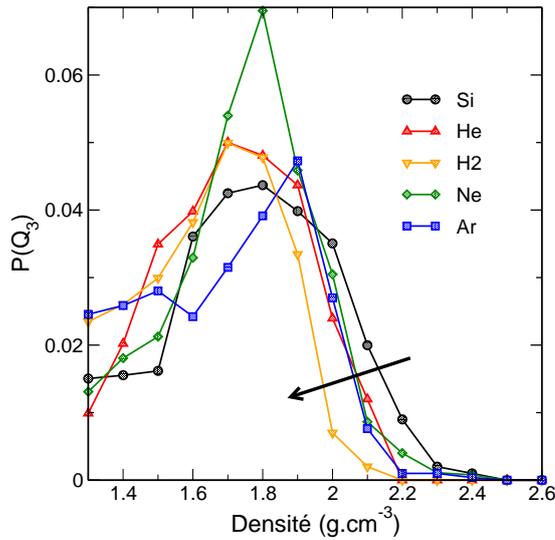


Fig. 4.16 proportion de la population Q_3 à 300 K aux basses densités pour chaque composition. La flèche indique la tendance discutée dans le texte.

le verre, plus l'effet du déchirement sur la distance d_{Si-O_4} est retardé.

4.3.3 Limites et explorations supplémentaires

Notre analyse n'est certes pas une analyse exhaustive et complètement appropriée du déchirement d'un matériau, il faudrait pour cela procéder à une étude mieux quantifiée de cisaillement et de compressibilité sur chaque système. Des données de compressibilité expérimentales sont d'ailleurs disponibles pour la silice en présence d'hélium, montrant une disparition de l'anomalie de compressibilité de la silice [125, 122]. Cependant il n'existe pas d'analyse de la structure de la silice lors d'un déchirement.

Nous avons néanmoins apporté ici une approche qualitative de l'effet des gaz nobles sur un verre de silice lors d'un étirement, et des écarts par rapport à la composition de référence (Si) pouvant aller jusqu'à un facteur 3 sur la variance à une même densité (figure 4.15) nous indiquent un effet non négligeable de la présence de gaz.

La figure 4.16 reprend la population de Q_3 à température ambiante (300 K) déjà représentée précédemment (figure 4.6). On y voit que cette population ap-

paraît entre 2.2 et 2.4 g.cm^{-3} suivant la teneur en gaz du système, avec une apparition à densité plus basse dans le système contenant le plus d'atomes de gaz (H_2). Il semblerait donc que la présence de gaz a un effet sur la structure à l'échelle locale de la silice, en cela qu'il retarde l'apparition de la déchirure du verre d'autant plus que sa concentration augmente.

Un autre effet surprenant de la déchirure, dans le verre comme dans le liquide, vient de l'augmentation des populations de petits anneaux aux densités les plus basses. Le déchirement de la silice induit la création d'anneaux de petite taille, et ceux-ci pourraient être la seule manière de réarranger le réseau pour combler les défauts de charge apparus avec la séparation de liens entre silicium et oxygène. Cette hypothèse est soutenue par l'apparition d'une population Q_3 dans le verre, où les atomes du réseau sont peu mobiles et ne peuvent se réarranger facilement. C'est une mesure supplémentaire qui pourrait donc être faite afin de vérifier la précision de nos simulations, les petits anneaux étant détectables par spectroscopie Raman [97, 101].

4.4 Haute densité

Nous allons maintenant voir le comportement de la structure lors de la mise en compression du liquide et du verre. Après avoir développé l'influence des gaz sur l'homogénéité à haute densité, nous discuterons les anomalies rencontrées et enfin parlerons de contraintes activées par la pression.

4.4.1 Fluctuations de densité à haute pression

En revenant sur la figure 4.12 on voit que, pour les densités supérieures à 2.0 g.cm^{-3} , plus les atomes de gaz sont nombreux ou volumineux et plus les fluctuations de densité sont supérieures à celles du système de silice pure.

Un effet supplémentaire apparaît dans le liquide (3000 K). On peut y observer qu'aux plus hautes densités, l'inhomogénéité des systèmes "Ar" et "H2" augmente après avoir atteint un minimum à 2.8 g.cm^{-3} et 3.2 g.cm^{-3} respectivement. Les fluctuations de densité plus importantes à haute pression de ces deux systèmes sont à mettre en parallèle avec la fonction de corrélation entre atomes de gaz (figure 4.4). On y voit qu'à haute température et densité les corrélations entre atomes de gaz de ces deux compositions ne présentent pas comme à plus basse densité un unique maximum avant de s'homogénéiser, mais bien une organisation plus structurée présentant plusieurs maximum (plus marqués dans la fonction g_{ArAr}).

Ces deux anomalies sous pression nous indiquent que les systèmes discutés atteignent le seuil de solubilité du gaz dans le liquide, avec une tendance à se rassembler à haute densité (figure 4.12), en présentant une organisation structurée des atomes de gaz (figure 4.4).

Pour s'en convaincre, on peut calculer le volume interstitiel accessible aux atomes de gaz en fonction de la densité, en suivant :

$$V_{inter} = \frac{m_{sys}}{\rho} - \frac{8}{9\sqrt{3}} N_{tet} d_{SiO}^3 \quad (4.4.1)$$

où m_{sys} est la masse du système, N_{tet} le nombre de tétraèdres et d_{SiO} la distance silicium-oxygène. Pour obtenir une limite supérieure de la densité à partir de laquelle les atomes de gaz ne peuvent plus entrer dans ce volume interstitiel, supposons qu'ils s'empilent comme des sphères en suivant un arrangement optimal (densité d'occupation $\rho = \pi/3\sqrt{2}$). Le nombre maximum de sphères que l'on peut alors mettre dans ce volume est :

$$N_{sph} = \frac{V_{inter}}{4\sqrt{2}R_{sph}} \quad (4.4.2)$$

où R_{sph} est le rayon d'une sphère. De cette équation, on peut obtenir la densité maximale du système de silice pouvant contenir de manière optimale ces atomes de gaz dans les espaces interstitiels :

$$\rho_{max} = \frac{m_{sys}}{4\sqrt{2}N_g r_g^3 + \frac{8}{9\sqrt{3}}N_{Si}d_{Si-O}^3} \quad (4.4.3)$$

En utilisant la position du premier maximum des fonctions de corrélation entre atomes de gaz (figure 4.4), on obtient les densités maximales $2.9 g.cm^{-3}$ et $3.6 g.cm^{-3}$ pour les systèmes "Ar" et "H2" respectivement. Ces densités seraient donc celles au-delà desquelles les atomes de gaz ne peuvent plus s'insérer dans l'espace interstitiel et se mettent à former des bulles, elles représentent donc les densités maximales de solubilité pour les quantités données de gaz. Malgré leur assez bon accord avec les résultats de l'analyse de densité (figure 4.12), ces valeurs sont purement indicatives car ni l'agencement optimal des sphères, ni l'occupation idéale de l'espace interstitiel, ni les distances entre atomes de gaz prises en compte dans ce calcul ne sont effectifs dans la simulation.

Pour finir, trois moyens existent donc pour former des bulles avec un gaz dissous dans un liquide, la première possibilité est d'augmenter la taille des atomes de gaz à densité équivalente car la solubilité d'un gaz dans de la silice liquide diminue avec sa taille [213], la seconde possibilité passe par l'augmentation de la quantité d'atomes de gaz, et enfin la dernière consiste à comprimer le liquide, diminuant ainsi le volume interstitiel disponible pour les atomes de gaz et par là leur propension à rester répartis de manière homogène.

4.4.2 Contraintes en pression

De la même manière que fait précédemment pour les verres et les liquides sous pression [91] en établissant la dépendance en température de contraintes grâce

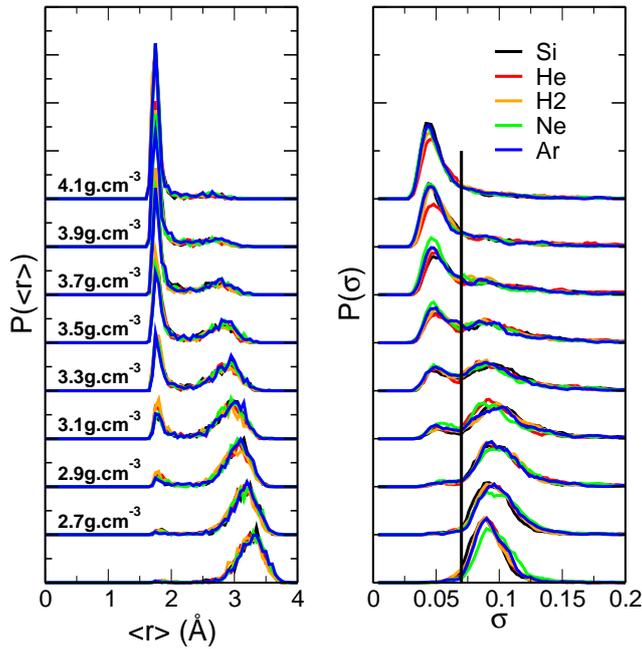


Fig. 4.17 Distributions des premiers et seconds moments des distances entre chaque atome de silicium et son cinquième voisin oxygène pour l'ensemble des systèmes à 300 K. La ligne noire indique la séparation entre les grandes et faibles déviations standard, toutes les courbes passent par un minimum à la même abscisse.

aux distributions des second moments des angles et des distances, nous allons ici entreprendre la même démarche mais cette fois en suivant une dépendance de la densité. Nous discuterons ensuite des différences entre ces deux types de contraintes, puis reviendrons sur les limites de notre protocole.

Comme nous avons vu que les coordinences des espèces du réseau augmentent avec la densité (figure 4.6), nous allons donc examiner les moments des 4^{ème} et 5^{ème} voisins oxygène autour du silicium. Aux plus hautes densités, la population de Q_4 a quasiment totalement disparu pour toutes les températures (figure 4.6), laissant penser que cinq contraintes radiales pourraient être associées au silicium à haute pression. Nous regarderons aussi l'évolution des contraintes à haute température, en traçant un parallèle avec le maximum de la diffusivité des atomes d'oxygène vu précédemment (figure 4.8).

Construction des contraintes en densité

En suivant chaque paire d'atomes en fonction de leur lien de voisinage, on peut y associer sur l'ensemble de la trajectoire une distribution, puis en extraire les moments comme détaillé au chapitre 2. Comme le montre la figure 4.17, la distribution de la distance moyenne du cinquième voisin oxygène à un atome de silicium passe de la seconde sphère de coordinence (3.2 \AA) à la première (1.75 \AA) avec l'augmentation de la densité. De la même manière, la distribution des seconds moments suit une évolution similaire, avec une population de liens à grande excursion radiale disparaissant progressivement au profit d'une population présentant une faible excursion radiale. On peut par ailleurs constater que la distance moyenne du quatrième voisin autour du silicium (1.71 \AA à 4.2 g.cm^{-3} , figure 4.15) est très proche de celle atteinte à haute pression par le 5^{ème} voisin (1.75 \AA).

Au vu de la corrélation entre les deux moments représentés sur la figure 4.17, l'entrée dans la première sphère de coordinence correspond donc bien à une contrainte qui s'active. Nous avons donc ici un moyen de quantifier la contrainte associée à chaque paire d'atomes en calculant les poids respectifs de chaque mode de la distribution de seconds moments, qui est bimodale.

Variation de contraintes sous pression

En appliquant la même procédure à différentes températures et sur l'ensemble des systèmes (figure 4.18), on voit que l'activation du lien Si-O₅ commence à plus haute densité lorsque la température est plus élevée, mais aussi que la liaison Si-O₄ s'affaiblit aux hautes densités lorsque la température augmente, jusqu'à atteindre un minimum autour de 3.5 g.cm^{-3} .

Ce comportement est directement lié au maximum de diffusivité, puisque

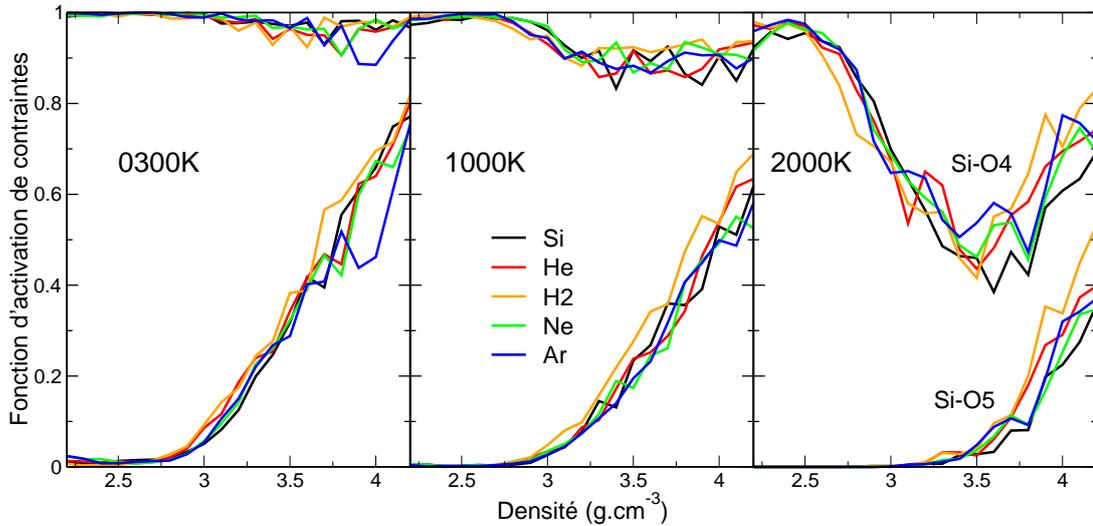


Fig. 4.18 Fonctions d'activations des contraintes associées aux distances entre les atomes de silicium et leurs 4^{ème} (courbes du haut) et 5^{ème} (courbes du bas) voisins pour l'ensemble des systèmes et à différentes températures.

celui-ci se situe autour de 3.4 g.cm^{-3} . Des résultats similaires ont été observés par ailleurs dans le binaire de silicate de sodium (NS2) [65, 84, 96] ainsi que dans l'oxyde de germanium (GeO_2) [214], avec un assouplissement de la contrainte angulaire de l'oxygène lors de l'augmentation de la densité, assouplissement qui intervient en conjonction d'un maximum de diffusivité.

Le maximum de diffusion observé dans l'ensemble de ces système tétraédriques reflète donc une réaction aux changements structuraux de leur mise sous pression. Cette réaction, amplifiée par la température, montre un quatrième voisin du silicium qui se trouve plus mobile dès lors que le cinquième entre dans la première sphère de coordinence. Lorsque le cinquième voisin entre dans la première sphère de coordinence par la pression grandissante, il déstabilise donc la structure du tétraèdre. Cette déstabilisation engendre alors une plus grande mobilité des atomes d'oxygène, comme on peut le voir sur l'anomalie de diffusivité.

On notera aussi sur la figure 4.18, que la présence de gaz n'influe pas sur les comportements de contraintes à basse température. En revanche, une tendance

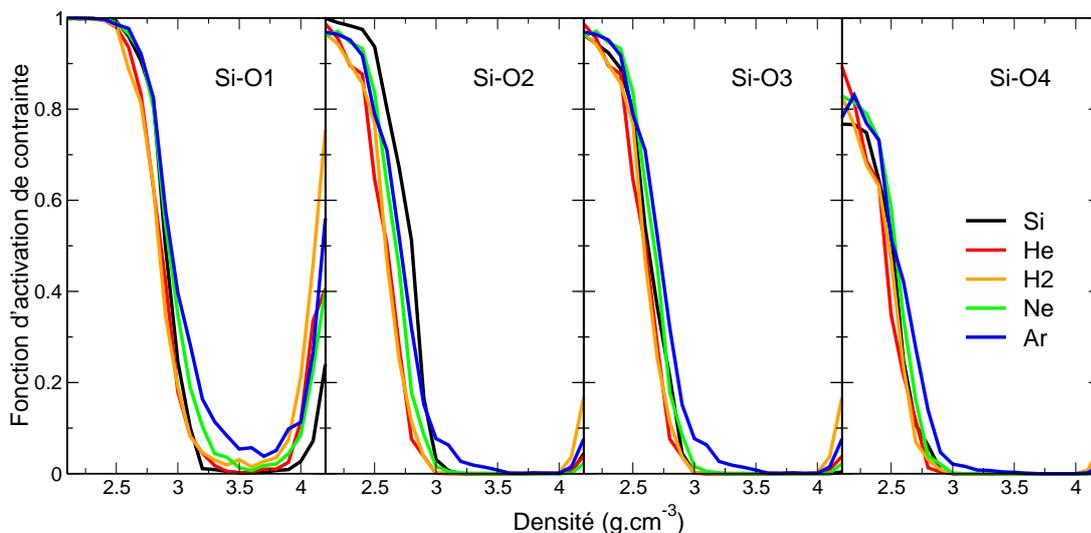


Fig. 4.19 Fonctions d'activation des contraintes des quatre premiers voisins du silicium à 3000 K pour l'ensemble des systèmes. On notera le minimum d'activation des contraintes, corrélé avec le maximum de la diffusivité de l'oxygène (figure 4.8), comme discuté dans le texte.

émerge à 2000 K, où le système de silice pure présente des contraintes à haute pression ($\rho > 3.5 \text{ g.cm}^{-3}$) moins actives que dans les systèmes contenant du gaz.

Au vu de ce que nous venons d'examiner, c'est donc dans le liquide, à 3000 K, que l'effet de la pression sur les contraintes sera le plus spectaculaire. En effet, comme le montre la figure 4.19, aucune des contraintes autour du silicium n'est laissée intacte. Chacune d'entre elles disparaît quasiment totalement aux alentours de 3.5 g.cm^{-3} , lorsqu'intervient le maximum de la diffusion. De plus, chaque système contenant du gaz présente des contraintes un peu moins atténuées que celui contenant seulement de la silice, ce phénomène est notablement plus marqué en présence d'argon à haute pression.

Distinction entre $q(T)$ et $q(P)$

Tout comme une étude des contraintes sous l'influence de la température [91], l'étude sous pression nous montre que les contraintes peuvent aussi être

quantifiées dans cette partie du diagramme des phases, cette fois-ci en fonction de la densité. Cependant, alors que l'élévation de la température ne répercute pas d'anomalie particulière sur les contraintes dans le réseau, l'augmentation de la pression, à l'inverse, tend à assouplir les contraintes topologiques. Dès qu'on élève la température et même si aucune diffusion n'est encore mesurable dans les temps de la simulation (pour les températures inférieures à 2000 K), on constate que certaines contraintes s'affaiblissent (figure 4.18) aux mêmes densités que celles où intervient le maximum de diffusion dans le liquide (figure 4.8).

Dans la silice, l'augmentation de la température ne joue qu'un rôle d'affaiblissement des contraintes tandis que la mise sous pression engendre des phénomènes plus complexes, dont l'augmentation de la coordinence, qui ne vont pas que dans un seul sens en ce qui concerne l'activation de contraintes.

Conclusion

Notre étude des gaz dans la silice nous a éclairé à la fois sur leurs effets lors de déchirements ou de compressions, soulignant parfois la faible influence des gaz sur les propriétés structurales ou dynamiques et apportant deux effets que nous considérons intéressants. Le premier est la mise en évidence d'un retard au déchirement à basse température, avec un effet plus marqué en présence d'une quantité de gaz accrue, mais assez indépendant de la nature du gaz noble. En parallèle, nous avons développé un moyen de quantifier l'homogénéité d'un système, lequel nous a permis d'identifier le deuxième point intéressant : la présence de gaz rend certains systèmes inhomogènes à haute pression et température, suivant assez bien la prédiction d'un modèle simple basé sur le volume libre accessible par le gaz. Enfin, nous avons pu établir que les contraintes dans le système densifié, étaient associées à des effets dynamiques dont notamment l'anomalie de

diffusivité observée dans le liquide. Nous avons aussi observé que les gaz jouent un rôle important dans le liquide, avec des contraintes restant plus actives en présence de gaz, ce qui suggère une rigidité accrue du système.

Chapitre 5

Applications et perspectives

5.1 Résumé

Au terme de ce travail, nous avons vu différents apports de l'analyse de contraintes, que ce soit à travers des changements de compositions ou des changements thermodynamiques.

Par les variations de compositions, nous avons constaté que l'énumération des contraintes peut être plus complexe que celle donnée par des modèles théoriques [149], mais aussi que des modes à basse fréquence apparaissent pour des compositions dans des états de rigidité flexible, menant à l'identification des modes mous dans les compositions les plus riches en modificateurs. Nous avons aussi pu affiner des outils d'analyses de contraintes déjà établis [91] et les appliquer sur des systèmes non explorés précédemment, proposant ainsi une méthode alternative de comptage de contraintes reposant sur le résultat de simulations. Cette méthode permet aussi d'établir le nombre de contraintes, radiales ou angulaires, autour de n'importe quelle espèce d'atomes simulée, quelles que soient les conditions thermodynamiques.

Les variations de pression à différentes températures ont, elles, mené à la

mise en lumière de processus sous-jacents à l'anomalie de diffusion de la silice, l'étude de contraintes permettant une meilleure compréhension des changements de la structure lors de l'augmentation de densité. La présence de gaz nobles dans la matrice vitreuse nous a permis de confirmer la faible interaction entre les atomes de gaz et ceux de silicium ou d'oxygène, avec cependant des effets non négligeables lors de la création d'une bulle de gaz, dans le liquide comme à température ambiante.

L'étude de gaz insérés dans la silice nous a aussi permis de développer une analyse d'homogénéité d'un système, permettant la mise en évidence d'une inhomogénéité à haute pression dans les systèmes contenant le plus grand volume de gaz.

5.2 Perspectives

La poursuite de la méthode d'analyse de contraintes appliquée aux silicates, outre une plus grande exploration du triangle de compositions du ternaire sodocalcique, pourrait être dans les analyses de systèmes obtenus après échanges d'ions. Ceux-ci sont connus pour apporter de plus grandes résistances de surface [215, 186] aux verres traités, le verre Gorilla[®] Glass en est un fameux exemple, en créant une mince couche de compression sur une surface exposée à un bain de sels alcalins, induisant le remplacement d'un alcalin par un autre plus gros. L'analyse et la compréhension en terme de contraintes des processus sous-jacents constitue donc un enjeu industriel important.

L'application de cette méthode pourrait aussi se faire sur des verres plus complexes pour explorer les contributions aux contraintes de chaque élément, particulièrement d'éléments métalliques comme l'aluminium, dont les liaisons ne peuvent être déterminées par la règle de l'octet, et qui est parmi les cinq éléments

les plus importants en quantité dans les verres sodo-calciques industriels.

Pour la suite de l'étude des gaz nobles au sein de la silice, il peut être intéressant de quantifier la réponse aux cisaillements des mêmes systèmes étudiés, les gaz nobles jouant un rôle important dans la réponse à la compression de la silice [124, 126]. Une étude extensive de la compressibilité des systèmes étudiés pourra aussi permettre de mieux comprendre pourquoi les gaz présents dans les vides interstitiels de la silice en augmentent la rigidité et font disparaître l'anomalie de compressibilité de la silice.

Dana la même logique que celle des verres traités par échange d'ions mentionnés précédemment, l'étude de la pénétration des gaz nobles dans la silice lorsqu'une surface est exposée à une atmosphère gazeuse sous pression, et la rétention des atomes de gaz au sein de la matrice une fois cette pression relâchée pourrait éclairer sur les effets purement topologiques inhibant ou facilitant les échanges d'ions.

Bibliographie

- [1] E. D. Zanotto. Do cathedral glasses flow? *American Journal of Physics*, 66(5) :392–395, 1998.
- [2] M. C. Weinberg, D. R. Uhlmann, and E. D. Zanotto. “nose method” of calculating critical cooling rates for glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(11) :2054 – 2058, 1989.
- [3] L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang, and S. X. Mao. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching. *Nature*, 512(7513) :177–180, 2014.
- [4] G. Ferlat, A. P. Seitsonen, M. Lazzeri, and F. Mauri. Hidden polymorphs drive vitrification in B₂O₃. *Nature Materials*, 11(11) :925–929, 2012.
- [5] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :1951 – 1953, 1984.
- [6] O. Palchik, J. Zhu, and A. Gedanken. Microwave assisted preparation of binary oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 10 :1251–1254, 2000.
- [7] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410 :259 – 267, 2001.
- [8] W. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2) :219–256, 1948.
- [9] J.-P. Eckmann and I. Procaccia. Ergodicity and slowing down in glass-forming systems with soft potentials : No finite-temperature singularities. *Phys. Rev. E*, 78 :011503, 2008.
- [10] F. H. Stillinger. Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox. *The Journal of Chemical Physics*, 88(12) :7818–7825, 1988.
- [11] Robin J. S. Kauzmann’s paradox and the glass transition. *Biophysical Chemistry*, 105(2–3) :411 – 420, 2003. Walter Kauzmann’s 85th Birthday.

- [12] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3) :373–383, 1958.
- [13] C.-Y. Fang, H. Yinnon, and D.R. Uhlmann. A kinetic treatment of glass formation. viii : Critical cooling rates for $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57(3) :465 – 471, 1983.
- [14] W.-H. Wang, C. Dong, and C. Shek. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 44(2) :45 – 89, 2004.
- [15] K. Gunasekera, S. Bhosle, P. Boolchand, and M. Micoulaut. Superstrong nature of covalently bonded glass-forming liquids at select compositions. *The Journal of Chemical Physics*, 139(16), 2013.
- [16] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206) :1924–1935, 1995.
- [17] M. L. Ferreira Nascimento and C. Aparicio. Viscosity of strong and fragile glass-forming liquids investigated by means of principal component analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(1) :104 – 110, 2007.
- [18] M. Ikeda and M. Aniya. Understanding the Vogel–Fulcher–Tammann law in terms of the bond strength–coordination number fluctuation model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 371–372(0) :53 – 57, 2013.
- [19] H. Vogel. The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z*, 22 :645 – 646, 1921.
- [20] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6) :339 – 355, 1925.
- [21] G. Tammann and W. Hesse. Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1) :245 – 257, 1926.
- [22] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.
- [23] H. Tanaka. Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :055701, 2003.
- [24] J. C. Martinez-Garcia, S. J. Rzoska, A. Drzozd-Rzoska, J. Martinez-Garcia, and J. C. Mauro. Divergent dynamics and the Kauzmann temperature in glass forming systems. *Scientific Reports*, 4 :5160, 2014.

- [25] R. Richert and C. A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. V. on the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics*, 108(21) :9016–9026, 1998.
- [26] G. B. McKenna. Glass dynamics : Diverging views on glass transition. *Nat Phys*, 4 :673, 2008.
- [27] F. Stickel, E. W. Fischer, and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. I. temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data. *The Journal of Chemical Physics*, 102(15) :6251–6257, 1995.
- [28] F. Stickel, E. W. Fischer, and R. Richert. Dynamics of glass forming liquids. II. detailed comparison of dielectric relaxation, dc conductivity, and viscosity data. *The Journal of Chemical Physics*, 104(5) :2043–2055, 1996.
- [29] R. Richert and C. A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. V. on the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics*, 108(21) :9016–9026, 1998.
- [30] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1) :139–146, 1965.
- [31] C. Alba, L. E. Busse, D. J. List, and C. A. Angell. Thermodynamic aspects of the vitrification of toluene, and xylene isomers, and the fragility of liquid hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1) :617–624, 1990.
- [32] R. J. Greet and D. Turnbull. Test of Adam-Gibbs liquid viscosity model with o-terphenyl specific-heat data. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6) :2185–2190, 1967.
- [33] K. L. Ngai. Modification of the Adam-Gibbs model of glass transition for consistency with experimental data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(28) :5895–5902, 1999.
- [34] J. C. Dyre, T. Hechsher, and K. Niss. A brief critique of the Adam-Gibbs entropy model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(10–12) :624 – 627, 2009. Glass and Entropy Proceedings of the International Workshop on Glass and Entropy International Workshop on Glass and Entropy.
- [35] D. Turnbull and M. H. Cohen. Free volume model of the amorphous phase : Glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34(1) :120–125, 1961.
- [36] J. Rudnick, P. L. Taylor, M. Litt, and A. J. Hopfinger. Theory of free volume in polymers. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 17(2) :311 – 320, 1979.

- [37] E. Leutheusser. Dynamical model of the liquid-glass transition. *Phys. Rev. A*, 29 :2765 – 2773, 1984.
- [38] T. R. Kirkpatrick. Mode-coupling theory of the glass transition. *Phys. Rev. A*, 31 :939 – 944, 1985.
- [39] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan. Viscosity of glass-forming liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(47) :19780–19784, 2009.
- [40] G. G. Naumis. Energy landscape and rigidity. *Phys. Rev. E*, 71 :026114, 2005.
- [41] R. Reis, J. C. Mauro, K. L. Geisinger, M. Potuzak, M. M. Smedskjaer, X. Guo, and D. C. Allan. Relationship between viscous dynamics and the configurational thermal expansion coefficient of glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(3) :648 – 651, 2012.
- [42] Q. Zheng, J. C. Mauro, A. J. Ellison, M. Potuzak, and Y. Yue. Universality of the high-temperature viscosity limit of silicate liquids. *Phys. Rev. B*, 83 :212202, 2011.
- [43] M. M. Smedskjaer and M. Potuzak. Viscosity and fragility of alkaline-earth sodium borosilicate liquids. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(9) :2831 – 2838, 2013.
- [44] Avramov. I. and A. A. Milchev. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104(2–3) :253 – 260, 1988.
- [45] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. Cooling-rate effects in amorphous silica : A computer-simulation study. *Phys. Rev. B*, 54 :15808 – 15827, 1996.
- [46] C.A. Angell, P.H. Poole, and J. Shao. Glass-forming liquids, anomalous liquids, and polyamorphism in liquids and biopolymers. *Il Nuovo Cimento D*, 16(8) :993–1025, 1994.
- [47] Q. Tool. Relaxation of stresses in annealing glass. *J. Res. Natl. Bur. Stand.(US)*, 34(2) :199 – 211, 1945.
- [48] J. A. N. Zasadzinski. A new heat transfer model to predict cooling rates for rapid freezing fixation. *Journal of Microscopy*, 150(2) :137 – 149, 1988.
- [49] R. C. Welch, J. R. Smith, M. Potuzak, X. Guo, B. F. Bowden, T. J. Kiczenski, D. C. Allan, E. A. King, A. J. Ellison, and J. C. Mauro. Dynamics of glass relaxation at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :265901, 2013.

- [50] Y. Gueguen, V. Keryvin, T. Rouxel, M. Le Fur, H. Orain, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, and J.-C. Sangleboeuf. A relationship between non-exponential stress relaxation and delayed elasticity in the viscoelastic process in amorphous solids : Illustration on a chalcogenide glass. *Mechanics of Materials*, 85(0) :47 – 56, 2015.
- [51] Y. Gueguen, J.-C. Sangleboeuf, V. Keryvin, T. Rouxel, E. A. King, E. Robin, G. Delaizir, X.-H. Bureau, B. annd Zhang, and P. Lucas. Sub- T_g viscoelastic behaviour of chalcogenide glasses, anomalous viscous flow and stress relaxation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1356) :890–895, 2008.
- [52] P. Lucas, E. A. King, Y. Gueguen, J.-C. Sangleboeuf, V. Keryvin, R. G. Erdmann, G. Delaizir, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, X.-H. Zhang, and T. Rouxel. Correlation between thermal and mechanical relaxation in chalcogenide glass fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9) :1986 – 1992, 2009.
- [53] R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk, S. Kozyukhin, and J.-M. Saiter. Long-term ageing behaviour in Ge–Se glasses. *Journal of Materials Science*, 44(15) :3962–3967, 2009.
- [54] J. C. Mauro, D. C. Allan, and M. Potuzak. Non-equilibrium viscosity of glass. *Phys. Rev. B*, 80 :094204, 2009.
- [55] J. Zhao, S. L. Simon, and G. B. McKenna. Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nature Communication*, 4 :1783–1789, 2013.
- [56] J. C. Maxwell. XLV. on reciprocal figures and diagrams of forces. *Philosophical Magazine Series 4*, 27(182) :250–261, 1864.
- [57] J. C. Phillips. Topology of covalent non-crystalline solids I : Short-range order in chalcogenide alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(2) :153 – 181, 1979.
- [58] M.F. Thorpe. Continuous deformations in random networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57(3) :355 – 370, 1983.
- [59] J. C. Phillips and M. F. Thorpe. Constraint theory, vector percolation and glass formation. *Solid State Communications*, 53(8) :699 – 702, 1985.
- [60] B. R. Djordjević, M. F. Thorpe, and F. Wooten. Computer model of tetrahedral amorphous diamond. *Phys. Rev. B*, 52 :5685 – 5689, 1995.

- [61] W. A. Kamitakahara, R. L. Cappelletti, P. Boolchand, B. Halfpap, F. Gompf, D. A. Neumann, and H. Mutka. Vibrational densities of states and network rigidity in chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B*, 44 :94 – 100, 1991.
- [62] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, and C. A. Angell. Fragility of Ge-As-Se glass-forming liquids in relation to rigidity percolation, and the Kauzmann paradox. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1549 – 1552, 1990.
- [63] M. V. Chubynsky and M.F. Thorpe. Self-organization and rigidity in network glasses. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(6) :525 – 532, 2001.
- [64] A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl, and H. Schober. Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :027801, 2004.
- [65] M. Bauchy and M. Micoulaut. From pockets to channels : Density-controlled diffusion in sodium silicates. *Phys. Rev. B*, 83 :184118, 2011.
- [66] M. Bauchy and M. Micoulaut. Percolative heterogeneous topological constraints and fragility in glass-forming liquids. *EPL (Europhysics Letters)*, 104(5) :56002, 2013.
- [67] E. L. Gjersing, S. Sen, and R. E. Youngman. Mechanistic understanding of the effect of rigidity percolation on structural relaxation in supercooled germanium selenide liquids. *Phys. Rev. B*, 82 :014203, 2010.
- [68] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, and Y. Yue. Prediction of glass hardness using temperature-dependent constraint theory. *Phys. Rev. Lett.*, 105(11) :115503, 2010.
- [69] S. Chakraborty, P. Boolchand, M. Malki, and M. Micoulaut. Designing heavy metal oxide glasses with threshold properties from network rigidity. *The Journal of Chemical Physics*, 140(1), 2014.
- [70] F. Wang, S. Mamedov, P. Boolchand, B. Goodman, and M. Chandrasekhar. Pressure Raman effects and internal stress in network glasses. *Phys. Rev. B*, 71 :174201, 2005.
- [71] S. Bhosle, K. Gunasekera, P. Chen, P. Boolchand, M. Micoulaut, and C. Massobrio. Meeting experimental challenges to physics of network glasses : Assessing the role of sample homogeneity. *Solid State Communications*, 151(24) :1851 – 1855, 2011.

- [72] K. Rompicharla, D. I. Novita, P. Chen, P. Boolchand, M. Micoulaut, and W. Huff. Abrupt boundaries of intermediate phases and space filling in oxide glasses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(20) :202101, 2008.
- [73] Deassy I. Novita, P. Boolchand, M. Malki, and M. Micoulaut. Fast-ion conduction and flexibility of glassy networks. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :195501, 2007.
- [74] M. Micoulaut. Concepts and applications of rigidity in non-crystalline solids : a review on new developments and directions. *Advances in Physics : X*, 1(2) :147–175, 2016.
- [75] X. Feng, W. J. Bresser, and P. Boolchand. Direct evidence for stiffness threshold in chalcogenide glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4422 – 4425, 1997.
- [76] Y. Vaills, T. Qu, M. Micoulaut, F. Chaimbault, and P. Boolchand. Direct evidence of rigidity loss and self-organization in silicate glasses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(32) :4889, 2005.
- [77] D. Selvanathan, W. J. Bresser, P. Boolchand, and B. Goodman. Thermally reversing window and stiffness transitions in chalcogenide glasses. *Solid State Communications*, 111(11) :619 – 624, 1999.
- [78] M. Micoulaut. Amorphous materials : Properties, structure, and durability : Constrained interactions, rigidity, adaptative networks, and their role for the description of silicates. *American Mineralogist*, 93(11-12) :1732–1748, 2008.
- [79] L. Yan and M. Wyart. Evolution of covalent networks under cooling : Contrasting the rigidity window and jamming scenarios. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :215504, 2014.
- [80] P. Boolchand, X. Feng, D. Selvanathan, and W.J. Bresser. Rigidity transition in chalcogenide glasses. In M.F. Thorpe and P.M. Duxbury, editors, *Rigidity Theory and Applications*, Fundamental Materials Research, pages 279 – 295. Springer US, 2002.
- [81] S. S. Yun, H. Li, R. L. Cappelletti, R. N.ENZWEILER, and P. Boolchand. Onset of rigidity in $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ glasses : Ultrasonic elastic moduli. *Phys. Rev. B*, 39 :8702 – 8706, 1989.
- [82] M. Bauchy, B. Guillot, M. Micoulaut, and N. Sator. Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : A numerical investigation. *Chemical Geology*, 346(0) :47 – 56, 2013. 9th Silicate Melts Workshop.

- [83] Kostya Trachenko, Martin T. Dove, Vadim Brazhkin, and F. S. El'kin. Network rigidity and properties of SiO_2 and GeO_2 glasses under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :135502, 2004.
- [84] M. Bauchy and M. Micoulaut. Transport anomalies and adaptive pressure-dependent topological constraints in tetrahedral liquids : Evidence for a reversibility window analogue. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :095501, 2013.
- [85] M. Bauchy and M. Micoulaut. Densified network glasses and liquids with thermodynamically reversible and structurally adaptive behaviour. *Nature Communication*, 6, 2015.
- [86] W. A. Kamitakahara, R. L. Cappelletti, P. Boolchand, B. Halpap, F. Gompf, D. A. Neumann, and H. Mutka. Vibrational densities of states and network rigidity in chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B*, 44 :94 – 100, 1991.
- [87] P. K. Gupta and J. C. Mauro. Composition dependence of glass transition temperature and fragility. I. a topological model incorporating temperature-dependent constraints. *The Journal of Chemical Physics*, 130(9) :094503, 2009.
- [88] J. C. Mauro, P. K. Gupta, and R. J. Loucks. Composition dependence of glass transition temperature and fragility. II. a topological model of alkali borate liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 130(23) :234503, 2009.
- [89] P. K. Gupta and J. C. Mauro. The laboratory glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 126(22), 2007.
- [90] C. A. Angell, B. E. Richards, and V. Velikov. Simple glass-forming liquids : their definition, fragilities, and landscape excitation profiles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(10A) :A75, 1999.
- [91] M. Bauchy and M. Micoulaut. Atomic scale foundation of temperature-dependent bonding constraints in network glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14) :2530 – 2537, 2011.
- [92] F.A. Lindemann. The calculation of molecular vibration frequencies. *Physik. Z.*, 11 :609–612, 1910.
- [93] F. Yuan and L. Huang. Brittle to ductile transition in densified silica glass. *Sci. Rep.*, 4, 2014.
- [94] Q. Williams and R. Jeanloz. Spectroscopic evidence for pressure induced coordination changes in silicate glasses and melts. *Science*, 239(4842) :902–905, 1988.

- [95] E. C. T. Chao, J. J. Fahey, J. Littler, and D. J. Milton. Stishovite, SiO_2 , a very high pressure new mineral from meteor crater, Arizona. *Journal of Geophysical Research*, 67(1) :419 – 421, 1962.
- [96] M. Bauchy. Structural, vibrational, and thermal properties of densified silicates : Insights from molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 137(4), 2012.
- [97] F. L. Galeener. A model for predicting the occurrence of regular rings in AX_2 tetrahedral glasses. In David Adler, Hellmut Fritzsche, and Stanford R. Ovshinsky, editors, *Physics of Disordered Materials*, Institute for Amorphous Studies Series, pages 159–173. Springer US, 1985.
- [98] F. L. Galeener. Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49(1–3) :53 – 62, 1982. Proceedings of the Sixth University Conference on Glass Science.
- [99] F.L. Galeener. Planar rings in glasses. *Solid State Communications*, 44(7) :1037 – 1040, 1982.
- [100] A. Pasquarello and R. Car. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :5145 – 5147, 1998.
- [101] F. L. Galeener, R. A. Barrio, E. Martinez, and R. J. Elliott. Vibrational decoupling of rings in amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :2429 – 2432, 1984.
- [102] S. V. King. Ring configurations in a random network model of vitreous silica. *Nature*, 213 :1112 – 1113, 1967.
- [103] L. Guttman. Ring structure of the crystalline and amorphous forms of silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 116(2–3) :145 – 147, 1990.
- [104] S. Le Roux and P. Jund. Ring statistics analysis of topological networks : New approach and application to amorphous GeSe_2 and SiO_2 systems. *Computational Materials Science*, 49(1) :70 – 83, 2010.
- [105] X. Yuan and A.N. Cormack. Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks. *Computational Materials Science*, 24(3) :343 – 360, 2002.
- [106] P. Vashishta, R. K. Kalia, G. A. Antonio, and I. Ebbsjö. Atomic correlations and intermediate-range order in molten and amorphous GeSe_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1651 – 1654, 1989.

- [107] E. Gouillart, Michael J. Toplis, J. Grynberg, M.-H. Chopinet, E. Sondergard, L. Salvo, M. Suéry, M. Di Michiel, and G. Varoquaux. In situ synchrotron microtomography reveals multiple reaction pathways during soda-lime glass synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(5) :1504 – 1507, 2012.
- [108] F. Chaimbault. *Mise en évidence de transitions de rigidité dans les silicates d'alcalins*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2004. Thèse de doctorat dirigée par Yann Vaills, Science des matériaux Orléans 2004.
- [109] E.A. Porai-Koshits and V.I. Averjanov. Primary and secondary phase separation of sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(1) :29 – 38, 1968.
- [110] X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, and B. Poe. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa : NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 76(1-2) :8 – 26, 1991.
- [111] J.O. Isard. The mixed alkali effect in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(3) :235 – 261, 1969.
- [112] D. E. Day. Mixed alkali glasses - their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21(3) :343 – 372, 1976.
- [113] J. Kjeldsen, M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, and Y. Yue. On the origin of the mixed alkali effect on indentation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 406(0) :22 – 26, 2014.
- [114] M. Bauchy. *Topological constraints and rigidity in glasses*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [115] J. E. Shelby. Pressure dependence of helium and neon solubility in vitreous silica. *Journal of Applied Physics*, 47(1) :135–139, 1976.
- [116] C. C. Tournour and J. E. Shelby. Helium solubility in alkali silicate glasses and melts. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 49(4), 2008.
- [117] C. C. Tournour and J. E. Shelby. Neon solubility in silicate glasses and melts. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 49(5) :237–244, 2008.
- [118] G. S. Nakayama and J. F. Shackelford. Solubility and diffusivity of argon in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126(3) :249 – 254, 1990.

- [119] S. L. Chan and S. R. Elliott. Theoretical study of the interstice statistics of the oxygen sublattice in vitreous SiO₂. *Phys. Rev. B*, 43 :4423 – 4432, 1991.
- [120] E. Chamorro-Perez, P. Gillet, A. Jambon, J. Badro, and P. McMillan. Low argon solubility in silicate melts at high pressure. *Nature*, 393 :352 – 355, 1998.
- [121] P. Sarda and B. Guillot. Breaking of Henry’s law for noble gas and CO₂ solubility in silicate melt under pressure. *Nature*, 436 :95 – 98, 2005.
- [122] T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi. Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility. *Nature Communication*, 2, 2011.
- [123] G. Shen, Q. Mei, V. B. Prakapenka, P. Lazor, S. Sinogeikin, Y. Meng, and C. Park. Effect of helium on structure and compression behavior of SiO₂ glass. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(15) :6004–6007, 2011.
- [124] S. Ayrinhac, B. Rufflé, M. Foret, H. Tran, S. Clément, R. Vialla, R. Vacher, J. C. Chervin, P. Munsch, and A. Polian. Dynamical origin of anomalous temperature hardening of elastic modulus in vitreous silica. *Phys. Rev. B*, 84 :024201, 2011.
- [125] C. Weigel, A. Polian, M. Kint, B. Rufflé, M. Foret, and R. Vacher. Vitreous silica distends in helium gas : Acoustic versus static compressibilities. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :245504, 2012.
- [126] B. Coasne, C. Weigel, A. Polian, M. Kint, J. Rouquette, J. Haines, M. Foret, R. Vacher, and B. Rufflé. Poroelastic theory applied to the adsorption-induced deformation of vitreous silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(49) :14519–14525, 2014. PMID : 25383694.
- [127] A. Chatterjee and D. G. Vlachos. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 14(2) :253 – 308, 2007.
- [128] E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet. Optimized energy landscape exploration using the *ab initio* based activation-relaxation technique. *The Journal of Chemical Physics*, 135(3), 2011.
- [129] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159 :98 – 103, 1967.

- [130] I. Newton, D. Bernoulli, C. MacLaurin, and L. Euler. *Philosophiae naturalis principia mathematica*, volume 1. excudit G. Brookman ; impensis TT et J. Tegg, Londini, 1833.
- [131] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :869 – 872, 1988.
- [132] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1955 – 1958, 1990.
- [133] E. Demiralp, T. Çağın, and W. A. Goddard. Morse stretch potential charge equilibrium force field for ceramics : Application to the quartz-stishovite phase transition and to silica glass. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1708 – 1711, 1999.
- [134] P. Tangney and S. Scandolo. An *ab initio* parametrized interatomic force field for silica. *The Journal of Chemical Physics*, 117(19) :8898–8904, 2002.
- [135] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, 72(4) :2384 – 2393, 1980.
- [136] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- [137] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1) :511–519, 1984.
- [138] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 :1695 – 1697, 1985.
- [139] J.M. Ziman. *Models of Disorder : The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press, 1979.
- [140] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth. Structure of binary liquid mixtures. i. *Phys. Rev.*, 156 :685 – 692, 1967.
- [141] T. E. Faber and J. M. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals. *Philosophical Magazine*, 11(109) :153–173, 1965.
- [142] M. Bauchy and M. Micoulaut. Percolative heterogeneous topological constraints and fragility in glass-forming liquids. *EPL (Europhysics Letters)*, 104(5) :56002, 2013.

- [143] M. Micoulaut, A. Kachmar, M. Bauchy, S. Le Roux, C. Massobrio, and M. Boero. Structure, topology, rings, and vibrational and electronic properties of $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses across the rigidity transition : A numerical study. *Physical Review B*, 88(5) :054203, 2013.
- [144] M. Micoulaut, M. Bauchy, and H. Flores-Ruiz. Topological constraints, rigidity transitions, and anomalies in molecular networks. In C. Massobrio, J. Du, M. Bernasconi, and P. S. Salmon, editors, *Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials*, volume 215 of *Springer Series in Materials Science*, pages 275–311. Springer International Publishing, 2015.
- [145] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322 :549–560, 1905. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System.
- [146] B. E. Warren and A. G. Pincus. Atomic consideration of immiscibility in glass systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 23(10) :301 – 304, 1940.
- [147] P.F. James. Liquid-phase separation in glass-forming systems. *Journal of Materials Science*, 10(10) :1802–1825, 1975.
- [148] L. Cormier, G. Calas, and B. Beuneu. Structural changes between soda-lime silicate glass and melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3) :926 – 931, 2011.
- [149] R. Kerner and Phillips J.C. Quantitative principles of silicate glass chemistry. *Solid State Communications*, 117(1) :47 – 51, 2000.
- [150] J. C. Phillips and R. Kerner. Structure and function of window glass and pyrex. *The Journal of Chemical Physics*, 128(17), 2008.
- [151] N.P. Bansal and R.H. Doremus. *Handbook of Glass Properties*. Academic Press handbook series. Elsevier Science, 2013.
- [152] Y. Xiang and J. Du. Effect of strontium substitution on the structure of 45S5 bioglasses. *Chemistry of Materials*, 23(11) :2703–2717, 2011.
- [153] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya. *Handbook of Glass Data - Part A : Silica Glass and Binary Silicate Glasses*. Elsevier, 1983.
- [154] N.T. Huff, E. Demiralp, T. Çagin, and W.A. Goddard. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253(1–3) :133 – 142, 1999.

- [155] S. Bhosle, K. Gunasekera, P. Boolchand, and M. Micoulaut. Melt homogenization and self-organization in chalcogenides-Part II. *International Journal of Applied Glass Science*, 3(3) :205 – 220, 2012.
- [156] A.N. Cormack and J. Du. Molecular dynamics simulations of soda–lime–silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293–295(0) :283 – 289, 2001. 8th Int. Conf. on Non-Crystalline Materials.
- [157] A. Tilocca. Cooling rate and size effects on the medium-range structure of multicomponent oxide glasses simulated by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 139(11), 2013.
- [158] S. Murugavel, C. Vaida, and S. Das, C. Asokan. Direct correlation between non-random distribution of cations and ion transport mechanism in soda-lime silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 404 :84 – 90, 2014.
- [159] I.F. Guilliatt and N.H. Brett. Variations in the lattice constant of calcium oxide. *Journal of Materials Science*, 5 :615–617, 1970.
- [160] N. Zotov and H. Keppler. The structure of sodium tetrasilicate glass from neutron diffraction, reverse Monte Carlo simulations and Raman spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(4) :259–267, 1998.
- [161] A. Tilocca, N. H. de Leeuw, and A. N. Cormack. Shell-model molecular dynamics calculations of modified silicate glasses. *Phys. Rev. B*, 73 :104209, 2006.
- [162] M. Micoulaut, M. Malki, P. Simon, and A. Canizares. On the rigid to floppy transitions in calcium silicate glasses from Raman scattering and cluster constraint analysis. *Philosophical Magazine*, 85(28) :3357–3378, 2005.
- [163] B. Mantsi, A. Tanguy, G. Kermouche, and E. Barthel. Atomistic response of a model silica glass under shear and pressure. *The European Physical Journal B*, 85(9), 2012.
- [164] M. Benoit and W. Kob. The vibrational dynamics of vitreous silica : Classical force fields vs. first principles. *EPL (Europhysics Letters)*, 60(2) :269, 2002.
- [165] T. Deschamps, C. Martinet, J. L. Bruneel, and B. Champagnon. Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation : a micro-Raman study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(3) :035402, 2011.
- [166] Y. Cai and M. F. Thorpe. Floppy modes in network glasses. *Phys. Rev. B*, 40 :10535 – 10542, 1989.

- [167] A. P. Giddy, M. T. Dove, G. S. Pawley, and V. Heine. The determination of rigid-unit modes as potential soft modes for displacive phase transitions in framework crystal structures. *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, 49(5) :697 – 703, 1993.
- [168] Kenton D Hammonds, Martin T Dove, Andrew P Giddy, Volker Heine, and Bjorn Winkler. Rigid-unit phonon modes and structural phase transitions in framework silicates. *American Mineralogist*, 81(9-10) :1057 – 1079, 1996.
- [169] M. D. Newton, M. O’Keeffe, and G. V. Gibbs. *ab initio* calculation of interatomic force constants in $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ and the bulk modulus of α quartz and α cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 6(4) :305 – 312, 1980.
- [170] M. Zhang and P. Boolchand. The central role of broken bond-bending constraints in promoting glass formation in the oxides. *Science*, 266(5189) :1355 – 1357, 1994.
- [171] C. J. Benmore, J. K. R. Weber, M. C. Wilding, J. Du, and J. B. Parise. Temperature-dependent structural heterogeneity in calcium silicate liquids. *Phys. Rev. B*, 82 :224202, 2010.
- [172] R. N. Mead and G. Mountjoy. A molecular dynamics study of densification mechanisms in calcium silicate glasses CaSi_2O_5 and CaSiO_3 at pressures of 5 and 10GPa. *The Journal of Chemical Physics*, 125(15), 2006.
- [173] M.A. Popescu. *Non-Crystalline Chalcogenicides*. Solid-State Science and Technology Library. Springer Netherlands, 2001.
- [174] D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl. *Glass : science and technology*. Glass science and Technology. Academic Press, 1984.
- [175] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac, and C. Sebenne. Optical-absorption edge and Raman scattering in $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses. *Phys. Rev. B*, 8 :5947 – 5956, 1973.
- [176] B. H. Sharmila, J.T. Devaraju, and S Asokan. A modulated differential scanning calorimetric study of As–Te–In glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326–327 :154 – 158, 2003. 13th Int. Symp. on Non-Oxide Glasses and New Optical Materials.
- [177] G. S. Varma, C. Das, and S. Asokan. Evidence of an intermediate phase in a quaternary Ag bearing telluride glass system using alternating DSC. *Solid State Communications*, 177 :108 – 112, 2014.

- [178] J. J. Hammel. Direct measurements of homogeneous nucleation rates in a glass-forming system. *The Journal of Chemical Physics*, 46(6) :2234–2244, 1967.
- [179] D. R. Neuville. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology*, 229(1-3) :28 – 41, 2006. Physics, Chemistry and Rheology of Silicate Melts and Glasses.
- [180] M. Micoulaut and M.A. Popescu. *Rigidity and Boolchand Intermediate Phases in Nanomaterials*. Optoelectronic materials and devices. INOE, 2009.
- [181] J.C. Phillips and M.F. Thorpe. *Phase Transitions and Self-Organization in Electronic and Molecular Networks*. Fundamental Materials Research. Springer US, 2006.
- [182] D. Selvanathan, W. J. Bresser, and P. Boolchand. Stiffness transitions in $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses from Raman scattering and temperature-modulated differential scanning calorimetry. *Phys. Rev. B*, 61 :15061 – 15076, 2000.
- [183] G. Saffarini, J. M. Saiter, and J. Matthiesen. Thermal stability and percolation threshold of ge-se-fe glasses. *Materials Letters*, 61(2) :432 – 436, 2007.
- [184] S. Chakravarty, D. G. Georgiev, P. Boolchand, and M. Micoulaut. Ageing, fragility and the reversibility window in bulk alloy glasses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(1) :L1, 2005.
- [185] M. Bauchy, M. Wang, Y. Yu, B. Wang, N. M. Krishnan, F.-J. Ulm, and R. Pellenq. Topological control on atomic networks' relaxation under stress. *arXiv preprint arXiv :1605.05043*, 2016.
- [186] R. Gy. Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering : B*, 149(2) :159 – 165, 2008.
- [187] M. Moreira and P. Sarda. Noble gas constraints on degassing processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3 - 4) :375 – 386, 2000.
- [188] G. J. Aubry, N. Sator, and B. Guillot. Vesicularity, bubble formation and noble gas fractionation during MORB degassing. *Chemical Geology*, 343 :85 – 98, 2013.
- [189] W. F. Giggenbach. *Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards*, chapter Chemical Composition of Volcanic Gases, pages 221 – 256. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.

- [190] Y. Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo. Temperature-induced densification of compressed SiO₂ glass : A molecular dynamics study. *High Pressure Research*, 28(1) :35–44, 2008.
- [191] P. Tangney and S. Scandolo. An *ab initio* parametrized interatomic force field for silica. *The Journal of Chemical Physics*, 117(19) :8898–8904, 2002.
- [192] A. Zeidler, K. Wezka, R. F. Rowlands, D. A. J. Whittaker, P. S. Salmon, A. Polidori, J. W. E. Drewitt, S. Klotz, H. E. Fischer, M. C. Wilding, C. L. Bull, M. G. Tucker, and M. Wilson. High-pressure transformation of SiO₂ glass from a tetrahedral to an octahedral network : A joint approach using neutron diffraction and molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :135501, 2014.
- [193] M. Micoulaut and M. Bauchy. Travail sur le binaire NS2 (silicate de sodium). non publié.
- [194] Y. Guissani and B. Guillot. A numerical investigation of the liquid–vapor coexistence curve of silica. *The Journal of Chemical Physics*, 104(19) :7633–7644, 1996.
- [195] B. Guillot and N. Sator. Noble gases in high-pressure silicate liquids : A computer simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80(0) :51 – 69, 2012.
- [196] K. T. Tang and J. P. Toennies. The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. *The Journal of Chemical Physics*, 118(11) :4976–4983, 2003.
- [197] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Phys. Rev. E*, 66 :011202, 2002.
- [198] Y. Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo. Mechanical strength and coordination defects in compressed silica glass : Molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 75 :024205, 2007.
- [199] C. Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao. High-pressure x-ray diffraction of SiO₂ glass. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :1387 – 1390, 1992.
- [200] T. Sato and N. Funamori. Sixfold-coordinated amorphous polymorph of SiO₂ under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :255502, 2008.
- [201] L. P. Dávila, M.-J. Caturla, A. Kubota, B. Sadigh, T. Díaz de la Rubia, J. F. Shackelford, S. H. Risbud, and S. H. Garofalini. Transformations in the medium-range order of fused silica under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :205501, 2003.

- [202] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, and C. Willaime. A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(4) :304 – 311, 1999.
- [203] Y. Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo. Mechanical strength and coordination defects in compressed silica glass : Molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 75 :024205, 2007.
- [204] P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty. A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *The Journal of chemical physics*, 81(10) :4234 – 4236, 1984.
- [205] R. A. B. Devine, R. Dupree, I. Farnan, and J. J. Capponi. Pressure-induced bond-angle variation in amorphous SiO₂. *Phys. Rev. B*, 35 :2560 – 2562, 1987.
- [206] P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty. A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *The Journal of Chemical Physics*, 81(10) :4234–4236, 1984.
- [207] J. S. Tse, D. D. Klug, and Y. Le Page. High-pressure densification of amorphous silica. *Phys. Rev. B*, 46 :5933 – 5938, 1992.
- [208] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen. Raman spectroscopy of SiO₂ glass at high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :747 – 750, 1986.
- [209] M. Bauchy, A. Kachmar, and M. Micoulaut. Structural, dynamic, electronic, and vibrational properties of flexible, intermediate, and stressed rigid As-Se glasses and liquids from first principles molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 141(19) :194506, 2014.
- [210] R. G. Della Valle and E. Venuti. High-pressure densification of silica glass : A molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. B*, 54 :3809–3816, 1996.
- [211] C. J. Benmore, E. Soignard, S. A. Amin, M. Guthrie, S. D. Shastri, P. L. Lee, and J. L. Yarger. Structural and topological changes in silica glass at pressure. *Phys. Rev. B*, 81 :054105, 2010.
- [212] E. Dupree and R. F. Pettifer. Determination of the Si-O-Si bond angle distribution in vitreous silica by magic angle spinning NMR. *Nature*, 308(5959) :523, 1984.
- [213] B. Guillot and Y. Guissani. The solubility of rare gases in fused silica : A numerical evaluation. *The Journal of Chemical Physics*, 105(1) :255–270, 1996.
- [214] F. Pacaud and M. Micoulaut. Thermodynamic precursors, liquid-liquid transitions, dynamic and topological anomalies in densified liquid germania. *The Journal of chemical physics*, 143(6) :064502, 2015.

- [215] M. Wang and M. Bauchy. Ion-exchange strengthening of glasses : Atomic topology matters. *arXiv preprint arXiv :1505.07880*, 2015.

Sujet : Ions et gaz dans les verres de silice: étude dynamique et approches topologiques

Résumé : La théorie de la rigidité permet de prédire les comportements de nombreuses propriétés de verres, que ce soit avec la composition, la température ou la pression, tout en réduisant la structure de ceux-ci à un simple critère mécanique : flexible, isostatique ou rigide sur-contraint. Des travaux récents ont mis en évidence l'utilité d'une telle analyse, tant de manière expérimentale que théorique. Dans cette thèse, nous appliquons une méthode d'établissement de contraintes à partir de simulations par dynamique moléculaire, afin d'explorer la rigidité dans différentes conditions de température, pression ou composition pour des verres ayant des potentiels d'application. Cet algorithme de dénombrement de contraintes, radiales ou angulaires, nous a permis de définir des zones de compositions particulières dans les verres d'oxydes, avec une compréhension différente de la structure et des contraintes entourant les ions dans la silice. Par la suite, nous avons aussi pu montrer des effets topologiques faibles des gaz nobles dans la silice, et relier les anomalies dynamiques observées dans la silice sous pression à des conditions de rigidité du réseau.

Mots clés : Verres, Liquides surfondus, Rigidité, Dynamique moléculaire, Silicates, Gaz nobles, Effets de pression, Effets de composition, Étude topologique

Subject : Ions and gases in silica glasses: A dynamic study and topological view

Abstract : Rigidity theory allows to predict the behavior of many properties of glasses with respect to composition, while considering the underlying network as simple mechanical trusses that can be flexible, isostatic or stressed-rigid. Some recent works showed how useful such an analysis can be, either theoretically or experimentally. In the thesis we will use a method to analyse topological constraints from molecular dynamics simulations in order to establish the rigidity of silica systems of interest under various conditions of composition, pressure and temperature. Applying this constraints counting algorithm to radial and angular constraints in soda-lime systems allowed us to establish composition intervals of isostatic properties while giving a novel comprehension of the constraints and the structure surrounding the ions. We later highlight the faint influence of noble gases atoms upon silica when melted in the bulk. That study also allowed us to link dynamical anomalies of silica under pressure to rigidity changes of the network.

Keywords : Glasses, Glass-forming liquids, Rigidity, Molecular dynamics, Silicates, Noble gases, Pressure effects, Composition effects, Topological study