



HAL
open science

Etude par modélisation des nanoparticules formées par séparation de phase dans les verres dopés terres rares

Xavier Bidault

► **To cite this version:**

Xavier Bidault. Etude par modélisation des nanoparticules formées par séparation de phase dans les verres dopés terres rares. Physique [physics]. Université d'Angers, 2015. Français. NNT : 2015ANGE0021 . tel-01461594

HAL Id: tel-01461594

<https://theses.hal.science/tel-01461594>

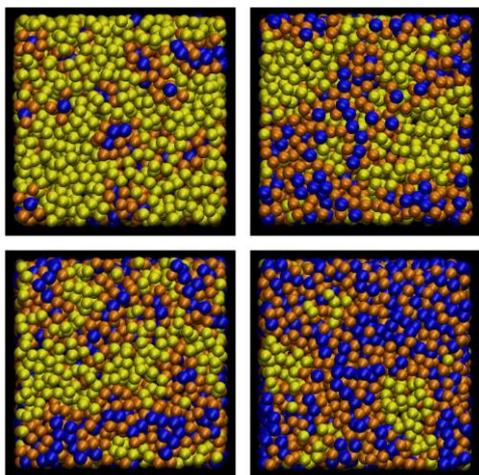
Submitted on 8 Feb 2017

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.

2012-2015

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur en Physique



Etude par modélisation des nanoparticules formées par séparation de phase dans les verres dopés terres rares

Xavier BIDAULT |

Sous la direction de |
M. Stéphane CHAUSSEMENT

Membres du jury
Laurent CORMIER
Jean-Marc DELAYE
Wilfried BLANC
Gavin MOUNTJOY
François SANCHEZ

Directeur de recherche CNRS (Université Pierre & Marie Curie)
Directeur de recherche CEA (Marcoule)
Chargé de recherche CNRS (Université Nice Sophia Antipolis)
Professeur (University of Kent)
Professeur (Université d'Angers)

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur



Soutenue publiquement le :
7 décembre 2015



L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes:



- Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- Vous n'avez pas le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter.

Consulter la licence creative commons complète en français:
<http://creativecommons.org/licences/by-nc-nd/2.0/fr/>

Ces conditions d'utilisation (attribution, pas d'utilisation commerciale, pas de modification) sont symbolisées par les icônes positionnées en pied de page.



À Laura.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, merci à Stéphane Chaussedent de m'avoir proposé cette thèse et de m'avoir fait confiance sur ce sujet épineux, qui représentait un pari scientifique. Montrer que les moyens actuels étaient encore insuffisants pour aboutir aurait été un résultat, certes plus difficile à mettre en valeur, mais c'est quand même mieux quand le pari est réussi ! Plusieurs acteurs ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce pari et méritent les remerciements qui suivent.

Merci à Gavin Mountjoy, Wilfried Blanc et Stéphane Chaussedent pour les partages qui m'ont permis de faire avancer le projet. Le modèle physique présenté dans ce manuscrit correspond à la 3^e version, et c'est le fruit de toutes ces discussions scientifiques essentielles.

Merci à Wilfried Blanc, Daniel Neuville et Stéphane Chaussedent pour leur soutien et leurs encouragements.

Merci aux membres du jury pour leur lecture attentive, leurs questions et leurs suggestions.

Merci à Valentin Besse pour ces moments de partages informels, où nous avons notamment pu échanger sur les joies des doctorants.

Merci à Alexandra, ma belle moitié, pour ton amour et ta patience. Ces trois années n'étaient pas de tout repos et tu as toujours été là. Tu as su comprendre mon besoin de me lancer dans un tel projet et tu m'as pleinement soutenu.

Merci à Gabriel et Lucille, mes petits loups pleins de vie, mes usines à câlins, pour avoir accepté ces moments où j'étais un peu moins disponible.

Merci à mes parents, Annie et Gérard, pour leur soutien et leur fierté de me voir réussir à ce haut niveau scientifique.

Merci à mes beaux-parents, Liliane et Jean-Paul, pour leur aide et leur disponibilité chaque jour. Sans vous ce projet n'aurait pas pu aboutir. Jean-Paul était toujours intéressé par les avancements du projet, et n'a malheureusement pas pu en voir l'aboutissement.

Enfin, merci à la petite Voix Divine qui, quand j'étais dans une impasse et que j'avais épuisé toutes les options, me disait : « et si tu essayais cela ? ».

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 – DYNAMIQUE MOLECULAIRE – APPLICATION A LA MODELISATION D'UN VERRE DE SILICE

- 1. Algorithmes d'intégration des équations de Newton**
 - 1.1. Méthode standard de Störmer-Verlet
 - 1.2. Variante Velocity-Störmer-Verlet
 - 1.3. Echelle de simulation – Conditions aux limites périodiques
- 2. Contrôle des grandeurs thermodynamiques – Thermostats et barostats**
 - 2.1. Thermostats
 - 2.1.1. Méthode de Nosé-Hoover
 - 2.1.2. Implémentation dans l'algorithme Velocity-Störmer-Verlet
 - 2.2. Barostats
 - 2.2.1. Méthode de Nosé-Hoover
 - 2.2.2. Implémentation dans l'algorithme Velocity-Störmer-Verlet
 - 2.2.3. Contraintes anisotropes – Déformation
- 3. Modélisation des matériaux – Potentiels d'interaction atomique**
 - 3.1. Modèle de Pedone pour les matériaux silicatés
 - 3.2. Calcul des interactions coulombiennes
 - 3.2.1. Par la méthode d'Ewald
 - 3.2.2. Par la méthode de Wolf
- 4. Application à la modélisation de structures en silice**
 - 4.1.1. Modélisation du α -quartz
 - 4.1.2. Modélisation de la α -cristobalite
 - 4.1.3. Modélisation d'un verre de silice
 - 4.1.4. Choix du couple (α, rc) pour la méthode de Wolf
- 5. Analyses des structures**
 - 5.1. Corrélations de paires
 - 5.1.1. Fonctions de distribution radiale
 - 5.1.2. Comparaison des structures des polymorphes de la silice
 - a) Equivalence des méthodes d'Ewald et de Wolf
 - b) Comparaison des structures cristallines et vitreuses
 - 5.2. Distributions angulaires
 - 5.3. Reconstruction de diagrammes de diffraction
 - 5.4. Différenciation des atomes en fonction de leur environnement
 - 5.4.1. Différenciation des atomes d'Oxygène
 - 5.4.2. Différenciation des atomes de Silicium - les « Q_n »
 - 5.5. Structure à moyenne distance – Structure en anneaux
- 6. Modélisation du verre de silice à pression normale – influence de la vitesse de trempe**
 - 6.1. Transition vitreuse, température de vitrification T_g et température fictive T_f
 - 6.2. Comportement anormal du verre de silice
 - 6.3. Evolution de la statistique des anneaux de silice
- 7. Conclusion**

CHAPITRE 2 – SIMULATION DU PHENOMENE DE SEPARATION DE PHASE DANS LES VERRES BINAIRES $xMgO-(1-x)SiO_2$

- 1. Développement du potentiel adaptatif**
 - 1.1. Prise en compte du caractère plus ionique de la liaison Mg-O
 - 1.1.1. Détermination de la charge portée par le magnésium
 - 1.1.2. Paramétrage de l'interaction Mg-O
 - 1.2. Transférabilité globale et locale – Adaptation réactive des charges des atomes d'Oxygène
- 2. Modélisation de structures cristallines et vitreuses connues**
 - 2.1. Comparaison des densités
 - 2.2. Comparaison des structures vitreuses issues des diagrammes de diffraction de rayons X
- 3. Séparation de phase dans le verre binaire $xMgO-(1-x)SiO_2$**

- 3.1. Influence de la composition
- 3.2. Comparaison avec les potentiels à charge fixe
- 3.3. Formation de nanoparticules dans le verre $0.1\text{MgO}-0.9\text{SiO}_2$
- 4. Environnement des ions Magnésium dans les nanoparticules**
- 4.1. Etude globale
- 4.2. Etude par taille de NP
- 5. Conclusion**

CHAPITRE 3 – SEPARATION DE PHASE DANS LES VERRES BINAIRES $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ AVEC LA TERRE RARE R = ER OU EU

- 1. Potentiel adaptatif pour les ions de terres rares R^{3+}**
- 2. Evaluation des paramètres du potentiel adaptatif avec les terres rares**
- 3. Modélisation des verres binaires $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$**
- 3.1. Densités
- 3.2. Structures et environnement des terres rares R^{3+}
- 3.2.1. Dopage à 1% de $\text{RO}_{3/2}$
 - a) Ion Er^{3+}
 - b) Ion Eu^{3+}
 - c) Agrégation des terres rares
- 3.2.2. Mélange à 10 % et 50% de $\text{RO}_{3/2}$
- 3.3. Séparation de phase dans les verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$
- 4. Conclusion**

CHAPITRE 4 – FORMATION DE NANOPARTICULES DOPEES TERRES RARES

- 1. NP dopées formées par séparation de phase dans les verres $0.01\text{RO}_{3/2}-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ (avec R = Er ou Eu)**
- 1.1. Séparation de phase et environnement global des ions Mg^{2+}
- 1.2. Environnement global des ions R^{3+}
- 2. Analyse des nanoparticules dopées terres rares**
- 2.1. Composition des NP en fonction de leur taille
- 2.2. Distribution des NP en fonction de leur taille
- 2.3. Modification de l'agrégation des terres rares
- 2.4. Environnement des terres rares R^{3+} en fonction de la taille de la NP
- 3. Conclusion**

CHAPITRE 5 – DEFORMATION DU VERRE DE SILICE ET ORIGINE STRUCTURELLE DE L'ANISOTROPIE DANS LES FIBRES

- 1. Simulation du processus d'étirage à chaud pour obtenir une fibre**
- 1.1. Protocole de la simulation
- 1.2. Pertinence et limitations du protocole proposé
- 2. Anisotropie structurelle due aux anneaux de petite taille**
- 2.1. Connexion du modèle aux comportements structurels connus
- 2.2. Orientation persistante des petits anneaux dans la fibre
- 3. Anisotropie élastique de la fibre**
- 4. Effet de la vitesse de déformation et implication sur le comportement non-Newtonien**
- 5. Discussion**
- 5.1. Origine de l'orientation différente des 3MR
- 5.2. Exclusion d'une possible anisotropie de densité
- 5.3. Exclusion d'une possible anisotropie d'orientation des liaisons Si-O-Si
- 6. Mise en évidence par spectroscopie Raman polarisée de l'implication des petits anneaux dans l'anisotropie**
- 6.1. Aspects expérimentaux
- 6.2. Résultats et Discussion
 - 6.2.1. Spectres VH
 - 6.2.2. Spectres VV
 - 6.2.3. Discussion
- 7. Conclusion**

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES ILLUSTRATIONS

TABLE DES TABLEAUX

Introduction Générale

Le verre est un matériau utilisé dans de nombreuses applications de la vie quotidienne et technologiques. Il trouve ainsi sa place dans des domaines de pointe comme la photonique, qui consiste à utiliser la lumière (les photons) comme vecteur d'informations. Parmi les divers composants utilisés pour générer, traiter ou transporter le signal optique contenant l'information, la fibre optique a une place importante. Son application en télécommunication est la plus connue, servant à transporter un signal lumineux sur de longues distances avec une atténuation très faible et des débits très élevés, en comparaison avec son équivalent électrique. Mais d'autres applications se développent dans les domaines des capteurs (de température, de pression, gyroscopique, chimique), des amplificateurs (en télécommunications), des nouvelles sources laser, et ne se limitent plus à un simple guidage de la lumière.

Le verre de silice (SiO_2) est le principal constituant des fibres optiques. C'est un matériau peu cher qui présente de très bonnes qualités mécaniques et chimiques. Sa transparence présente un minimum d'absorption pour une lumière ayant une longueur d'onde de 1550 nm, dans le domaine infrarouge. C'est évidemment une lumière de cette longueur d'onde qu'on utilise en télécommunication pour propager un signal sur une longue distance. Le verre de silice peut être sujet au phénomène de diffusion Raman stimulée, qui permet de concevoir des amplificateurs de lumière ou des sources laser à partir de ce seul matériau. Toutefois, cet effet non linéaire du 3^e ordre ne se produit qu'à partir de fortes puissances d'activation et on pourra lui préférer le simple phénomène d'émission stimulée, se manifestant sans seuil de puissance. Pour ce faire, le verre de silice n'ayant pas les caractéristiques spectroscopiques nécessaires, il faut y adjoindre des espèces ayant les propriétés adéquates de luminescence, comme les ions de terres rares R^{3+} . Dans le cas de l'ion Erbium Er^{3+} , après avoir été excité par un photon à 980 nm, il est capable de générer de l'émission stimulée à 1550 nm : en interagissant avec un photon incident dont la longueur d'onde est de 1550 nm, l'ion Erbium se désexcite en produisant un deuxième photon ayant aussi une longueur d'onde de 1550 nm, en tous points identique au photon incident. C'est sur ce principe que fonctionne une fibre amplificatrice dopée Erbium.

Les ions de terres rares sont néanmoins peu solubles dans le verre de silice et ils ont tendance à s'agréger. Cette proximité conduit les ions voisins à s'exciter/désexciter mutuellement par divers mécanismes, et ces transferts d'énergie non désirés diminuent le rendement d'amplification. C'est par exemple le cas des ions Néodyme Nd^{3+} , pour lesquels des concentrations supérieures à 100 ppm dans le verre de silice entraînent une extinction de fluorescence¹. Une solution pour disperser ces agrégats d'ions Nd^{3+} est réalisée en effectuant un co-dopage avec de l'Aluminium ou du Phosphore. Un co-dopage Aluminium permet aussi de dissoudre les agrégats d'ions Erbium² et Europium³, avec les effets attendus sur leurs spectres de fluorescence.

Toutefois, ce n'est pas seulement le rétablissement des propriétés de luminescence des terres rares qui est maintenant visé, mais davantage un ajustement en vue de façonner la réponse spectrale du verre dopé. Une fonction serait de générer de l'émission stimulée non plus à une seule longueur d'onde, mais sur toute une bande pour l'amplifier avec le même gain. Une application concerne directement les télécommunications, avec le multiplexage, qui consiste à transmettre simultanément dans une même fibre plusieurs informations à des longueurs d'onde différentes. L'amplification de chacune de ces informations sur toute la largeur de bande de transmission est actuellement obtenue en utilisant plusieurs appareils très coûteux. Ce dispositif sera finalement avantageusement remplacé par une fibre optique aux caractéristiques « augmentées », dont la courbe de gain aura été façonnée pour répondre aux exigences techniques demandées. Le contrôle de la longueur d'onde à laquelle se produit l'émission stimulée trouve des applications dans le domaine des lasers fibrés de haute puissance, afin d'en élargir la couverture spectrale pour le moment limitée à des longueurs d'onde de 1 μm (Yb^{3+}), 1.5 μm (Er^{3+}) et 2 μm (Tm^{3+}).

Pour réaliser ces fibres aux propriétés spectrales « augmentées », la voie choisie est d'incorporer les ions luminescents dans des nanoparticules (NP) formées *in situ* dans le matériau par un processus de séparation de phase. C'est lors de leur formation que la composition, la taille et la distribution spatiale de ces NP doivent être ajustées, modifiant en conséquence l'environnement des ions de terres rares et façonnant ainsi leur réponse spectrale. Pour former ces NP, il faut que les espèces utilisées pour co-doper le verre de silice soient capables d'y induire une séparation de phase. L'oxyde d'Aluminium Al_2O_3 pourrait être utilisé, mais sa séparation de phase métastable⁴ n'intervient que pour une fraction molaire comprise entre 10% et 50%, soit une teneur au-delà des valeurs courantes pour un co-dopage dans les fibres optiques, qui sont inférieures à 10%mol. Par contre, cela est possible avec les oxydes de Calcium⁵ et de Magnésium⁶ qui présentent des domaines stables de non-miscibilité, respectivement de 1% à 29% mol CaO et de 1% à 40% mol MgO, où coexistent des phases liquides ayant des compositions différentes, les unes riches en oxyde alcalino-terreux et pauvres en silice, les autres pauvres en oxyde alcalino-terreux et riches en silice. La trempe d'un tel mélange liquide faiblement co-dopé donne alors naissance à des nanoparticules amorphes correspondant aux phases riches en oxyde alcalino-terreux. Le co-dopage avec le Magnésium est préféré au Calcium car, à concentration égale, c'est lui qui donne les plus petites NP, permettant de conserver la transparence du matériau. Parmi les oxydes alcalino-terreux, le système formé d'oxyde de Magnésium et de silice possède le domaine de séparation de phase le plus large.

L'ingénierie de ces nouvelles propriétés de luminescence nécessite de mieux connaître les facteurs qui permettent de les modifier. Plusieurs questions se posent. Qu'est-ce qui, dans l'environnement de ces terres rares, explique les changements spectroscopiques ? Sont-ce les Oxygène entourant la terre rare ? Les autres cations environnants ? On peut aussi se demander où sont localisées ces terres rares dans les nanoparticules : au centre ou en périphérie ? Quelle est l'influence de la taille et de la forme des nanoparticules, et de leur distribution dans la fibre ? L'étude expérimentale de l'influence de la concentration en Magnésium sur la fluorescence de l'ion Erbium⁷ révèle une modification du nombre d'Oxygène voisins, mais sans pouvoir distinguer les cations environnants. Une étude par spectrométrie de masse (Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS) de ces fibres nanostructurées⁸ révèle que les nanoparticules correspondent à des phases riches en Magnésium et pauvres en Silicium. Ce résultat est confirmé par une étude plus précise utilisant la tomographie

à sonde atomique⁹ (Atom Probe Tomography – APT). Cependant, toutes les questions sur l’environnement des terres rares ne sont pas encore élucidées.

Des questions concernent aussi les effets du processus même de fabrication de ces fibres. Le verre nanostructuré constitue ce qu’on appelle une préforme. Cette préforme, cylindre de quelques centimètres de diamètre, est ensuite étirée à une température supérieure à celle du ramollissement, pour former une fibre qui ne fait plus que 125 μm de diamètre. Ces conditions extrêmes de température et de contraintes mécaniques peuvent aller jusqu’à dissoudre¹⁰ ces NP. Il est donc tout aussi nécessaire d’élucider l’influence de l’étirage à chaud sur ces NP (influence de la déformation de la préforme, de la température et de la vitesse d’étirage).

Pour répondre à ces questions sur l’environnement des terres rares dans ces fibres nanostructurées et sur l’influence de l’étirage lors de leur confection, la Dynamique Moléculaire est une technique de choix car elle permet une incursion dans la matière à l’échelle atomique. La Dynamique Moléculaire est une technique de simulation numérique qui permet de modéliser le comportement et de suivre l’évolution d’un système de particules en interaction. Chaque atome étant distinguable, cela en fait un outil d’analyse exceptionnel. L’efficacité de ces simulations réside principalement dans le choix et le paramétrage des modèles d’interaction atomique. Ces modèles ont des complexités variables, et permettent de suivre l’évolution d’un système constitué de quelques milliers d’atomes jusqu’à plusieurs millions. Le niveau de complexité et le niveau des approximations effectuées sont souvent opposés. Il est par exemple pratiquement impossible de suivre l’évolution temporelle d’un modèle quantique d’un système de plus de mille atomes. Inversement, on peut suivre l’évolution temporelle d’un système constitué d’un million d’atomes modélisés par des masses ponctuelles sur plusieurs microsecondes. Mais les simples interactions non-variables à deux corps mises en jeu dans ce dernier cas ne permettent pas de rendre compte du phénomène de séparation phase comme il est observé expérimentalement à l’échelle macroscopique pour les systèmes binaires étudiés dans le cadre de cette thèse, c’est-à-dire un mélange AB dont les phases séparées sont, d’une part riche en A et pauvre en B, et d’autre part pauvre en A et riche en B. Le caractère plus ou moins ionique (ou covalent) des liaisons métal-Oxygène étant à l’origine de ce phénomène¹¹, il est nécessaire d’adjoindre au modèle ce degré de liberté. Un modèle performant, à la fois au sens calculatoire et au sens physique (avec le bon niveau d’approximation) est spécialement développé dans le cadre de cette thèse pour permettre de simuler le processus de formation par séparation de phase des nanoparticules dopées, donnant ensuite accès à une analyse de leur structure et de l’environnement des différentes espèces qui les constituent. Contrairement à un modèle non-variable, les charges électrostatiques effectives des cations ne sont plus forcément des multiples les unes des autres, et l’adaptation de la charge électrostatique partielle de chaque atome d’Oxygène en réaction à son propre environnement cationique se révèle être une approximation suffisante, assurant par la même occasion la transférabilité du modèle, c’est-à-dire la possibilité d’explorer toutes les compositions possibles du mélange d’oxydes avec un seul jeu de paramètres d’interaction.

Cette thèse se divise ainsi en cinq chapitres. Le premier chapitre présente les grands principes de la Dynamique Moléculaire et son application pour modéliser des verres de silice. Le deuxième chapitre présente le développement du potentiel d’interaction atomique permettant de rendre compte du phénomène de séparation

de phase dans les systèmes binaires composés de silice et d'oxyde de Magnésium, comme observé expérimentalement. Le troisième chapitre est une transposition de ce potentiel aux systèmes binaires composés de silice et d'oxyde d'Erbium ou d'Europium. Le quatrième chapitre met en œuvre ces potentiels pour reproduire la formation de nanoparticules dopées Erbium ou Europium et co-dopée Magnésium. L'environnement des ions de terres rares est étudié et analysé en fonction de la taille de la nanoparticule qui les contient. Le cinquième chapitre présente une modélisation du processus de fabrication des fibres optiques, par étirage uniaxial d'une préforme. L'étude se limite pour le moment au verre en silice pure et pourra être étendue ultérieurement aux effets de cette déformation à chaud sur les NP contenues dans ces fibres nanostructurées. Il présente cependant sans ambiguïté l'origine structurelle de l'anisotropie induite par la déformation du verre de silice.

Chapitre 1 – Dynamique moléculaire – Application à la modélisation d'un verre de silice

Le premier chapitre présente les principes de la Dynamique Moléculaire : la manière de résoudre numériquement les équations de Newton régissant le mouvement des particules, et la manière de contrôler les grandeurs thermodynamiques du matériau simulé, comme sa température, sa pression ou son volume. La qualité du potentiel d'interaction atomique servant à modéliser la structure ou le comportement d'un matériau est cruciale. Celui choisi pour simuler les matériaux à base de silice (SiO_2) est ainsi mis en œuvre pour vérifier sa capacité à reproduire diverses propriétés et divers comportements connus des verres de silice. Son efficacité calculatoire est grandement améliorée et permet de suivre l'évolution d'un système de plus de 200000 atomes sur plus de 100 nanosecondes sans nuire à son acuité.

Chapitre 2 – Simulation du phénomène de séparation de phase dans les verres binaires $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$

Le deuxième chapitre présente le développement d'un potentiel d'interaction adaptatif et transférable, permettant de rendre compte du phénomène de séparation de phase apparaissant dans les verres binaires formés de silice (SiO_2) et d'oxyde de Magnésium (MgO). Les phases séparées sont, d'une part riche en oxyde de Magnésium et pauvre en silice, et d'autre part pauvre en oxyde de Magnésium et riche en silice, comme le suggère le diagramme de phase de ce système binaire. La capacité de ce modèle à reproduire des structures cristallines et amorphes connues est évaluée et validée avec succès. Ses performances permettent, lors d'une trempe extrêmement lente à l'échelle de la Dynamique Moléculaire, de suivre la formation de nanoparticules complexes d'une taille atteignant quelques nanomètres dans un système composé de plus de 250000 atomes. Ces nanoparticules amorphes sont étudiées et analysées en fonction de leur taille.

Chapitre 3 – Séparation de phase dans les verres binaires $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ avec la terre rare $R = \text{Er}$ ou Eu

Dans le chapitre 3, le modèle adaptatif transférable est transposé avec tout autant de succès aux verres binaires composés de silice (SiO_2) et d'oxydes d'Erbium (Er_2O_3) ou d'Europium (Eu_2O_3). La séparation de phases

riches ou pauvres en terres rares dans les mélanges et l'agrégation des terres rares dans les systèmes faiblement dopés y sont correctement reproduits. Les largeurs relatives des domaines de non-miscibilité des ions Eu^{3+} , Er^{3+} et Mg^{2+} (chapitre 2) sont respectées par le modèle.

Chapitre 4 – Formation de nanoparticules dopées terres rares

Dans le chapitre 4, le potentiel adaptatif transférable est appliqué aux verres de silice dopés terres rares et co-dopés avec l'oxyde de Magnésium. Ce co-dopage conduit à la formation de nanoparticules complexes dopées Erbium ou Europium, dont les effets sont, d'une part de limiter l'agrégation des terres rares qui nuisait à leurs propriétés de luminescence et les rendait sans intérêt, et d'autre part de modifier leur environnement pour, au contraire, exalter et contrôler leur luminescence. L'environnement de ces terres rares est ainsi étudié et analysé selon la taille de la nanoparticule qui les contient.

Chapitre 5 – Déformation du verre de silice et origine structurale de l'anisotropie dans les fibres

Le chapitre 5 présente les effets de la déformation du verre de silice sur sa structure à moyenne distance. Ces déformations induisent une anisotropie et une analyse fine de la structure en anneaux permet d'en établir l'origine. Elle vient de l'orientation persistante des petits anneaux suite à l'étirage à chaud, ou suite au relâchement des contraintes d'étirage.

Chapitre 1 – Dynamique moléculaire – Application à la modélisation d'un verre de silice

La Dynamique Moléculaire est un formidable outil d'investigation de la matière à l'échelle atomique. Elle consiste à simuler numériquement l'évolution d'un système de particules en fonction du temps, dans le but de prévoir et comprendre des résultats expérimentaux. Elle permet de mettre en évidence des arrangements structurels ou des phénomènes dynamiques encore inaccessibles aux moyens d'observation expérimentaux actuels (EXAFS, RMN, Atom Probe Tomography - APT), surtout en ce qui concerne les matériaux amorphes tels que les verres. Ce passage dans le monde numérique nécessite une discrétisation du temps pour résoudre les équations de Newton régissant le mouvement de chaque particule. Le principe de la Dynamique Moléculaire est alors d'intégrer ces équations discrétisées, sous diverses contraintes physiques, en utilisant divers algorithmes qui se trouvent exposés dans divers livres de référence comme celui de Griebel *et al.*¹², ouvrage clair, contenant des exemples et applications pratiques, utiles à qui veut commencer à écrire son propre programme de Dynamique Moléculaire.

Les méthodes présentées dans ce 1^{er} chapitre sont celles qui sont utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Après une explication de l'algorithme « Velocity-Störmer-Verlet », équilibre entre robustesse, praticité et performance, une présentation du thermostat et du barostat de Nosé-Hoover permet de comprendre comment le contrôle de la température et de la pression d'un matériau peut être réalisé de manière complètement intégrée. Un point-clé des simulations réside dans un paramétrage pertinent des interactions interatomiques. Le potentiel d'interaction utilisé doit avant tout rendre compte des propriétés connues pour pouvoir prévoir celles qui ne le sont pas, ou pour pouvoir expliquer un phénomène encore mal compris. Le calcul de ces interactions lors de la simulation, notamment les interactions électrostatiques, est l'étape la plus consommatrice en ressources de calcul numérique. La méthode développée par Wolf¹³ permet de pallier cette limitation et ouvre ainsi le champ des simulations à des échelles de taille et de temps bien plus grandes. Ces méthodes et algorithmes sont finalement appliqués à la modélisation de matériaux en silice, notamment les verres, dont certaines propriétés et comportements expérimentaux sont reproduits avec acuité.

1. Algorithmes d'intégration des équations de Newton

En Dynamique Moléculaire classique, chaque particule est considérée comme une masse ponctuelle interagissant à distance avec les autres via un potentiel d'interaction effectif. Dans un ensemble de N particules en interaction, le mouvement de la particule i de masse m_i (avec $i = 1$ à N) est régi par l'équation :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (1.1)$$

avec la convention $\mathbf{x}_i = \vec{x}_i$ pour le vecteur position, et \mathbf{F}_i est le vecteur résultant de toutes les forces appliquées à la particule i .

1.1. Méthode standard de Störmer-Verlet

La méthode numérique de base pour résoudre les équations du mouvement correspond à effectuer un développement en série de Taylor au 3^e ordre de la position x autour de la date t , c'est-à-dire à $t \pm \delta t$ (avec δt petit):

$$\begin{cases} x(t + \delta t) = x(t) + \delta t \frac{dx(t)}{dt} + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2x(t)}{dt^2} + \frac{1}{6} \delta t^3 \frac{d^3x(t)}{dt^3} \\ x(t - \delta t) = x(t) - \delta t \frac{dx(t)}{dt} + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2x(t)}{dt^2} - \frac{1}{6} \delta t^3 \frac{d^3x(t)}{dt^3} \end{cases} \quad (1.2)$$

En additionnant et en regroupant les termes, on obtient:

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = \frac{1}{\delta t^2} (x(t + \delta t) - 2x(t) + x(t - \delta t)) \quad (1.3)$$

On discrétise le temps en utilisant un pas de temps δt (de l'ordre de la femtoseconde en Dynamique Moléculaire). A l'itération n , la date s'exprime par $t_n = n\delta t$, le vecteur position par x_i^n , le vecteur vitesse par v_i^n , et le vecteur force par F_i^n . Après cette discrétisation et numérisation, l'équation précédente devient, pour la date $t_{n+1} = t_n + \delta t$:

$$m_i \frac{1}{\delta t^2} (x_i^{n+1} - 2x_i^n + x_i^{n-1}) = F_i^n \quad (1.4)$$

De la même manière, mais en soustrayant les termes cette fois-ci, on obtient l'expression de la vitesse :

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{x(t + \delta t) - x(t - \delta t)}{2\delta t} \Rightarrow v_i^n = \frac{x_i^{n+1} - x_i^{n-1}}{2\delta t} \quad (1.5)$$

Il s'agit là de la forme standard de la méthode de Störmer-Verlet pour l'intégration des équations de Newton :

$$\begin{cases} x_i^{n+1} = 2x_i^n - x_i^{n-1} + \frac{\delta t^2}{m_i} F_i^n \\ v_i^n = \frac{x_i^{n+1} - x_i^{n-1}}{2\delta t} \end{cases} \quad (1.6)$$

1.2. Variante Velocity-Störmer-Verlet

La forme standard nécessite de connaître les positions aux deux premières dates. On peut s'en affranchir et améliorer l'algorithme pour avoir les positions et les vitesses accessibles en même temps. En effet, on a :

$$v_i^n = \frac{x_i^{n+1} - x_i^{n-1}}{2\delta t} \Rightarrow x_i^{n-1} = x_i^{n+1} - 2\delta t v_i^n \quad (1.7)$$

On substitue cette expression de x_i^{n-1} dans l'expression de x_i^{n+1} de la méthode standard :

$$\Rightarrow x_i^{n+1} = x_i^n + \delta t v_i^n + \frac{\delta t^2}{2m_i} F_i^n \quad (1.8)$$

Puis on substitue cette expression de x_i^{n+1} dans l'expression v_i^n de la méthode standard :

$$\Rightarrow v_i^n = \frac{x_i^n - x_i^{n-1}}{2\delta t} + \frac{\delta t}{2m_i} F_i^n \Rightarrow v_i^{n+1} = \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{2\delta t} + \frac{\delta t}{2m_i} F_i^{n+1} \quad (1.9)$$

En additionnant v_i^n et v_i^{n+1} et en tenant compte de la relation entre v_i^n , x_i^{n+1} et x_i^{n-1} , on peut calculer la vitesse à la date t_{n+1} . On obtient alors la variante Velocity-Störmer-Verlet :

$$\begin{cases} x_i^{n+1} = x_i^n + \delta t v_i^n + \frac{\delta t^2}{2m_i} F_i^n \\ v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{\delta t}{2m_i} (F_i^{n+1} + F_i^n) \end{cases} \quad (1.10)$$

Pour l'algorithme de la simulation, il faut alors :

- 1) Pour chaque particule, initialiser F_i^0 à partir de x_i^0 et des $x_{j \neq i}^0$ (sommer toutes les interactions F_{ij}^0)
- 2) Répéter jusqu'à la fin de la simulation, pour chaque étape et pour chaque particule :
 - Calculer x_i^{n+1} à partir de x_i^n , v_i^n et F_i^n
 - Calculer F_i^{n+1} à partir de x_i^{n+1} et des $x_{j \neq i}^{n+1}$ (sommer toutes les interactions F_{ij}^{n+1} et conserver F_i^n)
 - Calculer v_i^{n+1} à partir de v_i^n , F_i^n et F_i^{n+1}

L'initialisation des positions x_i^0 peut simplement correspondre à une structure cristalline connue. L'initialisation des vitesses v_i^0 suit une distribution gaussienne de moyenne nulle, liant l'énergie cinétique E_c du système et sa température T à la constante de Boltzmann k_B :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (v_i^0)^2 = \frac{3N}{2} k_B T \quad (1.11)$$

1.3. Echelle de simulation – Conditions aux limites périodiques

Les ressources actuelles de calculs ne permettent pas de simuler l'évolution d'un volume de matière trop grand, au mieux une boîte de quelques dizaines de nanomètres de côté. Pour éviter les effets de bord, on utilise des conditions aux limites périodiques. Une particule qui sort de la boîte de simulation par une face rentrera par la face opposée avec la même vitesse. Les particules proches d'une face peuvent interagir avec celles de la face opposée.

2. Contrôle des grandeurs thermodynamiques – Thermostats et barostats

Dans l'algorithme exposé ci-dessus, le système évolue librement, sans contrainte, et l'énergie totale du système est conservée avec une erreur relative inférieure à 10^{-5} (avec un pas de temps $\delta t = 10^{-15}$ seconde). C'est un ensemble microcanonique, qu'on note NVE : le nombre N de particules, le volume V du système et son

énergie totale E sont constants. On peut cependant avoir besoin de simuler le comportement d'un matériau sous contraintes (fusion, trempe, pression normale, changement de phase à pression élevée...).

2.1. Thermostats

Quand on veut contrôler la température $T(t)$ du système pour la faire correspondre à une température de consigne $T^{consigne}$, on parle d'un ensemble NVT avec un thermostat. La plupart des algorithmes utilisés sont basés sur une correction des vitesses des particules. En effet, comme vu ci-dessus, l'énergie cinétique E_c du système permet de calculer sa température $T(t)$:

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (1.12)$$

Cette modification des vitesses peut se faire de manière explicite ou implicite. Les méthodes explicites consistent à corriger directement les vitesses avec un facteur multiplicatif. Une méthode un peu radicale est de choisir ce facteur $\beta = \sqrt{T^{consigne}/T(t)}$. Le thermostat de Berendsen, plus évolué, introduit un temps de relaxation permettant d'ajuster le degré de couplage du système avec un bain fictif à la température de consigne et avec lequel il échange de la chaleur. Cependant, ces méthodes explicites peinent à reproduire correctement certaines fluctuations du système, faisant par exemple apparaître l'artefact du « solvant chaud » et du « soluté froid » alors que la température du système est correcte. Une méthode implicite consiste à modifier indirectement les vitesses, en ajoutant des termes de frictions dans les équations du mouvement, comme dans le thermostat de Nosé-Hoover, décrit ci-dessous.

2.1.1. Méthode de Nosé-Hoover

Dans la méthode de Nosé-Hoover, le couplage avec un bain de température se fait en rajoutant un terme de friction dans les équations du mouvement :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - \xi m_i \mathbf{v}_i \quad (1.13)$$

Le coefficient ξ , homogène à l'inverse d'un temps, est en fait une fonction $\xi(t)$ dépendant du temps. Quand ξ est positive, on retire de l'énergie au système pour le refroidir. Inversement, quand ξ est négative, on rajoute de l'énergie pour le réchauffer. Dans cette méthode, l'évolution de la fonction $\xi(t)$ est simplement régie par une équation différentielle évaluant l'écart entre l'énergie cinétique du système avec l'énergie thermique de consigne, et dosant la correction à apporter au système :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{3Nk_B T^{consigne} \tau_T^2} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 - \frac{3N}{2} k_B T^{consigne} \right) = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T(t)}{T^{consigne}} - 1 \right) \quad (1.14)$$

Cette équation revient aussi à comparer la température du système avec la température de consigne. Le dosage de la correction se fait avec le paramètre d'atténuation τ_T , homogène à un temps, qui règle le degré de couplage du système avec le bain de température. Plus τ_T est grand, plus ce couplage est faible.

2.1.2. Implémentation dans l'algorithme Velocity-Störmer-Verlet

En notant $\xi^n = \xi(t_n)$ à la date t_n , le calcul des positions et des vitesses à la date suivante t_{n+1} s'obtient en remplaçant dans la méthode Velocity-Störmer-Verlet les F_i^n par $F_i^n - \xi^n m_i v_i^n$ et les F_i^{n+1} par $F_i^{n+1} - \xi^{n+1} m_i v_i^{n+1}$, donnant :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_i^{n+1} = \mathbf{x}_i^n + \delta t \left(1 - \frac{\delta t}{2} \xi^n\right) \mathbf{v}_i^n + \frac{\delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i^n \\ \mathbf{v}_i^{n+1} = \left[\left(1 - \frac{\delta t}{2} \xi^n\right) \mathbf{v}_i^n + \frac{\delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n) \right] / \left[1 + \frac{\delta t}{2} \xi^{n+1} \right] \end{cases} \quad (1.15)$$

La température $T^n = T(t_n)$ du système à la date t_n s'obtient à partir des vitesses :

$$T^n = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i^n)^2 \quad (1.16)$$

Quant à ξ^{n+1} , une bonne approximation ne nécessitant pas la connaissance des \mathbf{v}_i^{n+1} est donnée par :

$$\xi^{n+1} \approx \xi^n + \frac{\delta t}{\tau_T^2} \left(\frac{T^n}{T^{\text{consigne}}} - 1 \right) \quad (1.17)$$

2.2. Barostats

2.2.1. Méthode de Nosé-Hoover

En plus de contrôler la température du système, on peut aussi vouloir faire de même avec la pression qui lui est appliquée. On parle alors d'un ensemble NPT avec un thermostat et un barostat. La pression interne $P(t)$ du système se calcule ainsi :

$$P(t) = P_{\text{cinétique}} + P_{\text{viriel}} = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{x}_i \quad (1.18)$$

Pour son contrôle, on procède de la même manière qu'avec le thermostat de Nosé-Hoover, en ajoutant un nouveau terme de friction dans les équations du mouvement :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - \xi m_i \mathbf{v}_i - \eta m_i \mathbf{v}_i \quad (1.19)$$

Le coefficient η , également homogène à l'inverse d'un temps, est aussi une fonction $\eta(t)$ dépendant du temps. Quand η est positive, la partie de la pression due à la cinétique des particules diminue, et inversement. Son évolution est régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{3Nk_B T^{\text{consigne}} \tau_p^2} V(t) (P(t) - P_{\text{ext}}) \quad (1.20)$$

Cette équation compare la pression du système $P(t)$ à la pression imposée P_{ext} . Le dosage de la correction à apporter au système se fait avec le paramètre d'atténuation τ_p , homogène à un temps, qui règle le degré de couplage du système avec une sorte de « bain de pression ». Plus τ_p est grand, plus ce couplage est faible.

Il y a cependant une différence essentielle concernant l'ajustement des positions des particules, car le volume $V(t)$ de la boîte de simulation peut maintenant varier pour satisfaire la pression imposée. En effet, dans le cas d'une boîte parallélépipédique de dimensions orthogonales a , b et c , de vecteurs orthogonaux correspondant \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , chacune subit le changement suivant :

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \eta(t)\mathbf{L} \quad \text{avec } \mathbf{L} = \mathbf{a}, \mathbf{b} \text{ ou } \mathbf{c} \quad (1.21)$$

Il en résulte une variation isotrope du volume $V(t) = a(t)b(t)c(t)$ suivant :

$$\frac{dV(t)}{dt} = 3\eta(t)V(t) \quad (1.22)$$

Pour évaluer les nouvelles positions des particules, il y a donc deux contributions à prendre en compte :

$$\left(\frac{d\mathbf{x}_i}{dt}\right)_{\text{totale}} = \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} + \eta(t)\mathbf{x}_i \quad (1.23)$$

Le membre de gauche correspond à la variation totale de la position qu'il faudra appliquer pour chaque particule. Dans le membre de droite, au premier terme issu de la résolution de l'équation du mouvement, il faut ajouter un terme d'ajustement dû à la dilatation (ou la contraction) de la boîte de simulation. Soit, avec δt suffisamment petit et $\eta(t)$ variant suffisamment lentement :

$$\begin{cases} \mathbf{L}(t + \delta t) = \mathbf{L}(t) \exp(\delta t \eta(t)) & \text{avec } \mathbf{L} = \mathbf{a}, \mathbf{b} \text{ ou } \mathbf{c} \\ V(t + \delta t) = V(t) \exp(3\delta t \eta(t)) \end{cases} \quad (1.24)$$

Et, finalement, il suffira de multiplier $\mathbf{x}_i(t + \delta t)$ par $\exp(\delta t \eta(t)) \approx 1 + \delta t \eta(t)$.

2.2.2. Implémentation dans l'algorithme Velocity-Störmer-Verlet

En notant $\xi^n = \xi(t_n)$ et $\eta^n = \eta(t_n)$ à la date t_n , le calcul des positions corrigées et des vitesses à la date suivante t_{n+1} s'obtient en remplaçant dans la méthode Velocity-Störmer-Verlet les \mathbf{F}_i^n par $\mathbf{F}_i^n - \xi^n m_i \mathbf{v}_i^n - \eta^n m_i \mathbf{v}_i^n$ et les \mathbf{F}_i^{n+1} par $\mathbf{F}_i^{n+1} - \xi^{n+1} m_i \mathbf{v}_i^{n+1} - \eta^{n+1} m_i \mathbf{v}_i^{n+1}$, donnant :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_i^{n+1} = \left[\mathbf{x}_i^n + \delta t \left(1 - \frac{\delta t}{2} (\xi^n + \eta^n) \right) \mathbf{v}_i^n + \frac{\delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i^n \right] \exp(\delta t \eta^n) \\ \mathbf{v}_i^{n+1} = \left[\left(1 - \frac{\delta t}{2} (\xi^n + \eta^n) \right) \mathbf{v}_i^n + \frac{\delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n) \right] / \left[1 + \frac{\delta t}{2} (\xi^{n+1} + \eta^{n+1}) \right] \end{cases} \quad (1.25)$$

Le volume $V^n = V(t_n)$ et la pression $P^n = P(t_n)$ du système à la date t_n s'obtiennent à partir des dimensions orthogonales de la boîte $L^n = L(t_n)$ avec $L = a, b$ ou c , et à partir des vitesses :

$$\begin{cases} V^n = a^n b^n c^n \\ P^n = \frac{1}{3V^n} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i^n)^2 + \frac{1}{3V^n} \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^n \cdot \mathbf{x}_i^n \end{cases} \quad (1.26)$$

Quant à ξ^{n+1} et η^{n+1} , une bonne approximation ne nécessitant pas la connaissance des \mathbf{v}_i^{n+1} est donnée par :

$$\begin{cases} \xi^{n+1} \approx \xi^n + \frac{\delta t}{\tau_T^2} \left(\frac{T^n}{T^{consigne}} - 1 \right) \\ \eta^{n+1} \approx \eta^n + \frac{\delta t}{3Nk_B T^{consigne} \tau_P^2} V^n (P^n - P_{ext}) \end{cases} \quad (1.27)$$

Les dimensions de la boîte deviennent :

$$\begin{cases} \mathbf{L}^{n+1} = \mathbf{L}^n(t) \exp(\delta t \eta^n) & \text{avec } \mathbf{L} = \mathbf{a}, \mathbf{b} \text{ ou } \mathbf{c} \\ V^{n+1} = V^n \exp(3\delta t \eta^n) \end{cases} \quad (1.28)$$

2.2.3. Contraintes anisotropes – Déformation

L'algorithme précédent peut être étendu dans le cas de l'application de contraintes extérieures anisotropes. Dans ce cas, il suffit de remplacer la fonction $\eta(t)$, la pression imposée P_{ext} et la pression du système $P(t)$ par des tenseurs $\underline{\underline{\eta}}(t)$, $\underline{\underline{\sigma}}_{ext}$ et $\underline{\underline{\sigma}}(t)$. La boîte de simulation pourra alors aussi changer de forme.

3. Modélisation des matériaux – Potentiels d'interaction atomique

La modélisation d'un matériau se fait par le choix et le paramétrage d'un potentiel interatomique, duquel dérivent les forces interagissant entre les différentes particules présentes dans la boîte de simulation. Il s'agit le plus souvent d'un potentiel effectif. Son paramétrage est tel que, par ses effets, le modèle reproduit des propriétés connues du matériau simulé (structures cristallines, propriétés élastiques, diagramme de diffraction X, spectre infrarouge, RMN...). Un potentiel d'interaction correctement paramétré est crucial pour prévoir ou interpréter avec pertinence des propriétés encore non expliquées du matériau modélisé. Ce paramétrage est souvent fastidieux, c'est pourquoi certains auteurs publient leurs paramètres, permettant ainsi à un grand nombre de modélisateurs de les utiliser, ce qui offre aussi une base commune consistante pour étudier et comparer des matériaux. Pour modéliser des verres à base de silice, il y a par exemple le potentiel de Garofalini¹⁴, le potentiel BKS¹⁵, celui de Cormack¹⁶, ou celui de Pedone¹⁷ décrit ci-après et utilisé dans ce travail de thèse.

3.1. Modèle de Pedone pour les matériaux silicatés

Le potentiel de Pedone¹⁷ est paramétré pour reproduire les propriétés structurales et élastiques d'un grand nombre de matériaux en et à base de silice, cristallins ou vitreux. Ce modèle est construit sur une fonction comprenant trois termes : le terme à longue portée est une interaction coulombienne, le terme à courte portée est une fonction de type Morse, et le terme répulsif additionnel est un terme correctif essentiel à très courte distance :

$$U(r) = \frac{q_i q_j}{r} + D_{ij} \left[\left\{ 1 - e^{-a_{ij}(r-r_0)} \right\}^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r^{12}} \quad (1.29)$$

où i et j sont les types d'atomes, q_i et q_j leurs charges partielles, D_{ij} , a_{ij} , r_0 et C_{ij} sont les paramètres ajustables, et r est la distance interatomique. Le Tableau 1.1 présente ces paramètres pour les matériaux en silice.

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (\AA^{-1})	r_0 (\AA)	C_{ij} (eV. \AA^{12})
Si ^{2.4} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Si ^{2.4} -O ^{-1.2}	0.340554	2.006700	2.100000	1.0
O ^{-1.2} -O ^{-1.2}	0.042395	1.379316	3.618701	22.0

Tableau 1.1 : paramètres du potentiel de Pedone¹⁷ pour modéliser les matériaux en silice

S'agissant d'un potentiel effectif, les charges portées par les ions Si⁴⁺ et O²⁻ sont aussi des paramètres ajustables. Ce ne sont pas les charges formelles, mais des charges effectives, dont les valeurs ont été introduites par le potentiel BKS¹⁵, issu d'une étude *ab initio*. Ces charges partielles tiennent compte du caractère partiellement covalent des liaisons Si-O dans la silice. Concernant le terme à courte portée de type Morse, son rôle est essentiellement de régler la profondeur et la forme du puits de potentiel de la liaison Si-O. En général, on lui donne un rayon d'action limité, de 5.5 \AA pour ce modèle.

3.2. Calcul des interactions coulombiennes

Prendre en compte correctement toutes les contributions de la partie électrostatique du potentiel n'est pas chose aisée. Théoriquement, du fait des conditions aux limites périodiques, la boîte de simulation est infinie. L'énergie électrostatique totale s'exprime comme :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^{\infty} \frac{q_i q_j}{r} \quad (1.30)$$

Des problèmes courants, comme le calcul de la constante de Madelung dans les cristaux ioniques, montrent que ce n'est pas un exercice trivial, car ils mettent en jeu des sommes infinies de contributions individuelles, dont les solutions convergent vers une valeur physique. Généralement, on ne peut pas utiliser un rayon de coupure aussi simplement qu'avec la partie Morse.

3.2.1. Par la méthode d'Ewald

Pour faire converger rapidement cette somme, la méthode d'Ewald¹⁸ consiste à imposer une périodicité structurelle artificielle au milieu qui ne l'est pas forcément, utiliser l'égalité $1 = \text{erf}(ar) + \text{erfc}(ar)$, et calculer la transformée de Fourier du terme en $\text{erf}(ar)$. Pour rappel :

$$\text{erf}(ar) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ar} \exp(-u^2) du \quad (1.31)$$

L'énergie électrostatique totale se décompose alors de la manière suivante :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{n=0 \\ i \neq j \text{ pour } n=0}}^{\infty} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} [\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|) + \text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)] = E_r^{elec} + E_k^{elec} \quad (1.32)$$

où α (en \AA^{-1}) est un paramètre de convergence, \mathbf{n} est un vecteur de trois nombres entiers représentant les images périodiques d'une cellule cubique de côté L , et $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ représente les vecteurs du réseau réciproque associés à cette cellule cubique. L'énergie E^{elec} se calcule comme la somme d'une contribution dans l'espace réel E_r^{elec} et d'une contribution dans l'espace réciproque E_k^{elec} . On obtient finalement une expression dont les termes convergent rapidement :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[q_i q_j \left(\sum_{\substack{n=0 \\ i \neq j \text{ pour } n=0}}^{\infty} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi^2}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{k}|^2}{\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right) \right. \\ \left. - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{(2\epsilon_s + 1)L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \right] \quad (1.33)$$

où ϵ_s est la constante diélectrique du milieu environnant. Quand $\epsilon_s = \infty$, les conditions aux limites sont « conductrices » et le terme dipolaire s'annule. En choisissant judicieusement α , la complexité de l'algorithme est proportionnel à $N^{3/2}$. Dans un cristal, le terme de l'espace réciproque peut représenter plus de 50% de l'énergie totale, alors que dans un matériau amorphe, il peut représenter seulement 10%. La signification physique de cette astuce mathématique n'est cependant pas évidente, et le passage dans l'espace de Fourier en fait une méthode qui reste assez gourmande en ressources informatiques.

En théorie, l'apériodicité d'un matériau simulé devrait être retrouvée pour les vecteurs réciproques \mathbf{k} tendant vers zéro. Mais certaines études montrent que la périodicité imposée génère parfois des effets non désirés^{19,20}. Il en est de même pour les méthodes dérivées comme la méthode Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM)^{21,22}.

3.2.2. Par la méthode de Wolf

Dans son étude, Wolf¹³ rappelle et montre que l'interaction coulombienne dans les milieux condensés n'est effective que dans un rayon d'action relativement court. Le terme de l'espace réciproque de la méthode d'Ewald peut même être négligé dans les liquides ioniques sans changer leur comportement physique. Cela conduit Wolf à développer une méthode ne nécessitant pas de calculs dans l'espace de Fourier.

Le problème majeur est le suivant : la troncation de la somme

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^{\infty} \frac{q_i q_j}{r} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} \frac{q_i q_j}{r} \quad (1.34)$$

à un rayon de coupure r_c ne converge pas car la charge totale qui se trouve dans cette sphère de rayon r_c n'est pratiquement jamais nulle. Wolf montre que la neutralisation de ces charges au voisinage de la surface de cette sphère de rayon r_c est équivalente à décaler (« shifter ») le potentiel en retranchant sa valeur au rayon de coupure, donnant :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} \frac{q_i q_j}{r} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} \frac{q_i q_j}{r_c} \quad (1.35)$$

Soit, plus explicitement :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} q_i q_j \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_c} \right) - \frac{1}{2r_c} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.36)$$

Pour améliorer la méthode, il utilise une fonction d'atténuation $erfc(ar)$, en se basant sur la même astuce de décomposition qu'Ewald : $1 = erf(ar) + erfc(ar)$. Après développement, on obtient :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} q_i q_j \left(\frac{erfc(ar)}{r} - \frac{erfc(ar_c)}{r_c} \right) - \left(\frac{erfc(ar_c)}{2r_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.37)$$

α (en \AA^{-1}) est le paramètre d'atténuation. Le premier terme correspond au potentiel « shifté » et atténué par la fonction $erfc(ar)$, dont la forme ressemble à celle d'Ewald. Le deuxième terme correspond à ce que Wolf appelle l'énergie propre, un terme constant qui ne dépend pas de r .

Cette méthode de sommation de Wolf est beaucoup moins gourmande que la méthode d'Ewald en ressources de calculs informatiques. Cela permet de simuler des boîtes contenant plus d'atomes et sur des durées plus longues, ouvrant le champ d'étude de la Dynamique Moléculaire classique à des phénomènes nécessitant un certain volume, ou apparaissant lentement (à l'échelle spatio-temporelle simulée). De plus, la périodicité inhérente à la méthode d'Ewald n'est plus imposée. Cela permet d'éviter d'éventuels artefacts en modélisant des matériaux inhomogènes ou comprenant des interfaces.

Initialement développée pour les cristaux ioniques, la méthode de Wolf donne de bons résultats pour les matériaux amorphes comme les verres en^{23,24} ou à base de silice²⁵. Les aspects énergétiques et dynamiques de divers systèmes typiques sont bien reproduits²⁶.

4. Application à la modélisation de structures en silice

LAMMPS²⁷ (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) est un logiciel de Dynamique Moléculaire « open source » en développement continu, libre d'être utilisé et modifié, utilisant les algorithmes Velocity-Störmer-Verlet pour résoudre les équations du mouvement, et Nosé-Hoover pour les ensembles NVT et NPT. Ce logiciel permet de modéliser avec le potentiel de Pedone¹⁷ différentes structures comme celles du α -quartz, de la α -cristobalite et d'un verre de silice, qui sont tous divers polymorphes de formule chimique SiO_2 .

Le pas de temps δt pour l'algorithme de Nosé-Hoover est pris égal à 1 fs. Cela correspond à une fréquence d'échantillonnage de 10^{15} Hz, suffisamment grande pour prendre en compte des phénomènes vibratoires de l'ordre de 10^{14} Hz tel que l'oscillation de la liaison Si-O autour de sa position d'équilibre (de l'ordre de 10^{13} Hz). Sauf précision contraire, les paramètres de l'algorithme de Nosé-Hoover pour le contrôle de la température et de la pression sont respectivement $\tau_T = 0.010$ fs et $\tau_p = 0.100$ fs. Ce paragraphe a aussi pour but de comparer les méthodes de sommation d'Ewald et de Wolf afin d'établir un couple de paramètres (α, r_c) optimal pour la méthode de Wolf.

4.1.1. Modélisation du α -quartz

La phase α -quartz est la phase la plus stable de la silice à température ambiante. Elle cristallise dans un système trigonal, de paramètres de maille $a = b = 4.9137 \text{ \AA}$, $c = 5.4047 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$, contenant 9 atomes par maille^a. Sa densité est de 2.649 g/cm^3 . La boîte de simulation parallélépipédique fait $29.4822 \times 25.5323 \times 32.4282 \text{ \AA}^3$ et contient 1944 atomes : 648 de Silicium et 1296 d'Oxygène. Une fois la structure cristalline initialisée dans LAMMPS, on peut vérifier que le potentiel utilisé la conserve bien lors d'une étape NVT à volume constant et à la température de 300 K. Un avantage de la Dynamique Moléculaire est de pouvoir visualiser l'évolution de la position des atomes un par un pendant la simulation. Visuellement, on peut donc observer les atomes osciller autour de leurs positions moyennes expérimentales, dont la structure est représentée sur la Figure 1.1a.

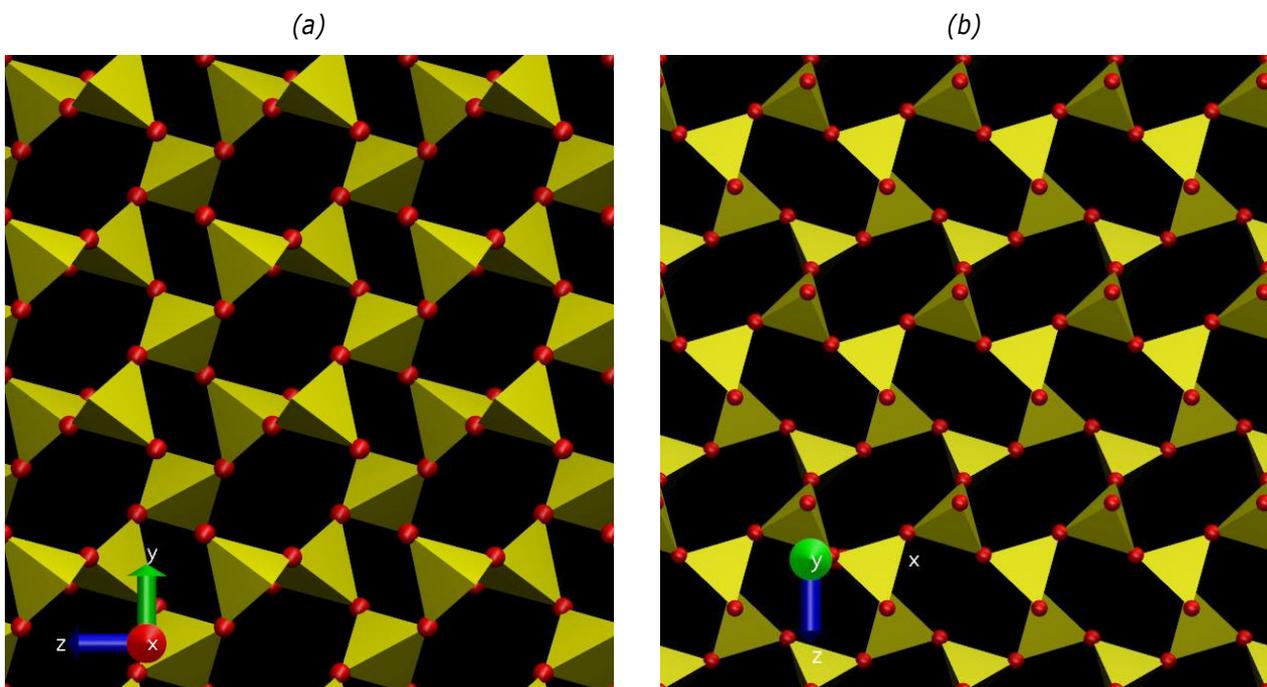


Figure 1.1 : tranche de 5 Å d'épaisseur de la structure du α -quartz (a) et de la α -cristobalite (b). Les tétraèdres jaunes représentent les atomes de Silicium, et les boules rouges représentent les atomes d'Oxygène

L'énergie totale du α -quartz modélisé, énergie évaluée avec différents paramètres et méthodes, se trouve dans le Tableau 1.2. Pour la méthode d'Ewald, la précision est l'erreur RMS relative par atome des forces évaluées dans l'espace réciproque. Pour la méthode de Wolf, différents rayons de coupure r_c et paramètres d'atténuation α sont testés. Pour chacune des méthodes, l'énergie totale de la boîte est échantillonnée toutes les 100 fs. Une moyenne sur 400 configurations est obtenue, avec un écart-type de 3 eV essentiellement d'origine thermique, lié au paramètre τ_T du thermostat de Nosé-Hoover. Cette valeur représente une erreur relative sur l'énergie totale un peu inférieure à 10^{-4} .

^a http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?QUARTZ+3902

	Méthode d'Ewald			Méthode de Wolf – Ecart relatif avec la méthode d'Ewald pour différentes valeurs de α (en \AA^{-1})					
	Energie totale (en eV)								
	Précision	10^{-4}	10^{-5}	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
α -quartz	$r_c=7.5 \text{ \AA}$	-34650.4	-34650.3	-0.00864	-0.00282	-0.00071	-0.00041	-0.00111	-0.00292
	$r_c=10.0 \text{ \AA}$	-34650.2	-34650.2	-0.00098	-0.00013	-0.00005	-0.00030	-0.00111	
α -cristobalite	$r_c=7.5 \text{ \AA}$	-46039.9	-46039.6	-0.00299	-0.00099	-0.00031	-0.00047	-0.00144	-0.00347
	$r_c=10.0 \text{ \AA}$	-46039.6	-46039.4	-0.00007	-0.00001	-0.00007	-0.00043	-0.00144	
Verre de silice	$r_c=7.5 \text{ \AA}$	-154944		-0.00369	-0.00112	-0.00040	-0.00057	-0.00140	
	$r_c=10.0 \text{ \AA}$	-154937	-154927	-0.00035	-0.00013	-0.00008	-0.00066		

Tableau 1.2 : Energie totale (en eV) de la boîte modélisée par différentes méthodes. Pour toutes les méthodes, l'écart-type est de 3 eV pour le α -quartz et la α -cristobalite, et de 5 eV pour le verre de silice. Cela représente une erreur relative inférieure à 10^{-4} . La précision de la méthode d'Ewald est l'erreur RMS relative par atome des forces évaluées dans l'espace réciproque.

Pour la méthode d'Ewald, il y a peu de différence entre les précisions de 10^{-4} et 10^{-5} , et les rayons de coupure 7.5 \AA et 10.0 \AA . Pour la méthode de Wolf, les couples $(\alpha, r_c) = (0.35, 7.5)$ et $(0.30, 10.0)$ sont ceux qui donnent la meilleure correspondance avec la méthode d'Ewald.

4.1.2. Modélisation de la α -cristobalite

La phase β de la cristobalite est stable de sa température de fusion d'environ 1900 K à 1743 K, et métastable en dessous²⁸. Pour des températures inférieures à 540 K, elle se transforme en phase α , elle aussi métastable²⁹. On peut donc trouver la α -cristobalite à température ambiante. Elle cristallise dans un système tétragonal, de paramètres de maille $a = b = 4.9787 \text{ \AA}$, $c = 6.9502 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, contenant 12 atomes par maille^b. Sa densité, plus faible que celle du quartz, est de 2.316 g/cm³. La boîte de simulation parallélépipédique possède un volume de 29.8722 x 29.8722 x 41.7012 \AA^3 et contient 2592 atomes : 864 de Silicium et 1728 d'Oxygène. Une fois la structure cristalline initialisée dans LAMMPS, on peut vérifier que le potentiel utilisé la conserve bien

^b http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?CRISTOBALITE+1065

lors d'une étape NVT à volume constant et à la température de 300 K. Là aussi, visuellement, on peut observer les atomes osciller autour de leurs positions moyennes expérimentales, dont la structure est représentée sur la Figure 1.1b.

L'énergie totale de la α -cristobalite modélisée, énergie évaluée avec différents paramètres et méthodes, se trouve dans le Tableau 1.2. Pour la méthode d'Ewald, il y a là encore peu de différence entre les précisions de 10^{-4} et 10^{-5} , et les rayons de coupure 7.5 Å et 10.0 Å. Pour la méthode de Wolf, les couples $(\alpha, r_c) = (0.30, 7.5)$ et $(0.25, 10.0)$ sont ceux qui donnent la meilleure correspondance avec la méthode d'Ewald. Ces valeurs optimales du paramètre d'atténuation α pour la α -cristobalite sont plus faibles que pour le α -quartz, traduisant un phénomène d'écrantage des charges électrostatiques un peu plus important dans le α -quartz.

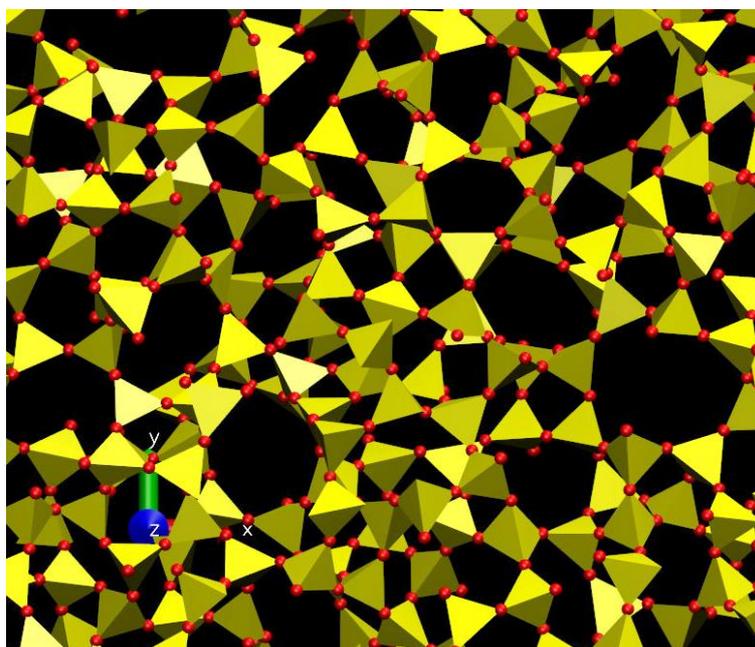


Figure 1.2 : tranche de 9 Å d'épaisseur de la structure du verre de silice modélisé. Les tétraèdres jaunes représentent les atomes de Silicium, et les boules rouges représentent les atomes d'Oxygène

4.1.3. Modélisation d'un verre de silice

Pour modéliser un verre de silice, on part d'une configuration cristalline, par exemple la α -cristobalite. La densité expérimentale courante du verre de silice est de 2.203 g/cm³. On fixe alors la taille de la boîte de simulation pour correspondre à cette densité. Cubique, de 50.9245 Å de côté, elle contient 8748 atomes : 2916 de Silicium et 5832 d'Oxygène. La première étape correspond à un chauffage NVT à haute température, ici à 4000 K. Cela assure un mélange désordonné de tous les atomes et une décorrélation complète de la structure d'origine, afin d'obtenir une phase liquide. La deuxième étape correspond à une « trempe » NVT : le liquide est refroidi plus ou moins rapidement et se solidifie. Pour cela, on diminue progressivement et continuellement la température de 4000 K à 300 K. La vitesse de trempe est de 5 K/ps. Supérieure de plusieurs ordres de grandeurs aux vitesses de trempe obtenues en laboratoire, c'est une valeur courante en Dynamique Moléculaire qui permet néanmoins de reproduire la structure vitreuse expérimentale attendue³⁰. La dernière étape correspond à l'équilibrage NVT : le solide obtenu est maintenu à 300 K afin de relâcher d'éventuelles

contraintes. Des étapes additionnelles peuvent ensuite servir à collecter des données sur le verre ainsi formé, dont une tranche de 9 Å d'épaisseur est représentée dans la Figure 1.2.

L'énergie totale du verre de silice modélisé, énergie évaluée avec différents paramètres et méthodes, se trouve dans le Tableau 1.2. Pour la méthode d'Ewald, il y a une légère différence entre les précisions de 10^{-4} et 10^{-5} , et les rayons de coupure 7.5 Å et 10.0 Å. Elle peut s'expliquer par la dynamique liée au protocole pour fabriquer ces verres, qui n'est plus une simple étape NVT à 300 K comme avec les phases cristallines précédentes. Les structures finales des verres de silice peuvent alors légèrement différer les unes des autres. Pour la méthode de Wolf, les couples $(\alpha, r_c) = (0.30, 7.5)$ et $(0.30, 10.0)$ sont ceux qui se donnent la meilleure correspondance avec la méthode d'Ewald.

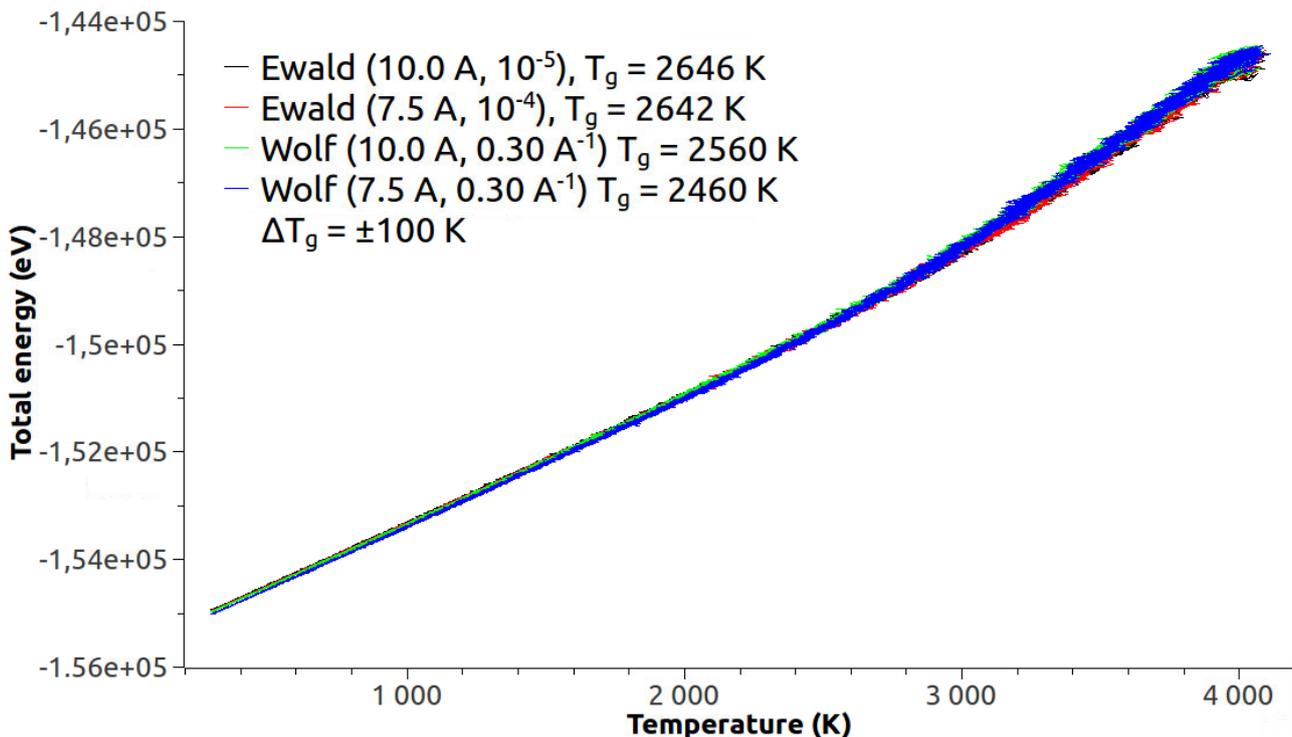


Figure 1.3 : Evolution de l'énergie totale en fonction de la température pendant la trempe à 5 K/ps, par différentes méthodes

La Figure 1.3 représente l'évolution de l'énergie totale en fonction de la température pendant la trempe, pour différents paramètres et méthodes. Ces courbes se superposent bien. On y observe le changement de pente caractéristique de la vitrification. On définit la température de vitrification T_g comme l'intersection des asymptotes « liquide » (à haute température) et « solide » (à basse température). Les équations de ces asymptotes sont estimées par la méthode des moindres carrés, menant aux T_g respectives indiquées dans la légende de la Figure 1.3. Les écarts entre les différentes méthodes peuvent paraître importants (7% au maximum). Mais si on observe plus attentivement, les asymptotes « liquide » et « solide » de la méthode de Wolf sont décalées respectivement plus haute et plus basse que les asymptotes correspondantes de la méthode d'Ewald. Il en résulte un point d'intersection plus bas pour la méthode de Wolf que pour la méthode d'Ewald. La dynamique de la trempe peut s'en trouver légèrement modifiée. Cependant, la structure finale n'est pratiquement pas impactée, comme démontré dans le paragraphe 5.

Remarque : quel que soit le type de potentiel utilisé, la surestimation de la température de vitrification du verre de silice en Dynamique Moléculaire est un problème connu^{30,31}, essentiellement lié à la vitesse de trempe bien plus élevée en Dynamique Moléculaire qu'en laboratoire. Ce point est discuté dans le paragraphe 6.1 p. 31.

4.1.4. Choix du couple (α, r_c) pour la méthode de Wolf

Tous les couples (α, r_c) donnant une erreur relative sur l'énergie totale de l'ordre de (ou inférieure à) 10^{-4} , soit de l'ordre de grandeur des (ou inférieure aux) écarts d'énergie d'origine thermique (qui sont dus à l'algorithme de Nosé-Hoover), sont satisfaisants. Pour $r_c = 7.5 \text{ \AA}$, une valeur de α comprise entre 0.30 \AA^{-1} et 0.35 \AA^{-1} convient. Pour $r_c = 10.0 \text{ \AA}$, c'est une valeur de α comprise entre 0.25 \AA^{-1} et 0.30 \AA^{-1} qui convient. Tout comme cela a été observé dans une autre étude³², bien que pouvant paraître petit, il semble que $r_c = 7.5 \text{ \AA}$ soit suffisant pour modéliser les différentes structures cristallines et vitreuses. Le temps de calcul de la méthode de Wolf étant proportionnelles à r_c^3 , celui-ci est divisé par un facteur d'environ 2.4 par rapport à $r_c = 10.0 \text{ \AA}$. Le choix des paramètres de la méthode de Wolf se porte finalement sur le couple $(\alpha, r_c) = (0.30 \text{ \AA}^{-1}, 7.5 \text{ \AA})$. La Figure 1.4 représente le potentiel d'interaction de Pedone pour la silice avec ces paramètres.

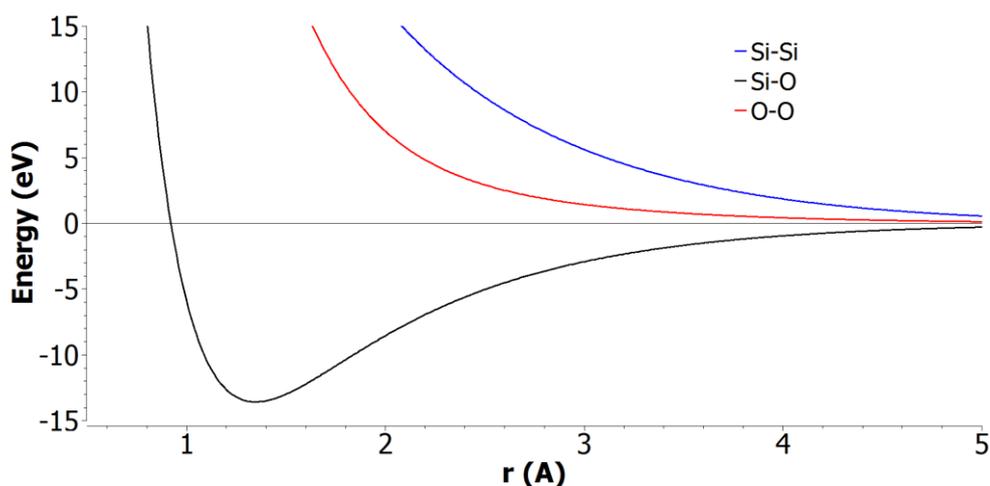


Figure 1.4 : potentiel d'interaction de Pedone pour la silice avec la méthode de Wolf ($\alpha = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ et $r_c = 7.5 \text{ \AA}$)

Remarque : pour la méthode d'Ewald, les temps de calculs sont meilleurs avec $r_c = 10.0 \text{ \AA}$ qu'avec 7.5 \AA . Dans le cas d'un rayon de coupure court, il y a en effet davantage de particules à prendre en compte pour le calcul dans l'espace réciproque, ce qui diminue les performances de la méthode.

5. Analyses des structures

Comme mentionné plus haut, la Dynamique Moléculaire permet d'accéder à la position de chaque atome à chaque étape de la simulation. Cela en fait un outil d'investigation structurale exceptionnellement efficace. Le voisinage de chaque atome peut être analysé, globalement ou individuellement. Suite à cette analyse, les atomes d'Oxygène peuvent être qualifiés de « pontants » ou « non pontants », les atomes de Silicium peuvent

être classés suivant des catégories de « Q_n », et des structures en anneaux à moyenne échelle peuvent être mises en évidence.

5.1. Corrélations de paires

5.1.1. Fonctions de distribution radiale

Cette analyse basique de structure sert à donner la probabilité de trouver tel atome voisin de tel autre en fonction de la distance r qui les sépare, et se fait en calculant les fonctions de distribution radiale partielles (RDF = radial distribution function), notée $g_{ij}(r)$. Pour chaque atome de type i , on compte le nombre dN_{ij} de voisins de type j contenus dans une « couche » sphérique de rayon r et d'épaisseur dr . En moyennant ce décompte sur le nombre N_i d'atomes de type i et en le divisant par le volume $dV = 4\pi r^2 dr$ de cette « couche » sphérique, on obtient une densité atomique de voisins $\rho_{ij}(r)$. La probabilité $g_{ij}(r)$ de trouver un voisin de type j à une distance r d'un atome de type i s'exprime alors comme le rapport de la densité atomique radiale $\rho_{ij}(r)$ sur la densité idéale $\rho_j = N_j/V$ des atomes de type j répartis de manière homogène :

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_j} = \frac{1}{N_i} \frac{dN_{ij}}{dV} \quad (1.38)$$

avec la limite suivante : $g_{ij}(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow \infty$. Formellement, quand $dr \rightarrow 0$, on obtient :

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{N_i} \frac{V}{N_j} \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{m=1}^{N_j} \delta(r - r_{lm}) \quad (1.39)$$

où l et m parcourent les atomes de type i et j , respectivement. L'intégration de cette fonction mène à la fonction de distribution radiale cumulée (CDF = cumulated radial distribution function), qui donne le nombre de coordination (CN = coordination number), c'est-à-dire le nombre moyen de voisins de type j d'un atome de type i . On définit aussi une fonction partielle de corrélation de paires $t_{ij}(r) = 4\pi r g_{ij}(r)$, avec la limite : $t_{ij}(r) \rightarrow 4\pi r \rho_j$ quand $r \rightarrow \infty$.

5.1.2. Comparaison des structures des polymorphes de la silice

a) Equivalence des méthodes d'Ewald et de Wolf

La Figure 1.5 compare les RDF et CDF des paires Si-O, Si-Si et O-O du verre de silice modélisé avec les méthodes d'Ewald et de Wolf. Toutes les courbes sont pratiquement indiscernables, démontrant ainsi que ces deux méthodes sont équivalentes en ce qui concerne les aspects structuraux. Les légères différences d'énergie relevées précédemment n'ont donc aucun impact sur la structure finale. Sauf mention contraire, tous les résultats qui suivent sont alors obtenus en utilisant la méthode de Wolf.

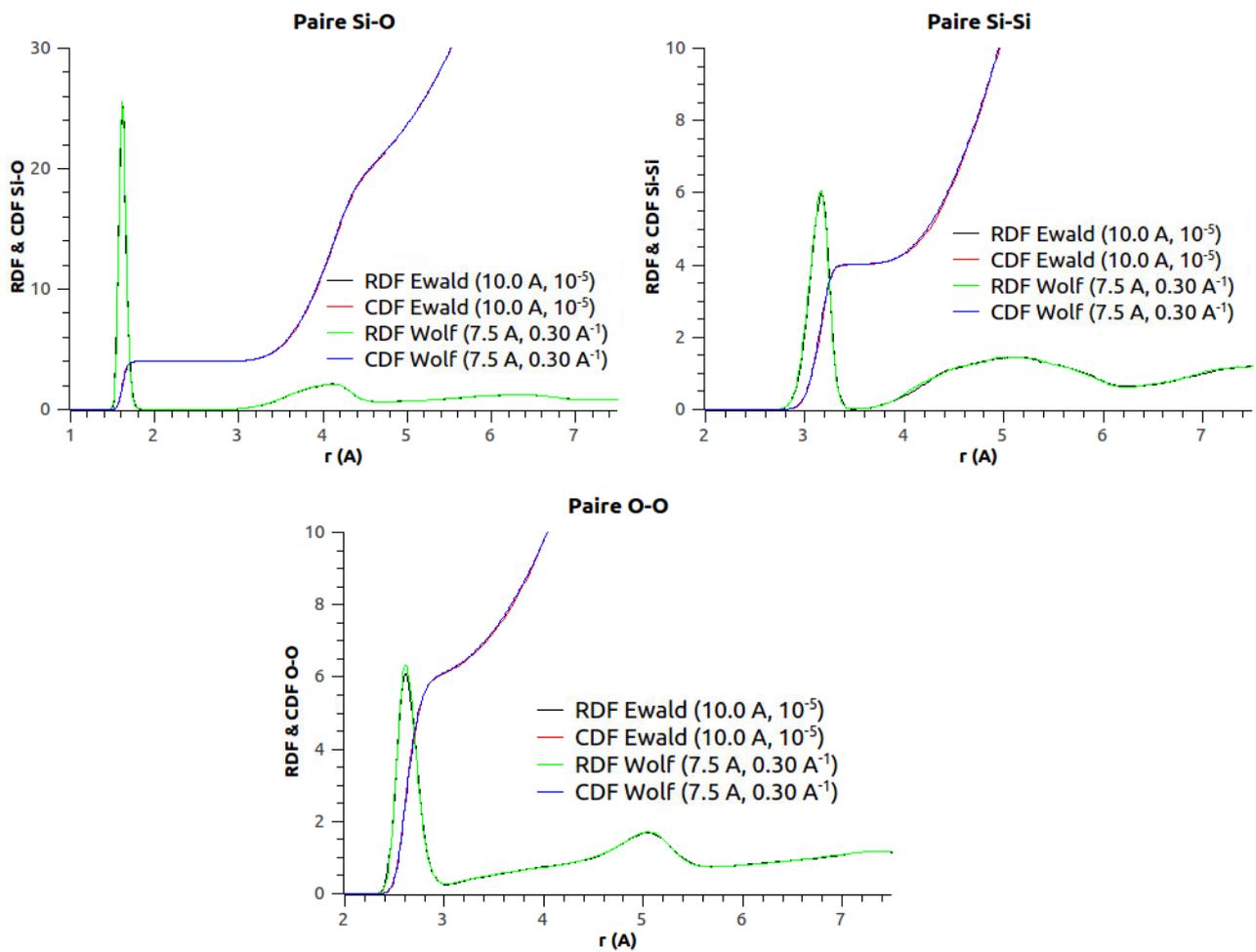


Figure 1.5 : RDF et CDF des paires Si-O, Si-Si et O-O du verre de silice modélisé avec les méthodes d'Ewald et de Wolf

b) Comparaison des structures cristallines et vitreuses

La Figure 1.6 représente les RDF et CDF des paires Si-O, Si-Si et O-O du α -quartz, de la α -cristobalite et du verre de silice. On peut observer des similitudes sur les 1^{ers} pics des RDF, qui caractérisent la 1^{ère} sphère de coordination ou l'ordre à courte échelle. Ainsi, le maximum du pic donne la longueur de la liaison Si-O, qui mesure 1.60 Å dans les phases cristallines, et 1.61 Å dans le verre. Ces valeurs correspondent bien aux données expérimentales, qui sont en moyenne plutôt proches de 1.61 Å dans le α -quartz et la α -cristobalite (déterminée par diffraction de rayons X), et de 1.61-1.62 Å dans le verre de silice (déterminées respectivement par diffraction neutronique³³ ou diffraction de rayons X^{33,34}). Après ce 1^{er} pic de la RDF Si-O, la CDF Si-O possède un plateau à 4.00, quelle que soit la phase modélisée. Cela signifie que l'atome de Silicium est entouré de 4 atomes d'Oxygène dans sa 1^{ère} sphère de voisins, typique de l'arrangement du tétraèdre SiO₄ avec le Silicium au centre et les Oxygène aux 4 sommets.

Le 1^{er} atome de Silicium voisin d'un autre atome de Silicium se trouve à 3.06 Å dans le α -quartz, 3.09 Å pour la α -cristobalite, et 3.16 Å pour le verre. Cette dernière distance dans le verre est plus longue que la valeur expérimentale de 3.08 Å³³. Ceci est certainement dû à un angle Si-O-Si plus ouvert dans le verre modélisé.

Le 1^{er} atome d'Oxygène voisin d'un autre atome d'Oxygène se trouve à 2.60-2.61 Å dans toutes les phases. Expérimentalement, on trouve 2.62-2.63 Å dans le α -quartz et la α -cristobalite, et 2.62-2.65 Å dans le verre (déterminées respectivement par diffraction neutronique³³ ou diffraction de rayons X^{33,34}).

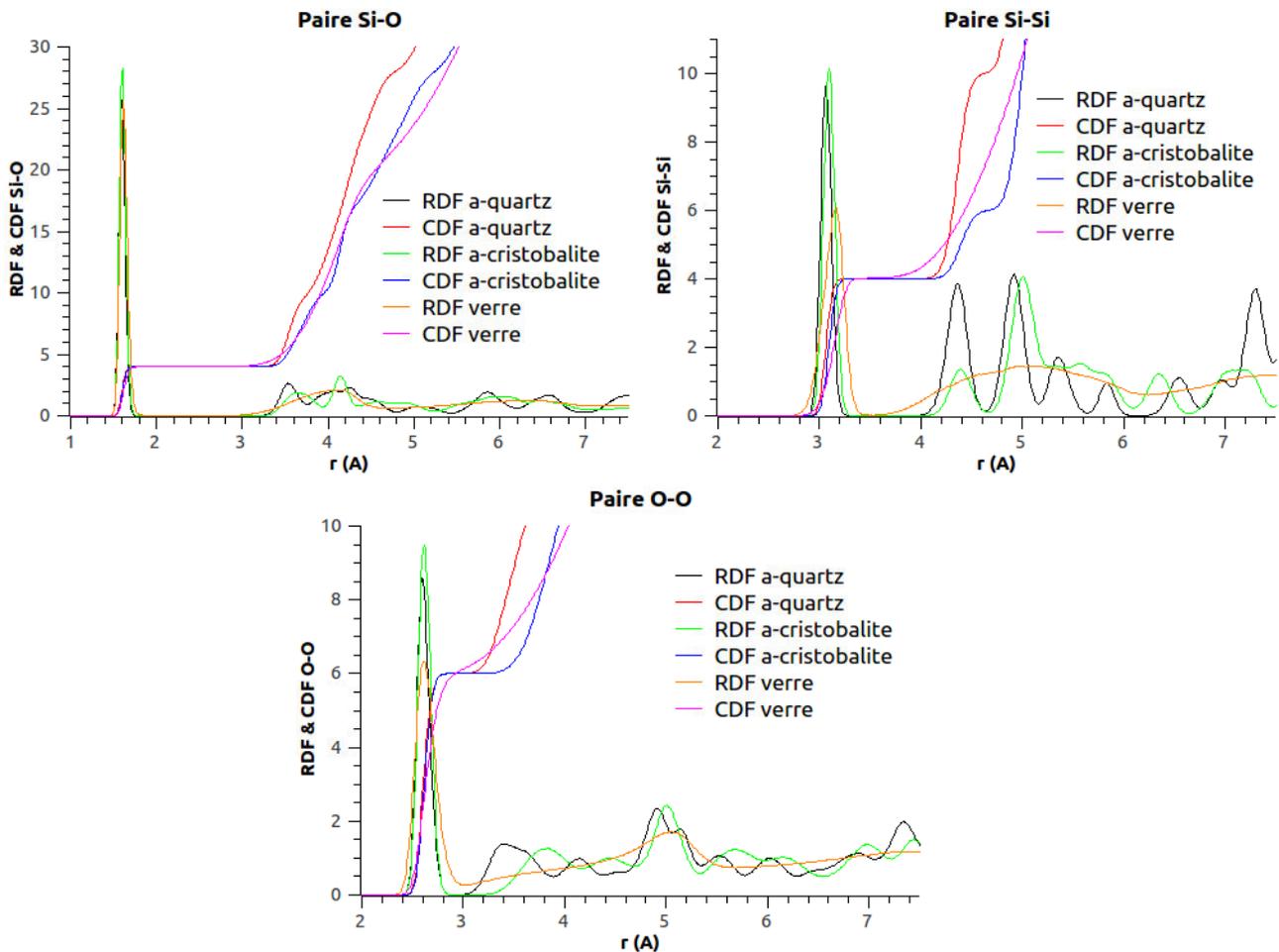


Figure 1.6 : RDF et CDF des paires Si-O, Si-Si et O-O du α -quartz, de la α -cristobalite et du verre de silice

Les courbes de RDF et CDF permettent d'analyser les 2nds voisins et éventuellement au-delà. Sans rentrer dans les détails, il faut surtout remarquer les multiples pics des phases cristallines, alors que ces parties de courbes sont beaucoup plus lisses pour la phase vitreuse. C'est justement un élément qui permet de statuer sur le désordre structural des verres au-delà de la 1^{ère} sphère de coordination.

5.2. Distributions angulaires

La distribution de l'angle θ_{ijk} entre un atome central de type i et deux voisins de la 1^{ère} sphère de coordination, de types j et k (i, j et k peuvent être de même type ou non) peut être calculée pour évaluer la structuration angulaire à courte distance. On compte le nombre de triplets (i, j, k) dont l'angle θ_{ijk} est compris entre θ et $\theta + d\theta$ et on crée l'histogramme correspondant, donnant ainsi la fonction de distribution angulaire (ADF = angular distribution function).

$$ADF_{ijk}(\theta) = \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{m=1}^{N_j} \sum_{n=1}^{N_k} \delta(\theta - \theta_{ijk}) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} k \geq j \text{ et } m \neq l \text{ si } j = i \text{ et } n > m \text{ si } k = j \\ r_{lm} < r_{cut} \text{ de la 1ère sphère de coord. de la paire } ij \\ r_{ln} < r_{cut} \text{ de la 1ère sphère de coord. de la paire } ik \end{cases} \quad (1.40)$$

La Figure 1.7 représente les ADF des liaisons O-Si-O et Si-O-Si dans le α -quartz, la α -cristobalite et le verre de silice. Quelle que soit la phase, les angles O-Si-O sont centrés sur 108-109°, ce qui est proche de l'angle de 109.47° d'un tétraèdre parfait. Cela confirme une fois de plus que la structure basique dans la silice est le tétraèdre SiO₄. L'angle inter-tétraèdre Si-O-Si est centré sur 146° dans le α -quartz, 148° dans la α -cristobalite, et très large autour de 153° dans le verre (de largeur à mi-hauteur de 35°). Expérimentalement, on trouve 144° pour le α -quartz et 147° pour la α -cristobalite. Dans le verre, la valeur n'est pas aussi précisément déterminée. Quelques études rassemblent plusieurs données expérimentales pour en faire une synthèse : on trouve ainsi une distribution asymétrique autour de 147° (avec une largeur à mi-hauteur de 23-30°)³⁵ ou autour de 150° (avec une largeur à mi-hauteur de 21°)³⁶. L'angle Si-O-Si du verre modélisé est donc effectivement un peu plus ouvert que ce que suggèrent les données expérimentales, expliquant ainsi la distance Si-Si du modèle plus longue, comme mentionné dans le paragraphe précédent. Une solution pour affiner ces angles consiste à utiliser des potentiels à trois corps, comme dans le cas du potentiel de Garofalini¹⁴, mais au prix d'un temps de calcul qui peut être très allongé, incompatible avec nos objectifs de taille de système à simuler et de durée pendant laquelle celui-ci évoluera.

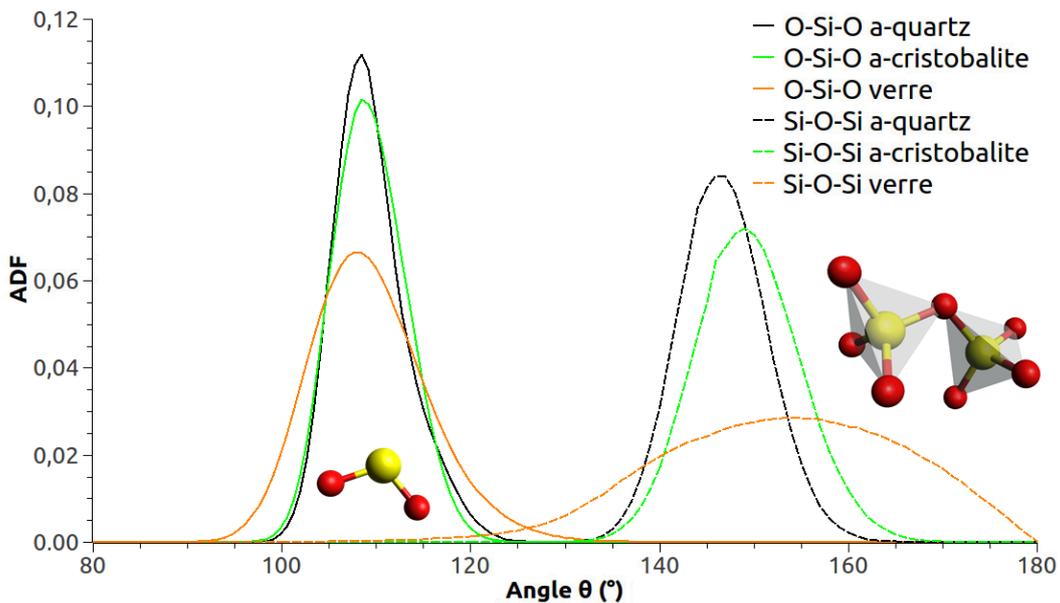


Figure 1.7 : ADF normalisées des liaisons O-Si-O et Si-O-Si dans le α -quartz, la α -cristobalite et le verre de silice (jaune : atome de Silicium ; rouge : atome d'Oxygène)

5.3. Reconstruction de diagrammes de diffraction

A partir des fonctions de distribution radiale partielles, on peut reconstruire les diagrammes de diffraction de rayons X ou de neutrons, qui sont des diffusions élastiques : le vecteur d'onde incident \vec{k}_0 change seulement de direction, d'un angle 2θ . Le vecteur d'onde résultant \vec{k} a donc la même norme et on définit le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, de norme $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (où λ est la longueur d'onde de la radiation incidente). Dans

l'approximation d'une géométrie à symétrie sphérique, le calcul de l'intensité de l'onde diffractée $I(Q)$ fait apparaître un terme d'interférence noté $S(Q)$, appelé aussi « facteur de structure », tel que :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{(\sum_i c_i f_i(Q))^2} \sum_{i,j} c_i f_i(Q) c_j f_j(Q) \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (1.41)$$

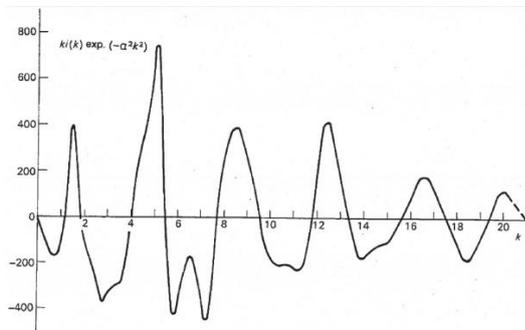
où ρ_0 est la densité atomique moyenne i et j sont les types d'atomes, c_i et c_j leurs fractions molaires, et $f_i(Q)$ et $f_j(Q)$ leurs coefficients de diffusion électronique. Ces coefficients de diffusion sont à remplacer par les coefficients de diffusion neutronique b_i et b_j , indépendants de Q pour la diffraction de neutrons. C'est ce facteur de structure $S(Q)$ qui est mesuré expérimentalement. Plus souvent, on utilise la fonction $Q(S(Q) - 1)$, dont la transformée de Fourier en sinus donne accès à la fonction totale de corrélation de paires $T(r)$, telle que :

$$T(r) = 4\pi\rho r + \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (1.42)$$

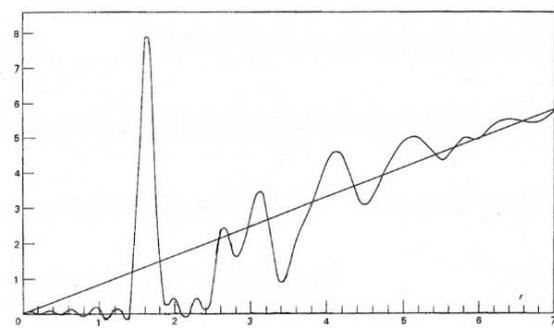
Q_{max} est lié à l'angle maximum d'exploration θ_{max} . En fait, la fonction $Q(S(Q) - 1)$ étant une somme pondérée des transformées de Fourier en sinus inverses des fonctions $4\pi r \rho_0 (g_{ij}(r) - 1)$, la fonction totale de corrélation de paires $T(r)$ peut être reconstruite directement :

$$T(r) = \frac{4\pi r \rho_0}{(\sum_i c_i f_i(Q=0))^2} \sum_{i,j} c_i f_i(Q=0) c_j f_j(Q=0) g_{ij}(r) \quad (1.43)$$

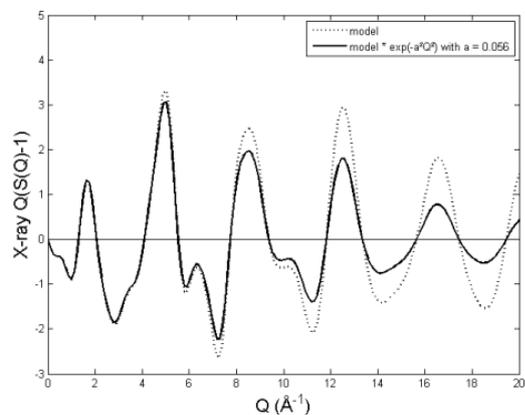
(a) Fonction d'interférence $Q_i(Q)$ expérimentale³⁴



(b) Fonction $T(r)$ expérimentale (Mozzi & Warren³⁴)



(c) Fonction d'interférence $Q(S(Q) - 1)$ modélisée



(d) Fonction $T(r)$ modélisée directement

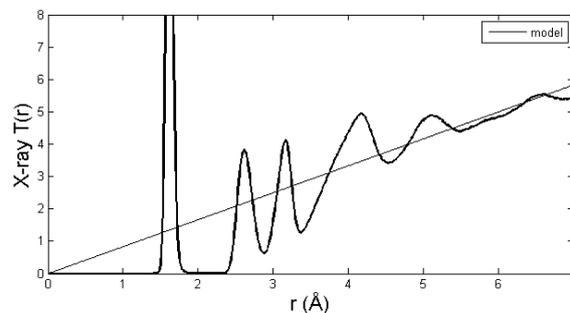


Figure 1.8 : Diffraction de rayons X par un verre de silice SiO_2 de densité 2.20 g/cm^3 . (a) et (b) : fonctions expérimentales (Mozzi & Warren³⁴) ; (c) et (d) : fonctions reconstruites à partir du modèle du verre.

Une des meilleures formulations des facteurs de diffusion $f(s)$ pour la diffraction de rayons X ($s = \sin \theta / \lambda$) est la formulation analytique de Waasmaier et Kirfel³⁷. Elle s'ajuste aux valeurs tabulées obtenues à partir des fonctions d'onde atomiques, pour s compris entre 0.0 et 6.0 Å⁻¹. La forme est la suivante :

$$f(s) = \sum_{i=1}^5 a_i \exp(-b_i s^2) + c \quad (1.44)$$

et un jeu de 11 paramètres est disponible pour chaque atome ou ions du tableau périodique des éléments. En utilisant ces facteurs de diffusion, on compare dans la Figure 1.8 la fonction d'interférence $Q(S(Q) - 1)$ et la fonction totale de corrélation de paires $T(r)$ issues de l'expérience³⁴ avec les fonctions reconstruites à partir du modèle. Les formes respectives et les positions des différents pics (déjà discutées dans le paragraphe sur les corrélations de paires) sont en très bon accord. Cette comparaison est une indication supplémentaire validant le modèle choisi.

5.4. Différenciation des atomes en fonction de leur environnement

5.4.1. Différenciation des atomes d'Oxygène

L'unité structurale de base pour la silice est le tétraèdre SiO₄ (Figure 1.9a). Cependant, on différencie les atomes d'Oxygène selon qu'ils créent un pont (Figure 1.9b) ou non avec un autre tétraèdre voisin : ils sont appelés « pontants » (bridging Oxygen, notés BO ou O_b) ou « non pontants » (non-bridging Oxygen, notés NBO ou O_{nb}). Ainsi, expérimentalement ou par le modèle, le α -quartz et la α -cristobalite n'ont que des Oxygène « pontants » : chaque atome d'Oxygène au sommet d'un tétraèdre est commun avec un autre tétraèdre. Expérimentalement, il n'y a pas d'Oxygène « non pontant »³⁸ dans le verre de silice. Dans notre modèle de verre trempé à 5 K/ps, il y en a 0.53%. Ce défaut est dû à la vitesse de trempe très rapide en Dynamique Moléculaire. Ce pourcentage diminue effectivement avec une trempe plus lente : 0.39% pour une trempe à 1 K/ps, 0.26% à 0.2 K/ps, et 0.19% à 0.04 K/ps.



Figure 1.9 : (a) Unité SiO₄ tétraédrique à la base des structures en silice ; (b) Oxygène « pontant » entre deux unités tétraédriques (*jaune* : atome de Silicium ; *rouge* : atome d'Oxygène).

Les Oxygène « non pontants » n'ont donc pas un grand rôle dans le verre de silice pure. Par contre leur nombre augmente dès qu'on y ajoute un composé modificateur tel que Na, dans l'oxyde de sodium³⁸, ou K, Rb, Al, avec des implications en optique non-linéaire^{39,40}. Une étude expérimentale récente montre que les atomes de sodium peuvent se lier⁴¹ aux Oxygène pontants, formant des liaisons Na-O_b, et confirmant ainsi la notion

d'Oxygène « trivalent » connue en modélisation des verres⁴². Dans le modèle de verre de silice pure, on trouve 0.52% d'Oxygène trivalents. Mais là aussi, c'est un défaut qui diminue quand la vitesse de trempe diminue.

A partir du moment où on ajoute ces modificateurs, certains Oxygène peuvent aussi ne plus faire partie du réseau de tétraèdres et ils ne sont liés à aucun Silicium. Cela a été montré expérimentalement^{43,44} et par simulation^{45,46} et on les qualifie de « libres » (« free »³⁸ ou « non-network »⁴⁷, noté NNO ou O_{nn}).

5.4.2. Différenciation des atomes de Silicium - les « Q_n »

Les atomes de Silicium sont ensuite différenciés suivant ces types d'Oxygène qui les entourent. Un Silicium entouré de n atomes d'Oxygène de type « pontant » est appelé « Q_n ». Ainsi, expérimentalement ou par le modèle, le α -quartz et la α -cristobalite ne contiennent que des Q_4 . Expérimentalement, puisqu'il n'y a pas d'Oxygène non pontant dans le verre de silice, les Silicium sont aussi tous des Q_4 . Dans notre modèle trempé à 5 K/ps, les Q_3 sont des défauts et on en trouve 1.15%. Leur nombre diminue aussi quand la vitesse de trempe devient plus lente : 0.78% à 1 K/ps, 0.55% à 0.2 K/ps et 0.40% à 0.04 K/ps. Il en est de même pour les rares Q_5 , passant de 0.08% à 5K/ps, à 0.02% à 0.04 K/ps. Dans les verres multi-composants, les Q_3 , Q_2 , Q_1 et Q_0 apparaissent suivant la fraction de modificateur ajouté, par exemple Na^{38,48}, Ca⁴⁵, et Mg⁴⁶, en lien avec les Oxygène non pontants que cet ajout engendre. Il est à noter que, expérimentalement, à pression normale, des Q_5 existent dans des verres sans phosphate d'une composition particulière⁴⁹, et dont la concentration augmente avec la vitesse de trempe. Toujours à pression normale, des Q_6 , existant de manière stable dans des phases cristallines phosphosilicatés, se forment dans les verres contenant du phosphate^{50,51,52,53,54}.

5.5. Structure à moyenne distance – Structure en anneaux

Les distributions de paires et angulaires donnent essentiellement la structure à courte distance. Ainsi, l'unité structurale de base dans la silice est le tétraèdre SiO_4 (Figure 1.9a). Cependant, en regardant les Figure 1.1a, Figure 1.1b et Figure 1.2, représentant respectivement les modèles du α -quartz, de la α -cristobalite et du verre, on peut remarquer une structuration à moyenne distance formant des anneaux de tétraèdres. Ces anneaux contiennent un nombre n de tétraèdres reliés par les Oxygène communs de leurs sommets, et sont notés « nMR » (n-membered rings) ou « n-anneaux ». Les Figure 1.10a et Figure 1.10b représentent respectivement un 3MR et un 6MR. Ces anneaux sont interconnectés entre eux par leurs tétraèdres communs (voir Figure 1.10c montrant un 3MR et un 6MR interconnectés) pour former un réseau tridimensionnel appelé « structure en anneaux » (voir Figure 1.10d pour la structure en anneaux d'un verre de silice).

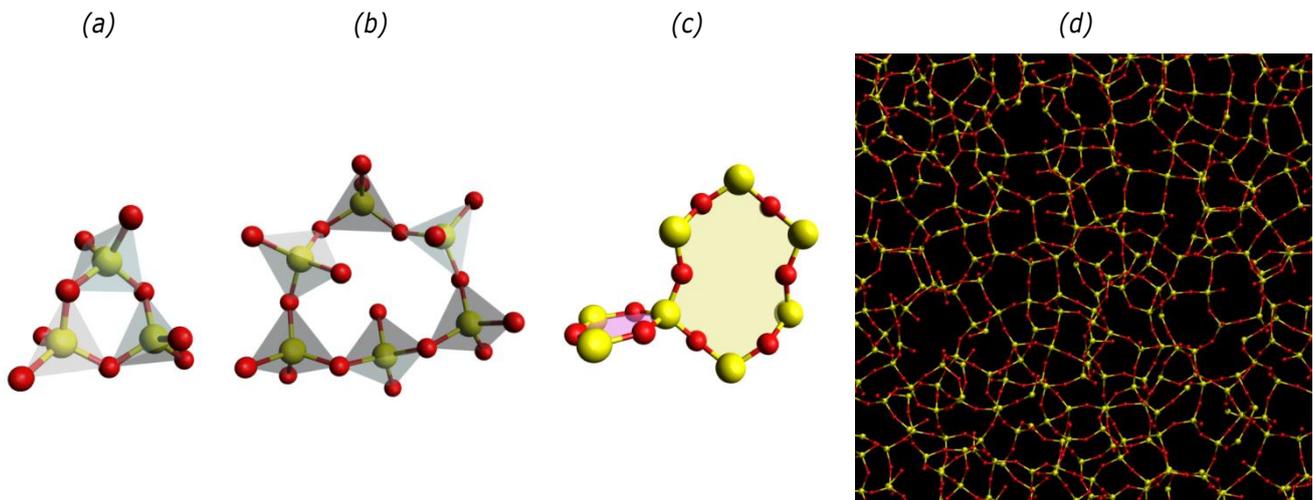


Figure 1.10 : Anneaux de silice contenant n tétraèdres, notés nMR (n -membered rings). (a) Un 3MR ; (b) un 6MR ; (c) un 3MR et un 6MR interconnectés ; (d) une tranche de 9 Å d'épaisseur montrant la structure en anneaux du verre de silice (*jaune* : atome de Silicium ; *rouge* : atome d'Oxygène).

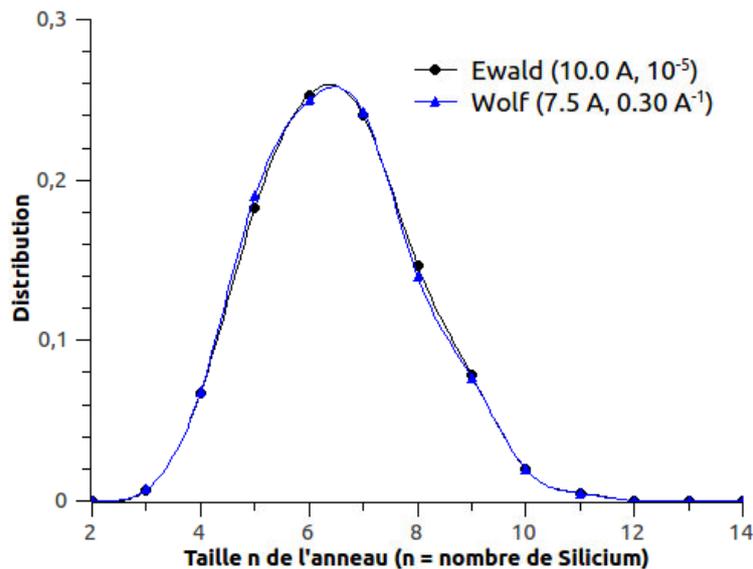


Figure 1.11 : distribution de la taille des anneaux dans le verre de silice

Pour analyser la façon dont sont distribuées les tailles de ces anneaux, on utilise un algorithme dérivé de celui de Yuan et Cormack⁵⁵. Leur algorithme ne prend en compte que les atomes de Silicium et le choix a été fait de l'étendre pour prendre en compte aussi les atomes d'Oxygène, qui font les ponts entre les tétraèdres. On prend ainsi en compte les éventuels défauts comme les Oxygène trivalents. Leur algorithme compte le nombre d'anneaux passant par chaque atome de Silicium. Cette manière de les décompter, finalement basée sur le nombre de liaisons, est adaptée pour la comparaison avec les spectres Raman. Mais, de ce fait, un anneau à n tétraèdres est compté n fois. Le choix a été fait de compter chaque anneaux de manière unique.

Cette statistique porte sur les anneaux dits « primitifs », c'est-à-dire les anneaux qui ne peuvent pas être décomposés en anneaux plus petits. Pour commencer, l'algorithme crée pour chaque atome de Silicium/Oxygène une liste des voisins Oxygène/Silicium de la 1^{ère} sphère de coordination. Pour chaque paire d'atomes « départ-arrivée » (Silicium-Silicium ou Silicium-Oxygène), on crée une carte des chemins les plus

courts qui les relient, contenant le même et plus petit possible nombre d'« étapes » « Si » et « O » (et en tenant compte des conditions aux limites périodiques). On utilise pour cela l'algorithme de Dijkstra. C'est avec cet algorithme qu'un GPS détermine l'itinéraire le plus court ou le plus rapide pour relier deux villes. Cependant, le temps de parcours n'ayant pas d'importance ici (il faut seulement les chemins les plus courts), l'algorithme est simplifié (non pondéré). L'atome « départ » étant une « extrémité » d'un anneau primitif, on détermine ensuite si l'atome « arrivée » peut en être l'« extrémité » opposée : il faut pour cela qu'il existe au moins deux chemins les plus courts, différents et de même distance (donc au moins deux demi-anneaux distincts). Ces demi-anneaux sont appairés et on examine s'il n'existe pas un raccourci ou une « étape » commune à ces deux chemins, auquel cas l'atome « arrivée » n'est pas l'« extrémité » recherchée et ne forme pas avec l'atome « départ » un anneau primitif. Quand toutes les conditions sont réunies, l'anneau construit pas ces deux demi-anneaux est bien primitif.

En prenant une distance Si-Si maximale de 3.5 Å, une dimension de 50 Å est un minimum pour déterminer la statistique des n-anneaux jusqu'à n = 14. C'est bien le cas pour notre boîte cubique modélisant le verre, qui fait 50.9245 Å de côté. La Figure 1.11 représente cette statistique pour une modélisation avec les méthodes d'Ewald et de Wolf. On peut remarquer que les différences sont minimes, confirmant une fois encore l'équivalence des deux méthodes au niveau structural, même à moyenne distance.

Expérimentalement et par modélisation, on trouve six 6MR et quarante 8MR par Silicium dans le α -quartz (ce qui revient à un 6MR distinct pour cinq 8MR distincts), et douze 6MR par Silicium dans la α -cristobalite (soit uniquement des 6MR). Dans le verre modélisé (voir Figure 1.11), on trouve une distribution de taille des nMR pour n allant de typiquement 3 à 11, asymétrique, dont le maximum est pour n = 6. Il n'existe pour le moment aucune détermination expérimentale de cette distribution, mais la technique de Tomographie à Sonde Atomique pourrait être une très bonne piste. La comparaison directe n'est donc pas encore possible mais cet aspect est discuté dans le paragraphe 6.3 p. 35.

6. Modélisation du verre de silice à pression normale – influence de la vitesse de trempe

La modélisation de la formation d'un verre de silice à pression normale, et non plus en imposant le volume final, permet d'étudier les effets de la vitesse de trempe sur sa densité ρ , sur sa température de vitrification T_g , ou bien sur sa statistique d'anneaux. Pour minimiser les incertitudes ($\Delta\rho = 0.001 \text{ g/cm}^3$ à 300 K et 0.01 g/cm^3 à 4000 K, $\Delta T_g < 10 \text{ K}$), une boîte contenant de l'ordre de 200000 atomes est nécessaire. C'est un volume conséquent, mais la méthode de Wolf donne plus aisément accès à de telles dimensions. Cubique, d'environ 150 Å de côté, cette boîte contient précisément 236196 atomes (78732 Silicium et 157464 Oxygène). Le protocole de simulation de la formation du verre est le même que précédemment, à la différence près que l'ensemble n'est plus « NVT », mais « NPT », avec une pression P maintenue en moyenne à 1 bar. Les vitesses de trempe testées, pour descendre de la température initiale de 4000 K à la température ambiante de 300 K, sont précisément de 4.625 K/ps, 0.925 K/ps, 0.185 K/ps et 0.037 K/ps (par simplicité, ces vitesses seront dénotées dans les graphes respectivement par : 5 K/ps, 1 K/ps, 0.2 K/ps et 0.04 K/ps).

Remarque : jusque-là, la partie Morse du potentiel de Pedone était coupée à 5.5 Å. Pour assurer la continuité à 5.5 Å des énergies d'interactions atomiques et des forces qui en dérivent, une atténuation de la partie Morse est réalisée pour r compris entre 5.0 et 5.5 Å avec une fonction $S(r)$ qui passe progressivement de 1 à 0 entre ces deux valeurs de r :

$$S(r) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r < 5.0 \text{ \AA} \\ 1 - \frac{(r - 5.0)^2(3 * 5.5 - 5.0 - 2r)}{(5.5 - 5.0)^3} & \text{pour } 5.0 \text{ \AA} < r < 5.5 \text{ \AA} \\ 0 & \text{pour } r > 5.5 \text{ \AA} \end{cases} \quad (1.45)$$

6.1. Transition vitreuse, température de vitrification T_g et température fictive T_f

L'évolution de l'énergie totale en fonction de la température pendant la trempe est représentée dans la Figure 1.12. On observe que, plus la vitesse de trempe est lente, plus l'énergie finale du verre modélisé est basse. C'est un comportement typique de la vitrification⁵⁶. Sur l'asymptote « liquide », de 4000 K à 3000 K, la température est telle que l'agitation thermique permet les réarrangements structuraux nécessaires pour atteindre l'état d'équilibre correspondant à la température courante. Mais quand cette température diminue encore, l'agitation thermique diminue aussi et les réarrangements structuraux nécessaires pour atteindre cet état d'équilibre sont de plus en plus lents et difficiles. Le système passe progressivement de 3000 K à environ 2000 K vers un état « hors équilibre » : c'est la transition vitreuse. Plus la trempe est lente, plus le système a de temps pour effectuer quelques réarrangements nécessaires et tenter de se rapprocher d'un état d'équilibre, et plus son énergie sera basse. Sur l'asymptote « solide », d'environ 2000 K à 300 K, l'état hors équilibre est figé et on obtient un verre.

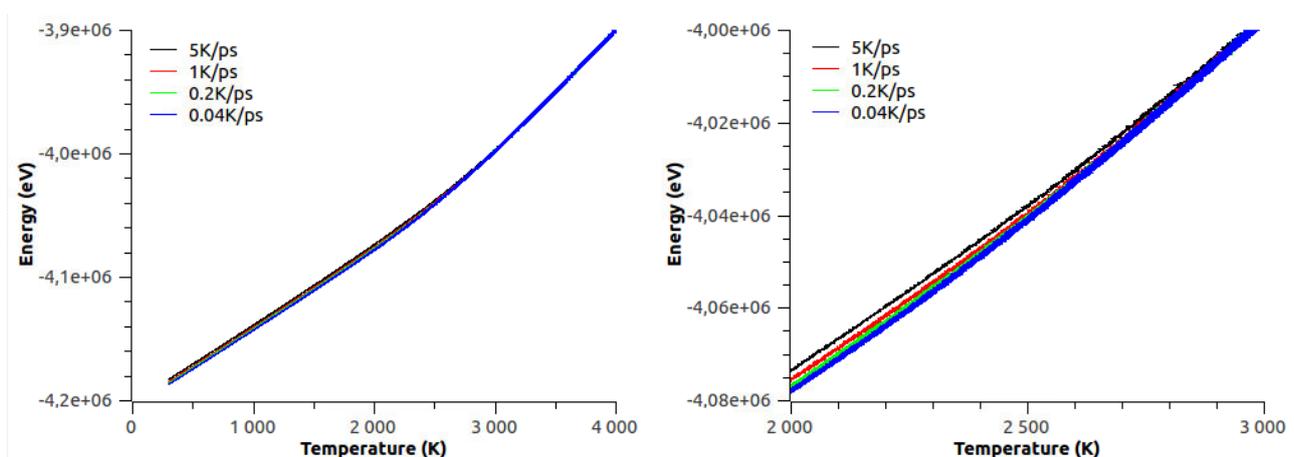


Figure 1.12 : Energie totale en fonction de la température pendant la trempe, à différentes vitesses. *A gauche* : toute la trempe de 4000 à 300 K; *à droite* : zoom sur la zone 3000 K – 2000 K.

Vitesse de trempe (K/ps)	4.625	0.925	0.185	0.037
T_g (K)	2638	2582	2550	2520
ρ (g/cm ³)	2.278	2.274	2.269	2.265

Tableau 1.3 : Influence de la vitesse de trempe sur la température de vitrification T_g et sur la densité finale ρ

La transition vitreuse s'effectue sur un domaine de températures assez large. Par commodité, on définit une température, appelée « température de vitrification T_g » (« g » pour « glass transition »), comme étant l'intersection entre les asymptotes « liquide » et « solide ». L'asymptote « liquide » étant la même quelle que soit la vitesse de trempe et l'asymptote « solide » étant plus basse avec une vitesse de trempe plus lente, il en résulte un point d'intersection plus bas, donc une température de vitrification T_g plus basse. Leurs valeurs en fonction de la vitesse de trempe sont notées dans le Tableau 1.3, et l'évolution correspondante est représentée dans la Figure 1.13.

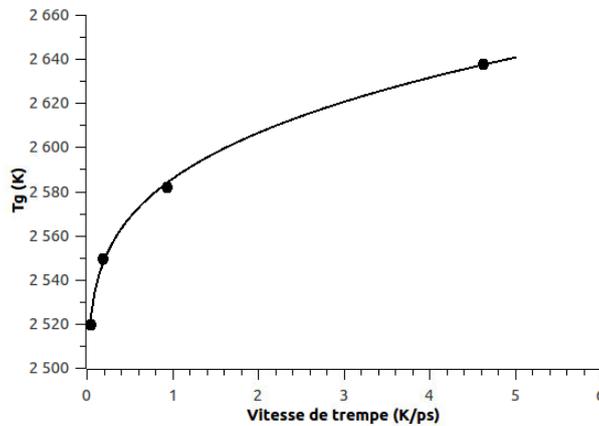


Figure 1.13 : Température de transition vitreuse T_g du modèle de verre de silice en fonction de la vitesse de trempe.

Ce résultat de simulation est aussi reporté par Vollmayr *et al.*³⁰ dans une étude similaire et exhaustive sur les effets de la vitesse de trempe sur des verres de silice modélisés avec le potentiel BKS. En supposant une dépendance suivant une loi de Vogel-Fulcher pour le temps de relaxation τ des phénomènes de réarrangements atomiques :

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.46)$$

où γ est la vitesse de trempe, et A et B des constantes à déterminer, on peut obtenir la forme suivante pour exprimer T_g en fonction de la vitesse de trempe :

$$T_g(\gamma) = T_0 - \frac{B}{\ln(A\gamma)} \quad (1.47)$$

Un ajustement, avec un coefficient de corrélation linéaire R^2 de 0.9985 (proche de 1), aboutit aux valeurs : $A = 2.6 \times 10^{-4}$ ps/K, $B = 1.9 \times 10^3$ K, et $T_0 = 2360$ K. Cette dernière valeur représente, pour le modèle de Pedone, T_g avec une trempe infiniment lente. Elle est clairement surestimée par rapport à la température de transition T_g expérimentale établie à 1446 K⁵⁷ (définie comme la température à laquelle la viscosité est de 10^{12} Pa.s), ou à 1473 K⁵⁸ (déterminée par analyse calorimétrique différentielle à 0.33 K/s). Vollmayr *et al.*³⁰ relèvent une

surestimation plus importante avec le potentiel BKS, et propose de l'expliquer par le fait d'appliquer des vitesses de trempe pour lesquelles la formule ne s'applique plus, ou bien par le modèle qui ne reproduit finalement pas correctement la température de transition vitreuse. Néanmoins, en utilisant aussi le potentiel BKS, Horbach & Kob⁵⁹ parviennent à déterminer la température de transition T_g de ce modèle à partir d'une extrapolation à 1450 K des coefficients de diffusion du Silicium et de l'Oxygène aux valeurs expérimentales de Brébec⁶⁰ et Mikkelsen⁶¹. De manière intéressante, l'écart à l'expérience n'est que de 10%.

Expérimentalement, la structure finale d'un verre est liée à son historique de traitements thermiques, notamment les recuits. Pendant un recuit, le verre est chauffé longtemps à une certaine température (inférieure à sa température de fusion). Cela lui laisse davantage de temps afin d'acquérir une structure correspondant à cette température en relâchant les éventuelles contraintes mécaniques internes. La température de ce traitement thermique et la structure obtenue sont alors liées. Cette température de configuration est un moyen simple et rapide de quantifier la structure du verre obtenu : elle s'appelle la « température fictive »⁶² et correspond à la dernière température à laquelle le verre était à l'équilibre avant que sa structure ne soit figée. Ainsi, un verre trempé rapidement a une température fictive élevée.

6.2. Comportement anormal du verre de silice

L'évolution pendant la trempe de la densité du verre modélisé en fonction de la température est représentée sur la Figure 1.14, pour différentes vitesses de trempe (les courbes en *tirets* servent de guides). La forme de la courbe est un miroir horizontal de celle représentant dans l'étude de Brückner⁵⁶ le volume spécifique en fonction de la température. C'est une courbe expérimentale pour les verres de silice pauvres en eau, et qui présente un minimum de volume pour une température de 1823 K. Cette anomalie n'existe pas pour les liquides surfondus. Concernant la simulation, la partie « liquide » (partie en *tirets* de 4000 K à 2800 K) de la courbe de densité présente un maximum situé vers 2800 K (comparée à 1823 K, il y a là aussi une surestimation), puis diminue pour des températures inférieures à 2800 K. Plus le verre est trempé lentement, plus sa densité a le temps de descendre sur cette partie de courbe (en *tirets* de 2800 K à 2000 K). Il en résulte une densité plus faible à la fin de cette transition et cette différence se conserve dans le verre obtenu à température ambiante.

Pour faire le lien avec la « température fictive », définie dans le paragraphe précédent, plus un verre de silice a une température fictive basse, plus sa densité est faible. Cette tendance est bien vérifiée expérimentalement par Shelby⁶³, et les valeurs qu'il a mesurées pour des verres à température ambiante sont représentées dans la Figure 1.15, conjointement avec les densités des modèles à 300 K. Même si ces tendances sont identiques, les données expérimentales ne s'alignent visiblement pas avec les données du modèle. Ce décalage est peut-être dû aux vitesses de trempe très élevées en Dynamique Moléculaire.

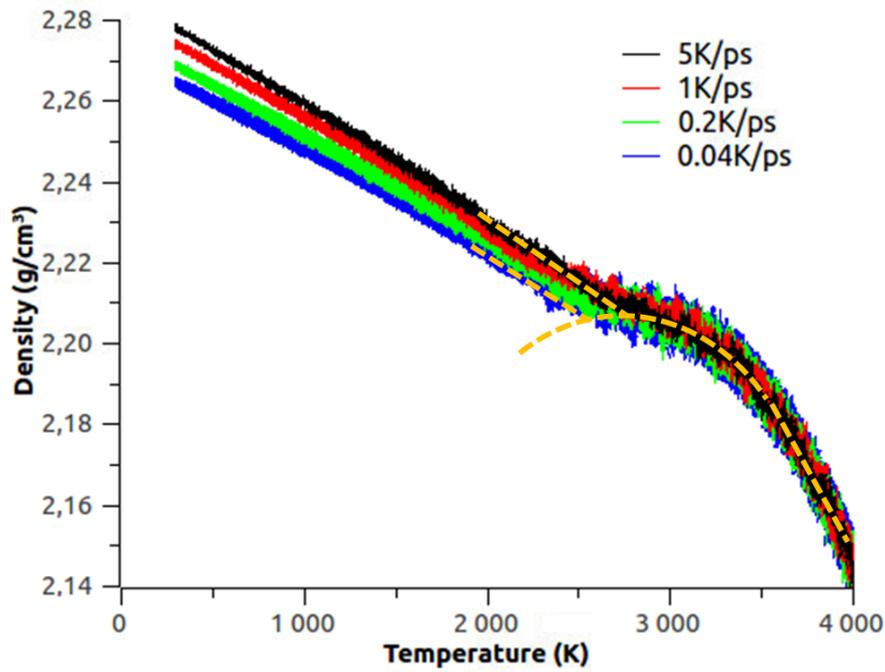


Figure 1.14 : Evolution pendant la trempe de la densité du verre modélisé en fonction de la température, pour différentes vitesses de trempe. Les courbes en tirets servent de guides.

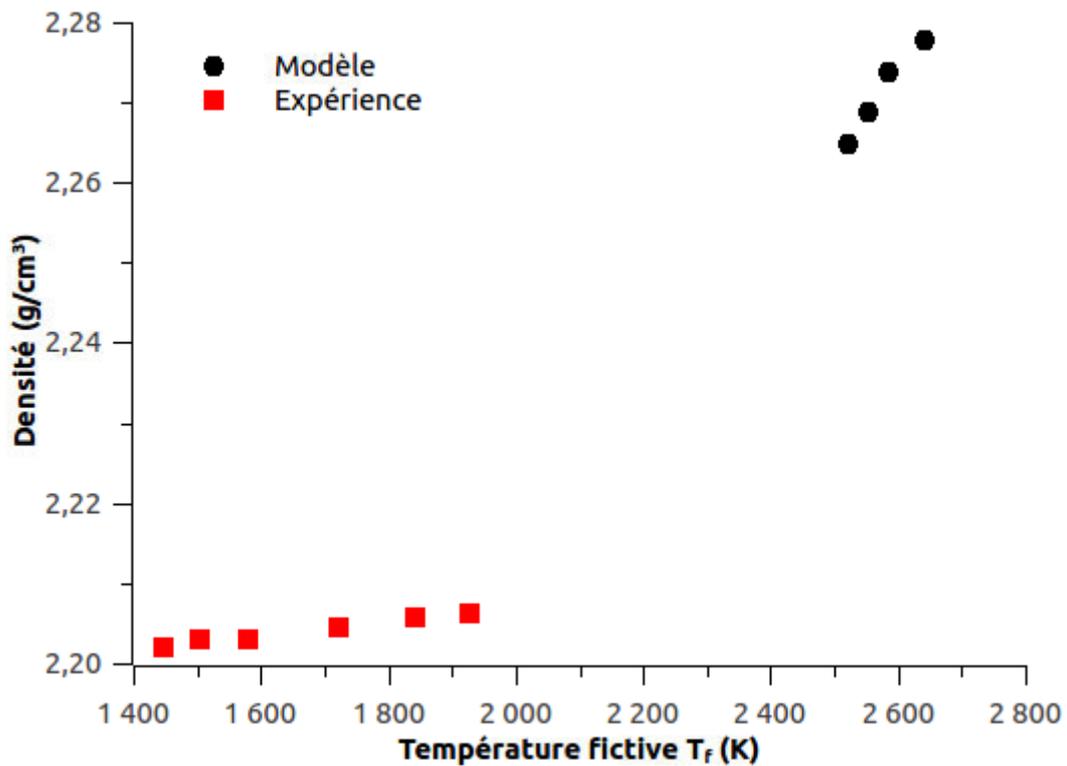


Figure 1.15 : Densité du verre de silice à température ambiante en fonction de sa température fictive. Ronds noirs : modèle; carrés rouges : valeurs expérimentales de Shelby⁶³

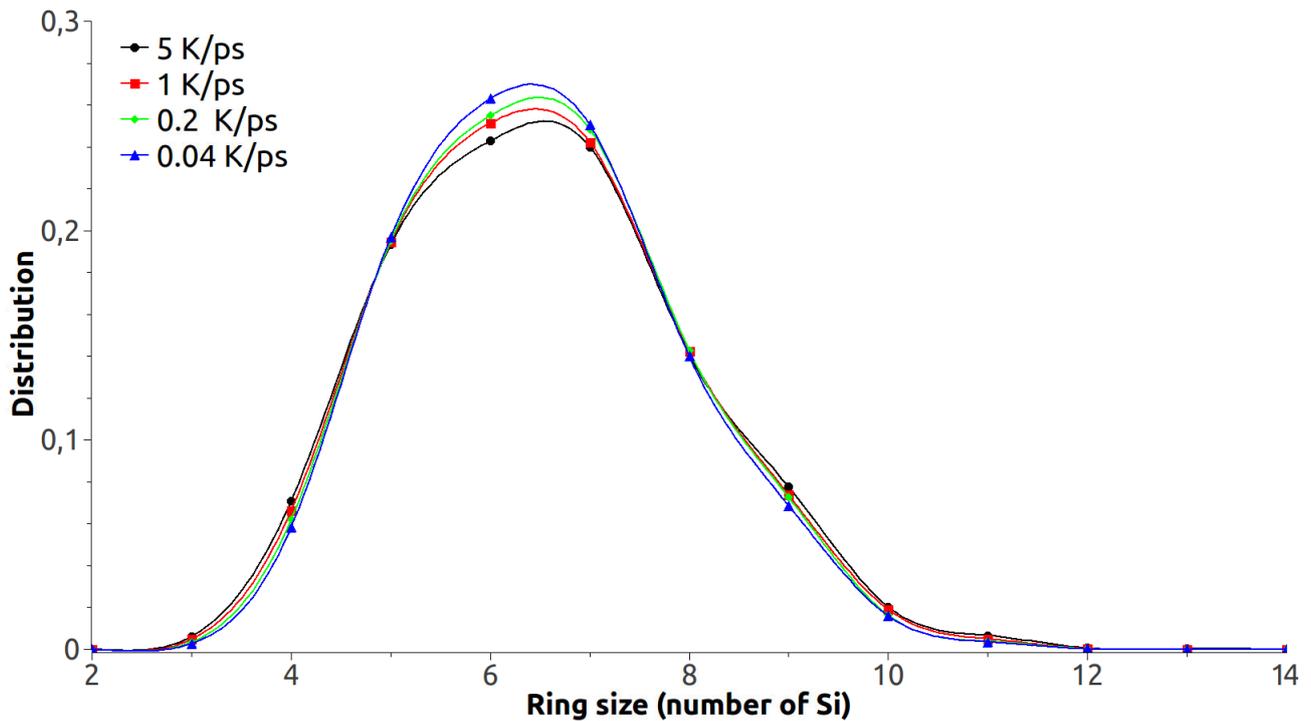


Figure 1.16 : Statistique d’anneaux dans les modèles de verres de silice trempés à différentes vitesses

6.3. Evolution de la statistique des anneaux de silice

La distribution de la taille des anneaux dans les verres de silice trempés à différentes vitesses est représentée sur la Figure 1.16. On peut remarquer que plus la trempe est lente, plus il y a de 6MR (anneaux formés de 6 atomes de Silicium) et, dans une moindre mesure, de 7MR, et moins il y a de petits anneaux comme les 3MR et 4MR, et de grands anneaux comme les 9MR, 10MR et 11MR. Actuellement, il n’y a aucune détermination expérimentale de cette distribution dans les verres en 3D. Cependant, il existe des réalisations expérimentales^{64,65} faites par microscopie à effet tunnel pour les verres de silice en 2D, d’une épaisseur correspondant à deux unités tétraédriques, déposés sur un substrat en graphène. La structure en anneaux y est particulièrement flagrante et la distribution des tailles va des 4MR au 9MR. Elle est asymétrique et centrée sur les 6MR, comme dans nos modèles. Heyde *et al.*⁶⁵ proposent une forme analytique $F(n)$ « log-normale » pour cette distribution, mais sans donner les paramètres. Un ajustement de cette forme « log-normale » est effectué ci-dessous sur leur distribution cumulée. Le résultat est présenté dans la Figure 1.17, avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.9989, très proche de 1. La forme et les paramètres ajustés sont (avec, théoriquement, $A = 1/2$ pour cette fonction) :

$$F_{2D}(n) = A \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln \frac{n}{n_c}}{w\sqrt{2}} \right) \right) \quad \text{avec: } \begin{cases} A = 0.502 \\ w = 0.163 \\ n_c = 5.40 \end{cases} \quad (1.48)$$

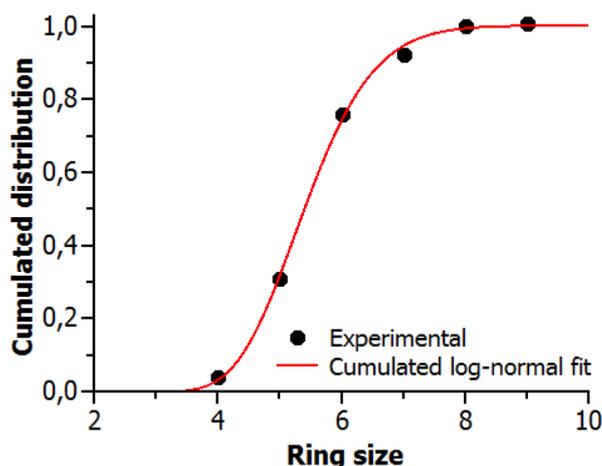


Figure 1.17 : Distribution cumulée expérimentale des tailles d’anneaux dans un verre de silice en 2D. La courbe rouge est l’ajustement avec une distribution « log-normale » cumulée.

Il n’y a pas d’anneaux à 3 Silicium dans la distribution expérimentale des verres de silice en 2D. La raison la plus vraisemblable est liée à la géométrie des liaisons que peut former l’atome de Silicium. Du fait de sa forme tétraédrique, le Silicium commun à un 3MR et un autre anneau (un 6MR par exemple, comme dans la Figure 1.10c) impose que l’autre anneau soit relié perpendiculairement. Comme il s’agit ici d’un verre de silice en 2D, il ne peut pas s’y former de 3MR. Cependant, en supposant cette distribution expérimentale valable pour les verres en 3D, cet ajustement sur une distribution expérimentale permet d’estimer que les 3MR représentent 0.12% du nombre total d’anneaux dans un verre en 3D. Dans le modèle de verre trempé à 5 K/ps, cette proportion est de 0.62%, et descend à 0.28% dans le verre trempé à 0.04 K/ps. La valeur extrapolée du verre réel en 2D et les valeurs issues du modèle de verre en 3D sont, de manière assez intéressante, du même ordre de grandeur. C’est là encore un élément supplémentaire en faveur du modèle choisi.

7. Conclusion

Le modèle du verre de silice utilisant le potentiel d’interaction de Pedone en conjonction avec la méthode de Wolf est un modèle qui se montre performant en termes de ressources numériques, permettant de simuler le comportement de plus de 200000 atomes sur plus de 100 nanosecondes. Plus important, il est pertinent quand il est comparé aux diverses données expérimentales présentées dans ce chapitre. Le monomère tétraédrique SiO_4 est ainsi très bien reproduit. Ces unités structurales de base polymérisent en s’associant par les sommets pour former un réseau tridimensionnel d’anneaux, caractérisant une organisation à moyenne échelle. Les anneaux formés de six tétraèdres sont les plus nombreux. Certains aspects dynamiques sont aussi correctement simulés, notamment le phénomène de vitrification à l’origine de ce matériau amorphe, et la dépendance de certaines propriétés avec la vitesse de trempe. Ainsi, plus un verre de silice est trempé lentement, plus sa densité est faible et plus sa température de transition vitreuse est basse. Néanmoins, les vitesses de trempe accessibles en Dynamique Moléculaire sont encore plusieurs ordres de grandeur supérieures

à celles réalisées en laboratoire et ne permettent pas encore d'atteindre les valeurs expérimentales de densité et de température de transition vitreuse du verre de silice.

Chapitre 2 – Simulation du phénomène de séparation de phase dans les verres binaires $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$

La séparation de phase dans les verres silicatés est un phénomène très répandu. Hudon & Baker ont compilé un grand nombre de données expérimentales¹¹ concernant ce phénomène pour de nombreux verres binaires. Des simulations de Dynamique Moléculaire nous donnent un aperçu des conditions^{66,67} menant à cette séparation de phase, mais elles sont souvent limitées à un mélange AB qui se sépare en phases pures de A et de B. Même dans le cas des verres à base de silice, ces simulations montrent la tendance des entités ajoutées à se séparer de la silice et à former des clusters (voir les références 45, 46, 68, 69, 70, respectivement pour Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Er^{3+} et Eu^{3+} , et une étude comparative⁷¹ de Li^+ , Na^+ et K^+). Ce phénomène de ségrégation est en accord avec le modèle de « réseau aléatoire modifié » (Modified Random Network model – MRN) proposé par Greaves⁷², où les ions ajoutés forment des canaux qu'il met en évidence expérimentalement, et qui modifient le réseau aléatoire formés par les tétraèdres SiO_4 (voir la structure en anneaux du verre de silice dans le chapitre précédent). Ces canaux expliquent par exemple la diffusion plus facile des ions Na^+ dans le verre binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. L'existence d'atome d'Oxygène reliant directement deux ions modificateurs et formant des ponts $\text{Ca}-\text{O}-\text{Ca}$ et $\text{Mg}-\text{O}-\text{Mg}$ a été montrée expérimentalement^{43,44}, et a été confirmée par les simulations^{45,46} de Dynamique Moléculaire, respectivement dans les verres binaires $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ et $\text{MgO}-\text{SiO}_2$.

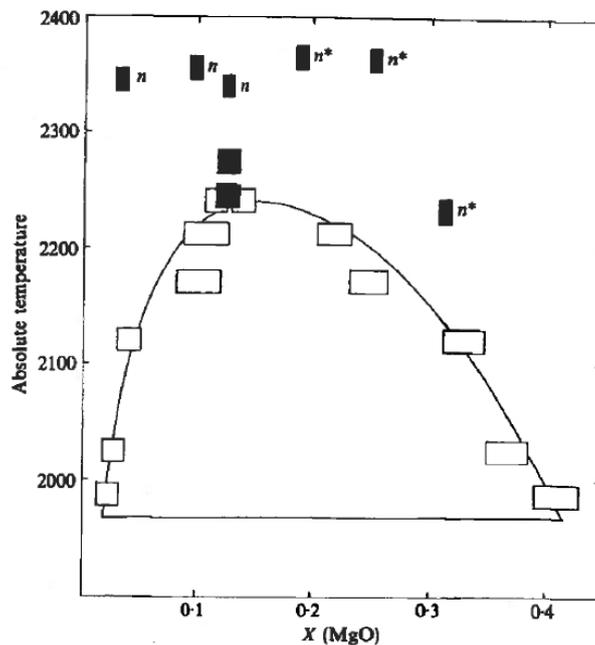


Figure 2. Temperature/composition diagram with experimental data and calculated binodal curve for the $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ system
 □ □ coexisting liquids
 ■ homogeneous liquid; the shaded rectangles marked with n refer to quenched samples which were used to determine the refractive index curve

Figure 2.18 : Partie du diagramme de phase portant sur le domaine stable de non-miscibilité du système binaire $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (figure issue de l'étude expérimentale de Hageman & Oonk⁷³).

Cependant, à une plus grande échelle, l'étude d'un diagramme de phase⁷³ comme celui du système MgO-SiO₂ (voir Figure 2.18) montre que les phases qui démixent ne sont pas aussi simples que des phases de MgO pur séparées des phases de SiO₂ pur. Au contraire, ce diagramme de phase prédit en dessous d'une certaine température la coexistence de deux phases liquides constituées toutes les deux de proportions différentes de MgO et SiO₂ : l'une riche en Mg et pauvre en Si, et l'autre pauvre en Mg et riche en Si. La trempe de ce système peut mener à une décomposition spinodale, avec des canaux entremêlés de ces deux phases, ou bien à la formation de zones disjointes de l'une des phases dans une matrice formée par l'autre phase. Ce phénomène de séparation de phase est utilisé par Blanc *et al.*⁸ pour former des nanoparticules (NP), créées *in situ* dans un matériau vitreux constitué, entre autres, d'oxyde de magnésium et de silice. Ces nanoparticules ont été analysées par spectrométrie de masse (Secondary Ion Mass Spectroscopy - SIMS) et correspondent à des phases riches en Mg et pauvres en Si. Cette tendance de composition des NP est confirmée par une étude plus récente, et surtout plus précise, utilisant la tomographie à sonde atomique⁹ (Atom Probe Tomography - APT).

Jusqu'à-là, aucune simulation de Dynamique Moléculaire n'a été capable de reproduire dans les verres binaires $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ la formation de telles nanoparticules, basée sur le phénomène de séparation de phase se produisant pour $x < 0.4$, qui représente le domaine stable de non-miscibilité. Aucune étude liée à la Dynamique Moléculaire ne reporte la formation de nanoparticules complexes de la taille obtenue durant ce travail de thèse (à savoir, quelques nanomètres). La raison la plus probable est que tous les potentiels utilisés dans ces simulations sont des potentiels à charge fixe, comme celui présenté dans le chapitre précédent. Ce type de potentiel semble être inefficace pour simuler pertinemment la séparation de phases complexes. La séparation de phase met en jeu des phénomènes de liaisons plus ou moins covalentes entre les cations et leurs Oxygène, polarisant plus ou moins les nuages électroniques de ces Oxygène et écrantant plus ou moins les cations qu'ils entourent¹¹. Il est donc nécessaire que le potentiel utilisé prennent en compte la covalence (ou la ionicité) variable des différentes liaisons métal-Oxygène ainsi que l'environnement électrostatique de chaque ion en fonction de son voisinage. Un modèle à charge variable semble alors plus approprié. Un tel potentiel, tel que le ReaxFF⁷⁴ ou le COMB⁷⁵, est construit sur un algorithme autonome d'équilibrage des charges électrostatiques et sur le concept d'ordre de liaison. Il convient pour simuler des systèmes multi-composants ayant des fonctionnalités multiples, comme une interface ions/atomes entre un oxyde métallique et un métal, mais l'inconvénient de cette complexité est un coût accru en ressources de calcul. Les matériaux vitreux étudiés dans le cadre de cette thèse sont uniquement constitués d'ions et n'ont pas d'interface métal/oxyde. Ainsi, dans ce contexte, un modèle plus simple peut-être développé et c'est ce qui est proposé. Ce modèle doit :

- Prendre en compte les différents degrés de ionicité des liaisons métal-Oxygène ;
- Etre transférable, c'est-à-dire que le même jeu de paramètres conviendra, quelle que soit la proportion des deux oxydes (comme par exemple dans celui utilisé par Kieu *et al.*⁷⁶ pour les verres sodoborosilicatés) ;
- S'adapter dynamiquement et localement (comme celui utilisé par Huang *et al.*⁷⁷ pour étudier les anomalies des verres de borate) ;
- Etre le plus simple possible pour permettre de simuler l'évolution de systèmes volumineux sur des temps longs ;
- Etre transposable à n'importe quel système multi-composant à base de silice.

1. Développement du potentiel adaptatif

Dans le modèle pour matériaux ioniques développé ci-après, les charges partielles des cations sont supposées fixes. La transférabilité est assurée par l'adaptation de la charge partielle de chaque atome d'Oxygène en réaction à son environnement cationique.

1.1. Prise en compte du caractère plus ionique de la liaison Mg-O

1.1.1. Détermination de la charge portée par le magnésium

En suivant l'approximation qui consiste à considérer les charges de cations fixes, définir la charge partielle de l'ion Mg^{2+} comme la moitié de celle de l'ion Si^{4+} n'est pas cohérent avec le fait que la liaison Mg-O est plus ionique que la liaison Si-O. En effet, en se basant sur une étude³² *ab initio* (issue de calculs quantiques) comparative entre MgO et SiO_2 , le paramétrage d'un champ de force polarisable établit la charge des Mg à +1.23e et celle des Si à +1.86e. Le rapport de ces deux valeurs n'est clairement pas égal à la moitié. D'autres études^{78,79} *ab initio* de l'oxyde de Magnésium indiquent que la liaison Mg-O possède un caractère ionique plus marqué que la liaison Si-O dans les verres binaires à base de silice.

	Mg	Si	O
	1.3414	2.3924	-1.1584
	1.3094	2.4076	-1.1677
Charge partielle			-1.2416
			-1.2612
			-1.3078
			-1.3139
Charge moyenne	1.3254	2.4000	-1.2418
Ecart maximum des charges partielles par rapport à la charge moyenne	1.2%	0.3%	6.7%

Tableau 2.4 : Charge partielle de chaque ion contenu dans une maille élémentaire d'un cristal d'enstatite $MgSiO_3$

En gardant une charge partielle de +2.4e pour l'ion Silicium comme dans le potentiel présenté dans le chapitre 1, celle pour l'ion Magnésium n'est donc *a priori* pas égale à +1.2e. Pour estimer sa nouvelle charge, la méthode d'égalisation de l'électronégativité de Rappe & Goddard⁸⁰ (« Charge Equilibration » - QEq) est utilisée comme implémentée dans le logiciel GULP (General Utility Lattice Program)^{81,82}, avec la contrainte pour la charge moyenne des ions Silicium d'être égale à +2.4e (ceci afin de pouvoir continuer à utiliser les paramètres du potentiel présenté au chapitre 1 pour la silice). Appliquée aux ions constituant la maille élémentaire d'un cristal d'enstatite^c $MgSiO_3$, la méthode QEq donne les charges partielles individuelles reportées dans le Tableau 2.4. Les deux sites Mg et les deux sites Si montrent une très petite déviation de leurs charges par rapport à

^c http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?ENSTATITE+1351

leurs moyennes respectives, soit au maximum $\pm 1.2\%$ autour de $+1.3254e$ pour Mg et $\pm 0.3\%$ autour de $+2.4000e$ pour Si. En comparaison, la distribution de charges des six sites de l'Oxygène est plus large, avec au maximum $\pm 6.7\%$ autour de $-1.2418e$. En conséquence, le fait de considérer les charges des cations comme fixes est une bonne approximation. Pour ce modèle, la charge du Silicium est gardée à $+2.4e$, et celle du Magnésium est arrondie à $+1.33e$.

1.1.2. Paramétrage de l'interaction Mg-O

Garder la charge partielle du Silicium égale à $+2.4e$ permet de continuer à utiliser le potentiel de Pedone présenté au chapitre 1, pour les matériaux à base de silice. La même forme de potentiel (Eq. 1.31) est alors utilisée pour les interactions avec le Magnésium. De nouveaux paramètres pour l'interaction Mg-O sont déterminés en utilisant la méthode décrite par Pedone *et al.*¹⁷. Cette méthode d'ajustement consiste, à l'aide du logiciel GULP, à trouver les paramètres qui minimisent l'énergie libre de la structure cristalline de l'oxyde de Magnésium MgO, aussi appelé périclase^d, sous contrainte de reproduire fidèlement certaines propriétés choisies de ce cristal, à savoir : sa structure du type « rock-salt » avec une maille cubique de paramètre 4.217 \AA , les constantes élastiques $C_{11} = 294 \text{ GPa}$ et $C_{12} = 93 \text{ GPa}$. Quel que soit l'oxyde modélisé, une approximation courante consiste à utiliser pour l'interaction O-O les paramètres de Morse établis pour la silice. On utilise aussi la nouvelle charge $q_{\text{Mg}} = +1.33e$ déterminée dans le paragraphe précédent, imposant le choix physique $q_{\text{O}} = -1.33e$ pour respecter l'électroneutralité de la matière. Les nouveaux paramètres de l'interaction Mg-O sont reportés dans le Tableau 2.5 et reproduisent parfaitement les propriétés élastiques et structurales de la périclase.

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (\AA^{-1})	r_0 (\AA)	C_{ij} ($\text{eV} \cdot \text{\AA}^{12}$)
$\text{Si}^{2.4}\text{-Si}^{2.4}$	-	-	-	-
$\text{Si}^{2.4}\text{-O}^{-1.2}$	<i>0.340554</i>	<i>2.006700</i>	<i>2.100000</i>	<i>1.0</i>
$\text{Mg}^{1.33}\text{-Mg}^{1.33}$	-	-	-	-
$\text{Mg}^{1.33}\text{-Si}^{2.4}$	-	-	-	-
$\text{Mg}^{1.33}\text{-O}^{-1.33}$	0.209290	1.376871	2.733041	1.0
$\text{O}^q\text{-O}^{q'}$	<i>0.042395</i>	<i>1.379316</i>	<i>3.618701</i>	<i>22.0</i>

Tableau 2.5 : Paramètres d'interactions atomiques (en **gras** : nouveaux paramètres pour l'interaction Mg-O ; en *italique* : paramètres de Pedone *et al.*¹⁷). Charges q et q' : la charge partielle de chaque atome d'Oxygène dépend de son propre environnement cationique.

1.2. Transférabilité globale et locale – Adaptation réactive des charges des atomes d'Oxygène

Pour respecter l'électroneutralité du système binaire $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$, la charge négative des atomes d'Oxygène doit s'adapter pour compenser la charge positive des cations constituant ce mélange. On obtient donc une

^d http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?PERICLASE+3533

valeur qui dépend de la fraction molaire x de MgO , et le modèle n'est alors pas encore transférable quand les proportions des deux oxydes changent. Pour assurer la transférabilité et explorer l'intégralité du diagramme de phase avec un jeu unique de paramètres (Tableau 2.5), une méthode est développée pour permettre à chaque atome d'Oxygène d'adapter sa charge dynamiquement, en réaction à son propre environnement cationique. La charge de chaque atome d'Oxygène est égale à l'opposé de la somme pondérée des charges des cations qui l'entourent. Comme cela est illustré dans la Figure 2.19, les charges des cations à l'intérieur d'une sphère de rayon r_{cut} centrée sur un atome d'Oxygène sont multipliées par une fonction de pondération $f(r)$, décroissante avec r , où r est la distance séparant un cation de cet Oxygène central. Les atomes d'Oxygène à l'intérieur de cette même sphère sont comptés et pondérés avec la même fonction $f(r)$, où r est maintenant la distance séparant un Oxygène de l'Oxygène central. La charge de cet Oxygène central est alors égale à l'opposé du rapport de la somme pondérée des charges des cations sur la somme pondérée des atomes d'Oxygène comptés dans cette sphère, suivant l'équation (2.1). Différentes formes pour la fonction de pondération ont été testées. Une fonction « porte » ($f(r) = 1$ pour r compris entre 0 et r_{cut} et zéro ailleurs) est trop radicale : le choix de r_{cut} , notamment dans les cristaux ioniques, donne des résultats trop aléatoires (ce qui n'est pas sans rappeler le problème non trivial vu p. 14 sur la sommation des contributions électrostatiques). Une fonction linéaire ne donne pas assez de poids aux 1^{ers} voisins et trop aux voisins plus éloignés. Il faut donc un compromis entre ces deux tendances en recourant à une fonction polynômiale de degré supérieur, qui reste simple au niveau calculatoire. La fonction de pondération a alors la forme empirique proposée dans l'équation (2.2). C'est un polynôme de degré 3 dont la forme est proche de celle d'une fonction en *cosinus*.

$$q_{oxygen} = - \sum_{\substack{\text{cations} \\ r < r_{cut}}} f(r) \cdot q_{cation} / \sum_{\substack{\text{Oxygen atoms} \\ r < r_{cut}}} f(r) \quad (2.1)$$

$$f(r) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left(\frac{\pi r}{r_{cut}} \right) \right\} \approx 2 \left(\frac{r}{r_{cut}} \right)^3 - 3 \left(\frac{r}{r_{cut}} \right)^2 + 1 \quad (2.2)$$

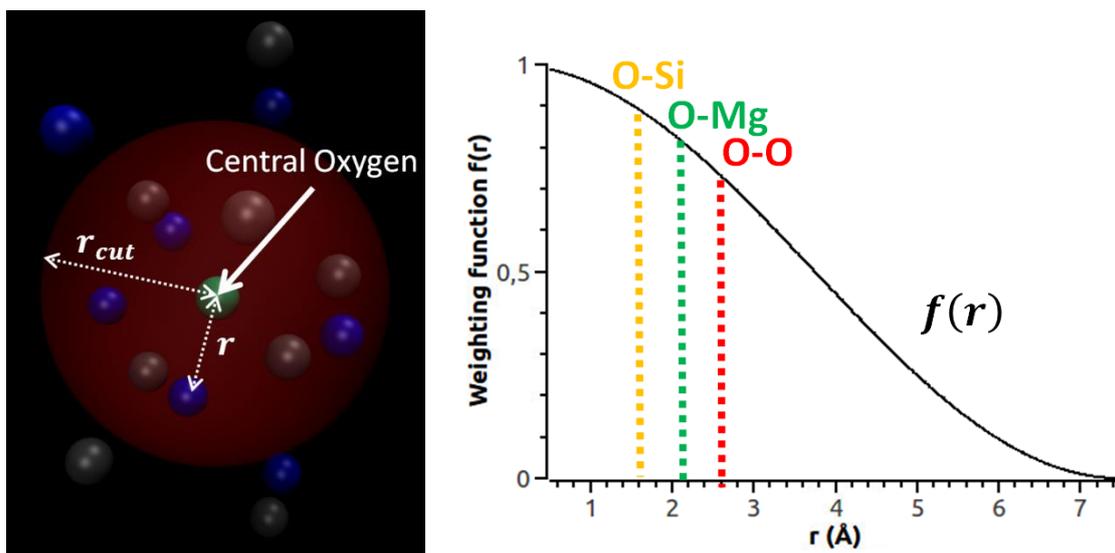


Figure 2.19 : Illustrations de la fonction de pondération $f(r)$

Cependant, on constate sur la Figure 2.20, représentant l'évolution de la charge moyenne des Oxygène en fonction de la température pendant la trempe NPT d'un verre de silice, que l'électroneutralité n'est pas rigoureusement respectée, alors qu'on attend normalement $q_{Ox} = -1.2e$ avec ce modèle. Pour éviter cela, ainsi qu'un éventuel biais statistique, la distribution de ces charges sera systématiquement recentrée de manière à ce que la moyenne soit égale à la charge imposée par l'électroneutralité.

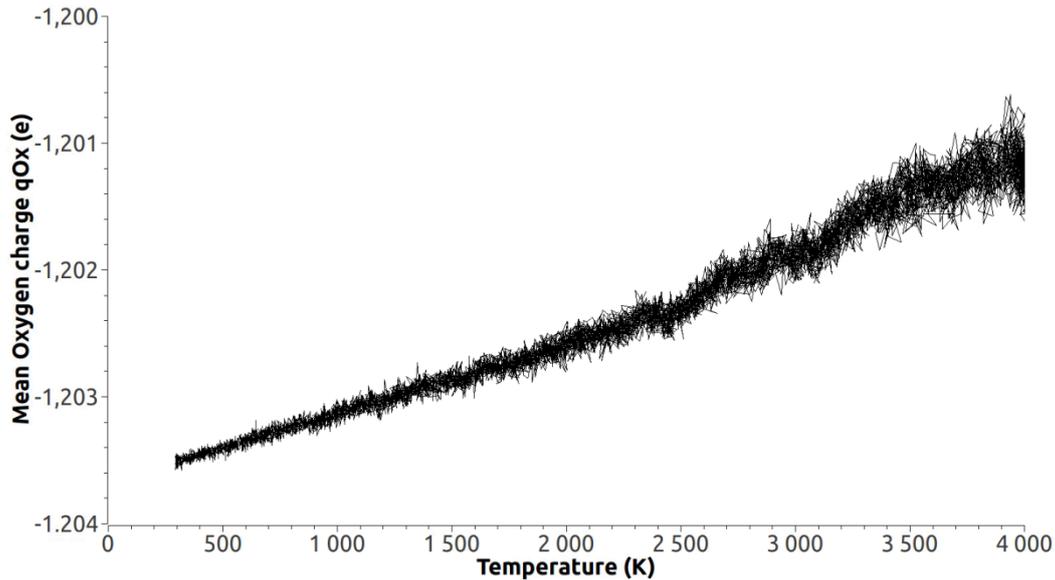


Figure 2.20 : Evolution de la charge moyenne des Oxygène pendant la trempe NPT d'un verre de silice (rayon de coupure r_{cut} de $f(r)$ réglé à 7.5 Å – électroneutralité non forcée).

Le rayon de coupure r_{cut} de la fonction de pondération $f(r)$ est fixé empiriquement à 7.5 Å. Cette valeur est choisie de manière à ce que, en comparaison avec le potentiel à charges fixes de Pedone (correspondant à un r_{cut} infini), la structure à courte et à moyenne distance du verre de silice pure reste inchangée (voir la distribution de la taille des anneaux dans le verre de silice Figure 2.21). Avec la forme proposée de $f(r)$, ce rayon de coupure r_{cut} est suffisamment long pour inclure la 1^{ère} sphère de coordination avec un poids proche de l'unité, et suffisamment court pour prendre en compte les variations locales de l'environnement cationique.

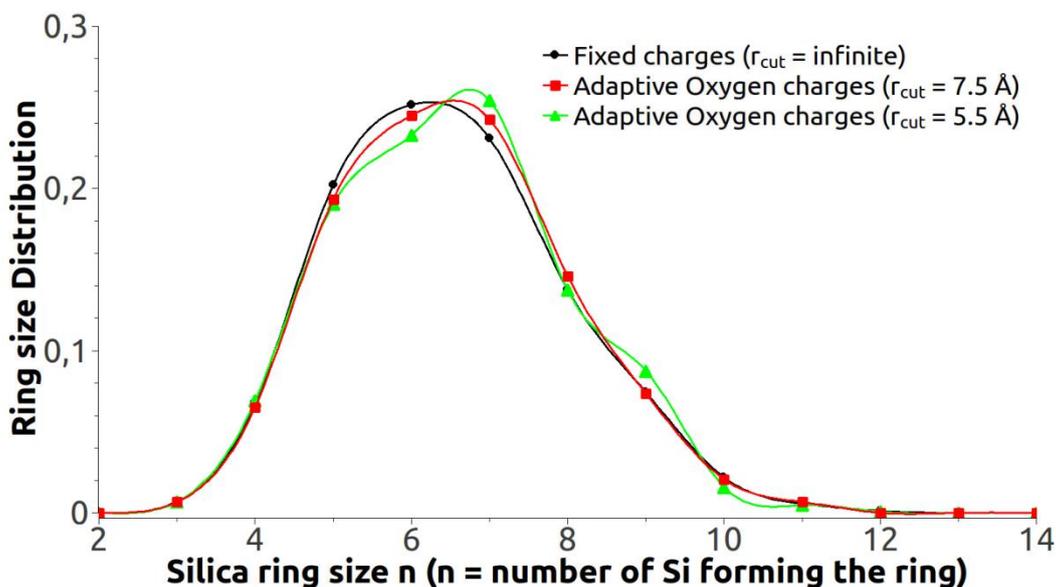


Figure 2.21 : Effet du rayon de coupure r_{cut} de $f(r)$ sur la structure à moyenne distance du verre de silice.

La Figure 2.22 représente la distribution des charges des Oxygène dans un verre de silice modélisé avec cette méthode. L'ajustement de cette distribution avec une fonction gaussienne est très bon, caractérisant une distribution aléatoire et naturelle autour de la moyenne imposée par l'électroneutralité.

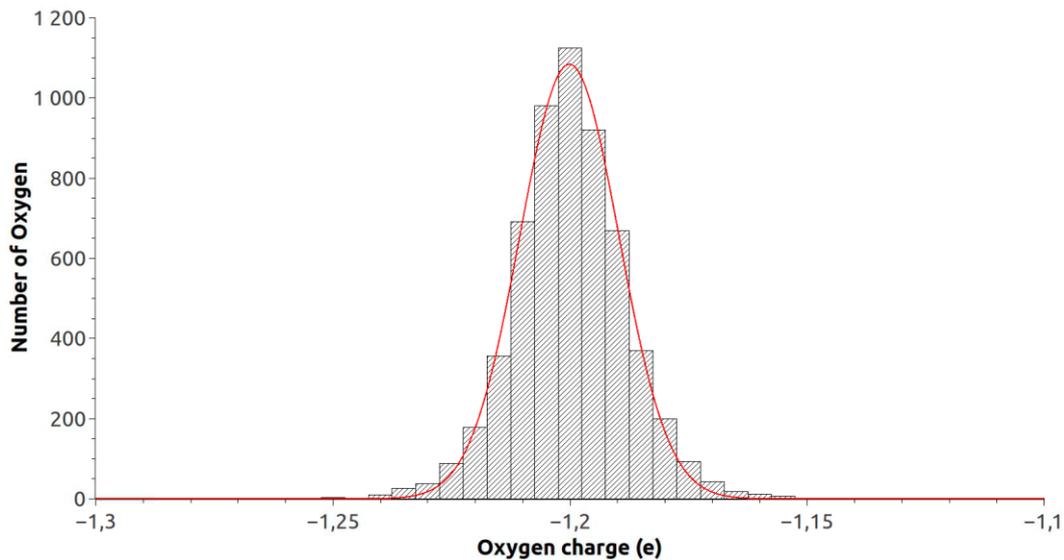


Figure 2.22 : Distribution des charges des Oxygène dans un verre de silice (rayon de coupure r_{cut} de $f(r)$ réglé à 7.5 \AA – électroneutralité forcée) ; ligne rouge : ajustement avec une distribution gaussienne.

Néanmoins, l'utilisation de ces charges nouvellement calculées pour évaluer les attractions électrostatiques des liaisons cation-Oxygène nécessiterait que la partie répulsive du potentiel, la fonction de Morse, dépende aussi de ces charges. Si on regarde par exemple l'interaction Si-O dans la Mg-enstatite, la partie Morse est configurée pour $\text{Si}^{2.4}\text{-O}^{-1.2}$. Mais avec la présence d'atomes $\text{Mg}^{1.33}$, et avec l'adaptation décrite ci-dessus, la charge moyenne des atomes d'Oxygène devient plus petite que $-1.2e$. Cela se traduit par une attraction électrostatique de la liaison Si-O plus forte, qui devrait être compensée par une répulsion de Morse aussi plus forte, et ce afin de continuer à ajuster la distance Si-O sur sa valeur expérimentale. Pour gérer simplement ces liaisons cation-Oxygène, on fait l'approximation suivante : les charges partielles des Oxygène et les paramètres de Morse utilisés sont ceux déterminés à partir des oxydes purs respectifs. Finalement, les seules interactions qui s'adaptent dans ce modèle (c'est-à-dire la seule approximation qui n'est pas négligée ou compensée) sont les répulsions électrostatiques O-O (q et q' dans le Tableau 2.5).

L'algorithme velocity-Störmer-Verlet est alors légèrement modifié pour prendre en compte le calcul des charges des Oxygène et des répulsions O-O correspondantes. A chaque pas d'intégration du mouvement :

- 1) Les nouvelles positions atomiques sont calculées à partir des positions, des vitesses et des forces du pas précédent ;
- 2) Les nouvelles charges des Oxygène sont calculées à partir des nouvelles positions atomiques, puis leur distribution est recentrée sur la valeur moyenne imposée par l'électroneutralité ;
- 3) Les nouvelles forces sont calculées à partir des nouvelles positions et des nouvelles charges ;
- 4) Les nouvelles vitesses sont calculées à partir de ces nouvelles forces, et des vitesses et des forces du pas précédent.

2. Modélisation de structures cristallines et vitreuses connues

Afin de valider ce nouveau potentiel effectif, on modélise des structures cristallines et vitreuses $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ connues, de compositions variées, qui sont comparées aux données expérimentales.

2.1. Comparaison des densités

La transférabilité de ce nouveau potentiel réactif est étudiée en modélisant les structures cristallines suivantes : la Mg-enstatite^e MgOSiO_2 ($x = 0.50$), La Mg-forstérite^f $(\text{MgO})_2\text{SiO}_2$ ($x = 0.67$), et la périclase MgO ($x = 1.00$). Les densités de ces modèles, obtenues après une simulation NPT de 40 ps à la température de 300 K et à la pression de 1 bar, sont comparées aux valeurs expérimentales dans le Tableau 2.6. L'écart entre le modèle et l'expérience pour ces cristaux est inférieur à 5%. Les fonctions de corrélation de paires reproduisent fidèlement les données cristallographiques. Visuellement, on peut donc observer les atomes osciller autour de leurs positions moyennes expérimentales.

Nom (xMgO)	Mg-enstatite (0.50)	Mg-forstérite (0.67)	Périclase (1.00)
Modèle	3.13	3.10	3.45
Expérience	3.20	3.23	3.57
Ecart (%)	-2.2%	-4.0%	-3.4%

Tableau 2.6 : Densité (en g/cm^3) des modèles de cristaux à 300 K et 1 bar

Des simulations de fusion/trempe effectuées sur des distributions atomiques initialement aléatoires sont réalisées pour modéliser des verres de compositions diverses en MgO et SiO_2 . Quelle que soit cette composition, le nombre d'atomes de Silicium est constant et égal à 2916. Le nombre d'atomes de Magnésium et d'Oxygène ajoutés à la boîte de simulation est ajusté en fonction de la composition voulue. Comme détaillé précédemment, la charge moyenne des atomes d'Oxygène est telle que la charge électrostatique du système $x\text{Mg}^{1.33}\text{O}-(1-x)\text{Si}^{2.4}\text{O}_2$ soit nulle. La configuration initiale est chauffée à 4000 K et 1 bar pendant 400 ps afin d'obtenir un mélange homogène liquide, par la suite refroidi à une vitesse de 0.5 K/ps (toutes les 400 ps, la température est abaissée de 200 K), puis équilibrée à 300 K et 1 bar pendant 400 ps. Les densités des verres binaires qui en résultent sont présentées dans le Tableau 2.7. La Figure 2.23 compare ces densités aux valeurs expérimentales reportées par Al-Hasni & Mountjoy⁴⁶ (valeurs obtenues des travaux expérimentaux de Wilding *et al.*⁸³). Même si les densités des modèles sont plus élevées que les valeurs expérimentales, l'écart reste inférieur à 9%. En fait, une augmentation de densité est en accord avec le comportement anormal du verre de silice observé par Brückner⁵⁶ et Shelby⁶³. Plus la vitesse de trempe est lente, plus la densité expérimentale du verre de silice est faible. Les vitesses de trempe en Dynamique Moléculaire étant plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles obtenues en laboratoire, il semble donc cohérent que les verres modélisés à base de silice

^e http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?ENSTATITE+1351

^f http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?FORSTERITE+1583

aient une densité plus grande qu'expérimentalement. Ce comportement anormal du verre de silice apparaît dans les simulations de Vollmayr *et al.*³⁰, qui utilisent le potentiel BKS, et il a été vérifié dans le chapitre 1 pour le potentiel de Pedone. Ainsi, en faisant abstraction de cet ordre de grandeur très élevé des vitesses de trempe en Dynamique Moléculaire, on peut remarquer que les densités des modèles présentent clairement une dépendance linéaire avec la fraction molaire de MgO (*ligne* de la Figure 2.23). Cette tendance est confirmée par un coefficient de corrélation $R^2 = 0.994$, proche de 1, et ce même dans le domaine de composition où la séparation de phase s'opère (voir paragraphe suivant), ce qui n'est pas forcément une évidence. Cette dépendance linéaire a déjà été reportée par Hanada *et al.*⁸⁴ pour des films amorphes préparés par pulvérisation (avec xMgO compris entre 0.0 et 0.6 – Figure 2.23 à droite). De tels résultats nous permettent de prédire un comportement similaire pour les verres expérimentaux préparés par fusion/trempe, notamment dans le domaine de composition $0.0 < x < 0.5$ pour lequel, à notre connaissance, il n'y a pas de valeurs publiées. Ainsi, on peut présumer que la densité expérimentale ρ_{exp} des verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ dépend linéairement de la fraction en MgO, suivant la loi : $\rho_{exp}(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 2.20 + 1.96x$ (en *pointillé* dans la Figure 2.23).

xMgO	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.67
Modèle	2.27	2.38	2.45	2.58	2.70	2.82	2.88	2.97	3.03	3.08	3.12
Expérience	2.20							2.74			2.92
Ecart (%)	3.2%							8.4%			6.8%

Tableau 2.7 : Densité (en g/cm^3) des modèles de verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ à 300 K et 1 bar

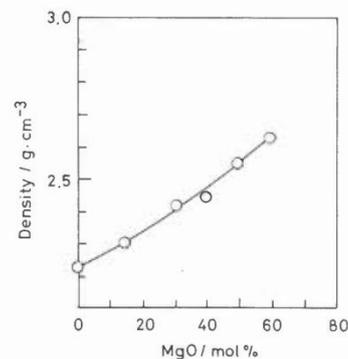
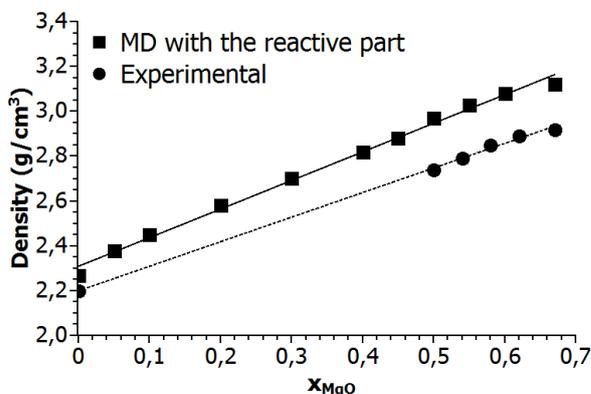


Fig. 1. Density for amorphous MgO-SiO₂ films as a function of MgO content.

Figure 2.23 : A gauche – Densité des verres binaires $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$; carrés : simulation avec la partie réactive du potentiel ; ligne : approximation linéaire du modèle ; ronds : densités référencées par Al-Hasni & Mountjoy⁴⁶ (valeurs obtenues à partir des travaux expérimentaux de Wilding *et al.*⁸³) ; pointillés : extrapolation expérimentale linéaire. A droite : linéarité observée expérimentalement par Hanada *et al.*⁸⁴ pour des films amorphes préparés par pulvérisation (pour xMgO compris entre 0.0 et 0.6)

2.2. Comparaison des structures vitreuses issues des diagrammes de diffraction de rayons X

Une validation supplémentaire du potentiel est faite en comparant les structures de ces modèles de verres binaires aux données structurales obtenues à partir des diagrammes de diffraction X des verres de MgSiO_3 ($x =$

0.50) et Mg_2SiO_4 ($x = 0.67$). Les facteurs de structures $S(Q)$ expérimentaux⁸³ et les fonctions de corrélation totale $T(r)$ qui en découlent sont comparés à leurs versions reconstruites à partir des modèles dans la Figure 2.24 (la méthode de reconstruction est détaillée au chapitre 1), ainsi que les RDF et CDF des modèles : Figure 2.24 a, c et e pour le verre de MgSiO_3 , et Figure 2.24 b, c et f pour le verre de Mg_2SiO_4 . Les résultats obtenus à partir du modèle et ceux obtenus expérimentalement sont globalement en bon accord. En regardant les fonctions $T(r)$ (Figure 2.24 c & d), le modèle et l'expérience présentent des pics à 1.60 Å qui s'alignent bien dans les deux figures, aussi bien que ceux à 2.05 Å pour MgSiO_3 et 2.07 Å pour Mg_2SiO_4 .

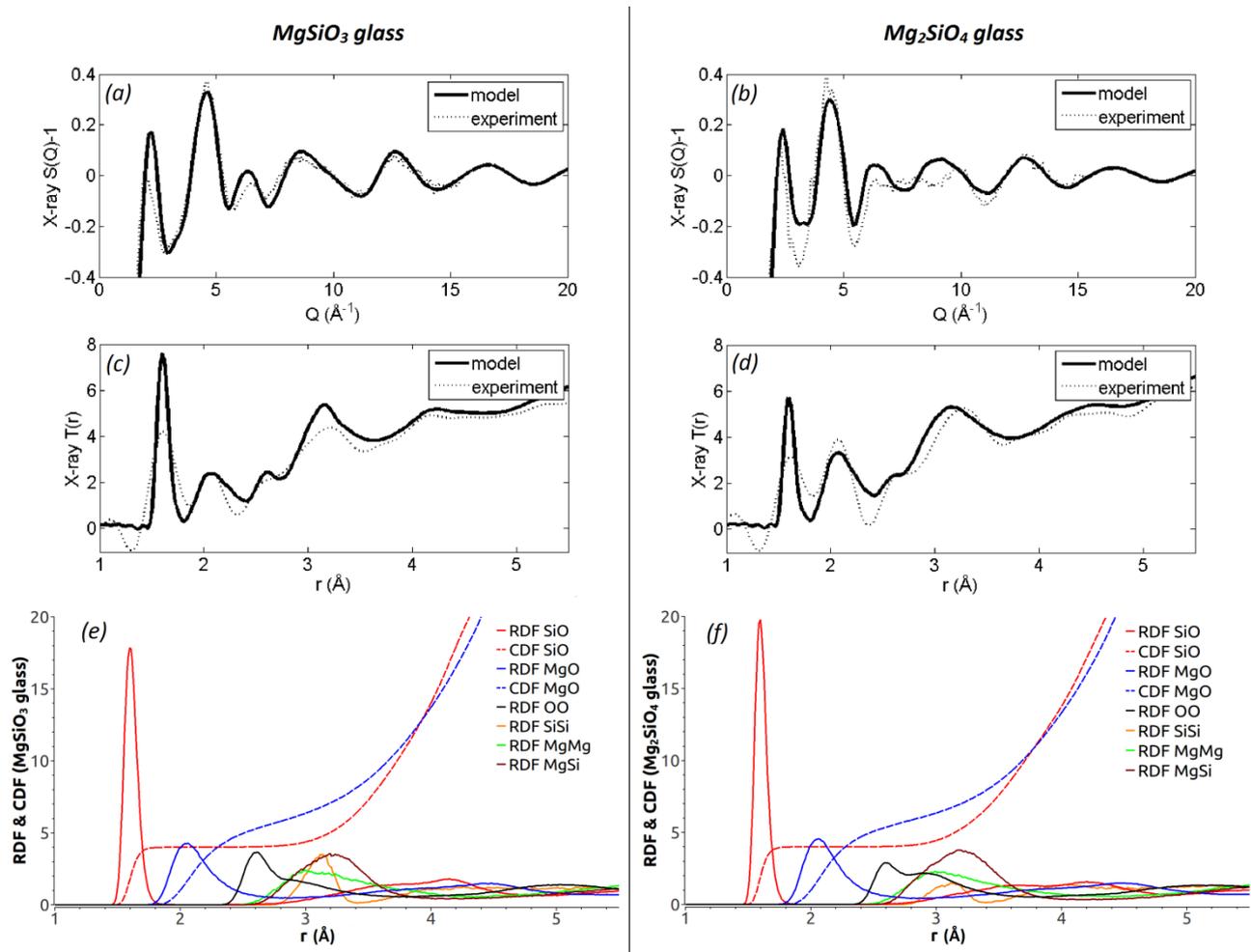


Figure 2.24 : Diffraction X du verre de MgSiO_3 : (a) facteur de structure $S(Q)$ expérimental (pointillés) et modélisé (ligne pleine) ; (c) fonction de corrélation totale $T(r)$ expérimentale (pointillés) et modélisée (ligne pleine). Diffraction X du verre de Mg_2SiO_4 : (b) facteur de structure $S(Q)$ expérimental (pointillés) et modélisé (ligne pleine) ; (d) fonction de corrélation totale $T(r)$ expérimentale (pointillés) et modélisée (ligne pleine). RDF et CDF des modèles de verres de (e) MgSiO_3 et (f) Mg_2SiO_4 .

Le pic à 1.60 Å correspond à la distance de corrélation de la liaison Si-O. La coordination Si-O est de 4.0, en accord avec la géométrie du tétraèdre SiO_4 , unité structurale de base des verres à base de silice. Ainsi, incluant la partie réactive O-O, ce potentiel reproduit avec précision cette structure tétraédrique basique et ses dimensions, aussi bien qu'un modèle à charge fixe. Concernant la RDF Mg-O (Figure 2.24 e & f), le 1^{er} pic est asymétrique et ne retombe jamais à zéro, comme déjà mentionné dans différentes études^{46,83,85}. Cette queue est à l'origine de controverses pour établir un nombre de coordination adéquat. En fonction du choix de la

distance de coupure, ce nombre de coordination diffère et il n'y a toujours pas de consensus sur sa valeur. Une détermination expérimentale à partir de la diffraction de rayons X faite par Wilding *et al.*⁸³ établit ce nombre de coordination à 4.5 dans le verre de MgSiO₃ et 5.0 dans le verre de Mg₂SiO₄. Ces valeurs sont obtenues par intégration de la fonction T(r) entre les minima bordant le pic correspondant à la liaison Mg-O. En Dynamique Moléculaire, la distance de coupure est fixée au premier minimum de la RDF. Pour nos modèles, ce minimum se trouve à 2.87 Å pour le verre de MgSiO₃ et à 2.85 Å pour le verre de Mg₂SiO₄. On obtient alors une coordination Mg-O de 6.0 pour ces deux verres. C'est un résultat en accord avec la valeur expérimentale déterminée par spectroscopie ²⁵Mg 3QMAS NMR⁸⁶ pour x = 0.50 et ²⁵Mg NMR⁸⁷ pour 0.50 < x < 0.67. Afin de résoudre le problème de coordination de Mg, si on choisit les distances de coupures des RDF comme Wilding, c'est-à-dire aux minima entourant le pic MgO de la fonction T(r) modélisée (*lignes pleines* des Figure 2.24c & Figure 2.24d), on trouve un nombre de coordination de 4.6 pour le verre de MgSiO₃ et 4.8 pour le verre de Mg₂SiO₄. Ainsi calculées, ces valeurs issues des modèles sont plutôt proches des valeurs expérimentales de Wilding. Ce modèle est donc en accord avec les diagrammes de diffraction X et supporte en même temps l'idée d'une structure dans laquelle les Mg sont entourés en moyenne de 6 Oxygène. La distribution des sites ^[m]Mg, où [m] représente le nombre d'Oxygène autour d'un Mg, se décompose ainsi : 2% de ^[4]Mg, 19% de ^[5]Mg, 52% de ^[6]Mg, 24% de ^[7]Mg et 3% de ^[8]Mg. Plus qu'un environnement unique, il y a donc plutôt une multiplicité des sites, comme l'indiquent Cormier *et al.*⁸⁸, dont le modèle ajusté par RMC sur les diagrammes de diffraction neutronique montre 62% de ^[4]Mg, 33% de ^[5]Mg, et 5% de ^[6]Mg, pour une coordinence moyenne de 4.5 en accord avec Wilding. Leur étude indique que Mg est entouré en moyenne de 3.4 Oxygène à ~2 Å et 1.1 Oxygène à 2.21 Å (cutoff de 2.6 Å). En comparaison, notre modèle donne 5.1 Oxygène à ~2 Å et 0.9 Oxygène à 2.3 Å. La différence du nombre d'Oxygène à ~2 Å s'explique certainement par la densité de notre modèle (2.97 g/cm³) plus grande que les valeurs expérimentales de Wilding (2.74 g/cm³) et de Cormier (2.70 g/cm³).

	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
Modèle adaptatif	7.0	23.0	32.5	25.3	12.2
Modèle RMC (Réf. 88)	4.0	19.5	35.75	28.75	12.0
²⁹ Si NMR exp. (Réf. 87)	0.0	25.0	42.0	25.7	7.3

Tableau 2.8 : Pourcentages des espèces Q_n dans des verres de Mg-enstatite (x = 0.5) modélisés par le potentiel adaptatif ou par RMC (Réf. 88), ou obtenus expérimentalement par ²⁹Si NMR (Réf. 87).

Si l'environnement proche des Mg n'est pas tout à fait identique dans les modèles adaptatif et RMC, les distributions des espèces Q_n dans ces modèles sont en revanche en bon accord avec celle déterminée expérimentalement⁸⁷ par ²⁹Si NMR, avec une majorité d'espèces Q₂, puis des Q₁ et des Q₃ à peu près à parts égales. L'existence de Q₄ indique que certains Si sont exclusivement entourés d'autres Si, et donc qu'il existe des petites zones du verre de Mg-enstatite ne contenant pas de Mg, comme on peut le voir sur la Figure 2.25e ci-après, issue de la simulation. Ces petites hétérogénéités caractérisent une légère séparation de phase, étudiée plus en détail dans les paragraphes suivants.

3. Séparation de phase dans le verre binaire $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$

Le potentiel développé est efficace pour reproduire les propriétés de systèmes connus. Cette validation permet alors d'explorer plus loin le diagramme de phase, et la capacité de ce potentiel à reproduire le phénomène de séparation de phase dans le système binaire $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$.

3.1. Influence de la composition

La Figure 2.25 présente les structures obtenues après une trempe à 0.5 K/ps de configurations vitreuses $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ayant diverses proportions de MgO : (a) $x = 0.1$; (b) $x = 0.2$; (c) $x = 0.3$; (d) $x = 0.4$; (e) $x = 0.5$. Les phases démixées sont, d'une part des phases riches en Mg et pauvres en Si, et d'autre part des phases pauvres en Mg et riches en Si. Quelle que soit la composition, les simulations montrent que les atomes de Silicium sont partout, dans toutes les phases. Cela confirme l'analyse expérimentale par spectrométrie de masse effectuée par Blanc *et al.*⁸ sur une fibre optique nanostructurée composée de, entre autres, MgO et SiO_2 , et qui met en évidence des atomes de Silicium présents dans la fibre aussi bien que dans les nanoparticules, composées alors d'un mélange de MgO et SiO_2 .

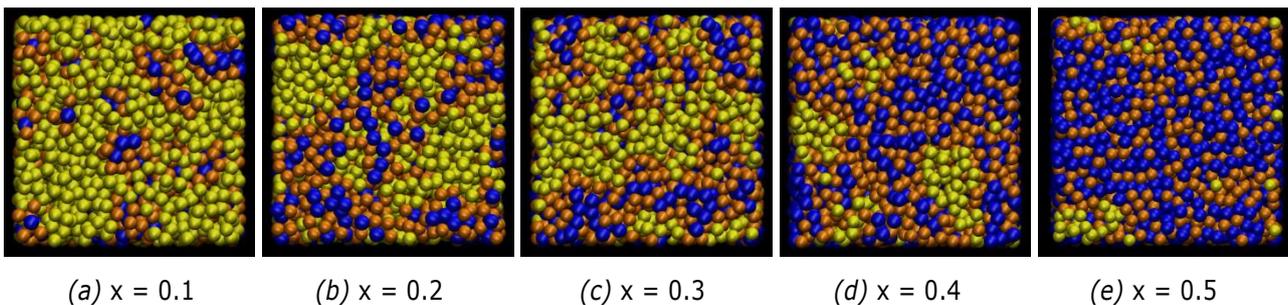


Figure 2.25 : Structures de quelques verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$. Code de couleur : Mg (bleu) ; Si (orange) à une distance des Mg inférieure à 4.0 Å (1^{er} minimum de la RDF Mg-Si) ; Si (jaune) à une distance des Mg supérieure à 4.0 Å, c'est-à-dire les Si démixés. (a) $x = 0.1$ avec 9396 atomes (324 Mg), boîte finale de 50.31 Å de côté ; (b) $x = 0.2$ avec 10206 atomes (729 Mg), boîte finale de 50.87 Å de côté ; (c) $x = 0.3$ avec 11248 atomes (1250 Mg), boîte finale de 51.80 Å de côté ; (d) $x = 0.4$ avec 12636 atomes (1944 Mg), boîte finale de 53.03 Å de côté ; (e) $x = 0.5$ avec 14580 atomes (2916 Mg), boîte finale de 54.91 Å de côté.

Le Tableau 2.9 et la Figure 2.26 présentent, en fonction de la composition et de deux vitesses de trempes (0.5 K/ps et 5 K/ps), le pourcentage d'atomes de Silicium situés à une distance des Mg plus grande que 4.0 Å (cette distance limite est le 1^{er} minimum de la RDF Mg-Si – voir Figure 2.24 e & f), c'est-à-dire les Silicium qui ont démixé. Ces pourcentages sont aussi reportés pour des distributions aléatoires ayant la même densité que les verres trempés à 0.5 K/ps. Les différences de pourcentages avec ces distributions aléatoires montrent clairement l'existence du phénomène de séparation de phase dans ce modèle. La vitesse de trempe a un effet : il apparaît qu'une trempe plus lente améliore cette séparation de phase. Cependant cette séparation n'arrive que quand la fraction x de MgO est inférieure à une valeur approximative de 0.5. Ce résultat de simulation confirme le large domaine de non-miscibilité dans ce verre binaire. En effet, d'après le diagramme de phase

expérimental (Figure 2.18) de Hageman & Onk⁷³, deux phases liquides peuvent coexister dans ce système pour des fractions x inférieures à 0.4, pour une température supérieure à la température monotectique de 1960 K. Les frontières supérieures du domaine de non-miscibilité forment un dôme culminant à 2260 K, température au-delà de laquelle il n'existe qu'une seule phase liquide. Dans les simulations, du fait de la vitesse de trempé très élevée qui ne permet pas la cristallisation, le dôme de non-miscibilité peut être prolongé pour des températures inférieures à la température monotectique, jusqu'à la température de transition vitreuse. Cette extrapolation conduit à un domaine de non-miscibilité plus large, probablement pour $0.0 < x < 0.5$, approximativement, comme le montrent nos simulations.

xMgO	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.67
0.5 K/ps	100.0	74.0	56.2	35.2	22.0	11.2	8.2	1.6	0.4	0.1	0.0
5 K/ps	100.0	72.4	53.4	29.8	14.5	5.8	3.4	1.0	0.2	0.1	0.0
% différence avec 0.5 K/ps	0.0	1.6	2.8	5.4	7.5	5.4	4.8	0.6	0.2	0.0	0.0
Distribution aléatoire	100.0	71.0	48.1	22.0	8.8	1.4	0.6	0.3	0.2	0.0	0.0
% différence avec 0.5 K/ps	0.0	3.0	8.1	13.2	13.2	9.8	7.6	1.3	0.2	0.0	0.0

Tableau 2.9 : Pourcentage des Si à une distance des Mg supérieure à 4.0 Å (c'est-à-dire les Si démixés) dans les verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps, à 5 K/ps, et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps.

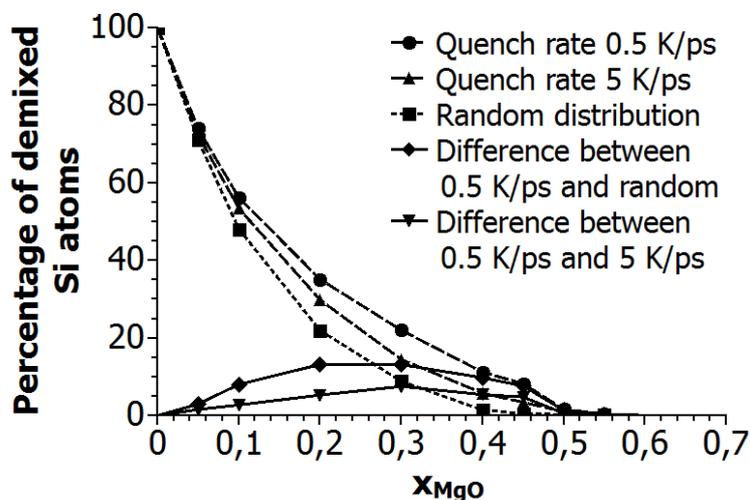


Figure 2.26 : Pourcentage des Si à une distance des Mg supérieure à 4.0 Å (Si démixés) dans les verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps, à 5 K/ps, et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. Les courbes « Difference » mettent en évidence la séparation de phase, et l'amélioration avec une trempé plus lente.

3.2. Comparaison avec les potentiels à charge fixe

Avant d'aller plus loin, il est intéressant de voir comment ce potentiel adaptatif contribue à la séparation de phase, en comparaison avec les potentiels à charge fixe. On effectue une simulation de fusion/trempe du système $0.1\text{MgO}-0.9\text{SiO}_2$. Afin de pouvoir comparer les résultats, la simulation est réalisée en NVT, à la densité expérimentale extrapolée de 2.31 g/cm^3 (Figure 2.23). La boîte de simulation, d'un volume de $102.68 \times 51.34 \times 102.68 \text{ \AA}^3$, contient 37584 atomes (1296 Mg). La trempe est effectuée avec une vitesse de 0.5 K/ps , en partant de 4000 K pour le potentiel adaptatif et celui de Pedone¹⁷ (tous les deux formulés avec une fonction de Morse), et en partant de 5000 K pour le potentiel de Mountjoy⁴⁶ (formulé avec une fonction de Buckingham). Les Figure 2.27a (Mountjoy), Figure 2.27b1 (Pedone) & Figure 2.27c (potentiel adaptatif) présentent les structures obtenues dans les mêmes conditions, à la fin de la simulation, à 300 K . On ne montre que les atomes Mg (les atomes Si sont partout), avec un code de couleur (détaillé Figure 2.28) servant à les discriminer en fonction de la taille de la phase qui les contient. Les Mg séparés par moins de 4.3 \AA (1^{er} minimum de la RDF Mg-Mg, pour tous les potentiels cités ci-dessus) sont considérés comme appartenant à la même phase. Alors que pour les potentiels à charge fixe (Figure 2.27a & Figure 2.27b1), seulement 2-4% de tous les atomes Mg sont impliqués dans des phases contenant au moins 21 Mg, ce pourcentage monte à presque 30% pour le potentiel adaptatif (Figure 2.27 c). Pour s'assurer que ce n'est pas un effet dû à une trempe qui est trop rapide, une simulation très longue, décrite dans le paragraphe suivant (avec plusieurs paliers de température de 6400 ps chacun), est réalisée avec le potentiel de Pedone et le potentiel adaptatif. Pour le potentiel à charge fixe, une comparaison des Figure 2.27b1 & Figure 2.27b2 montre une très faible amélioration de la séparation de phase, alors que la trempe est 16 fois plus lente : 10% des Mg sont impliqués dans les phases d'au moins 21 Mg, alors que c'est 57% avec le potentiel adaptatif (Figure 2.28 à 300 K). Ainsi, la prise en compte des ionicités différentes des liaisons métal-Oxygène et la capacité des atomes d'Oxygène à réagir à leur environnement sont des fonctionnalités essentielles pour simuler des phases riches en Mg et pauvres en Si se séparant de celles pauvres en Mg et riches en Si.

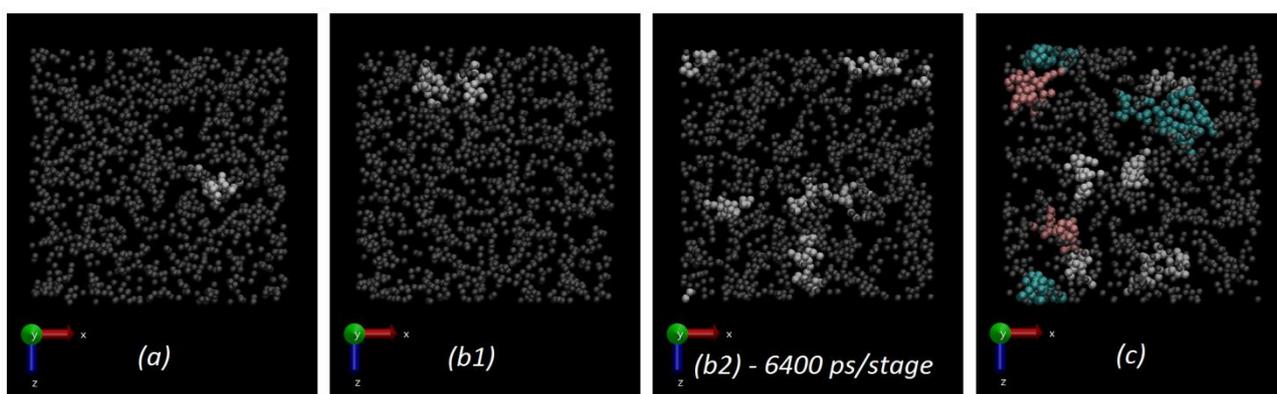


Figure 2.27 : Structures de verres binaires $0.1\text{MgO}-0.9\text{SiO}_2$. (a) Modèle à charge fixe de Mountjoy⁴⁶ ; (b1) & (b2) modèle à charge fixe de Pedone¹⁷ ; (c) notre modèle adaptatif. On ne montre que les atomes Mg, avec un code de couleur (détaillé Figure 2.28) servant à les discriminer en fonction de la taille de la phase qui les contient. Les Mg séparés par moins de 4.3 \AA (1^{er} minimum de la RDF Mg-Mg, pour tous les potentiels cités ci-dessus) sont considérés comme appartenant à la même phase.

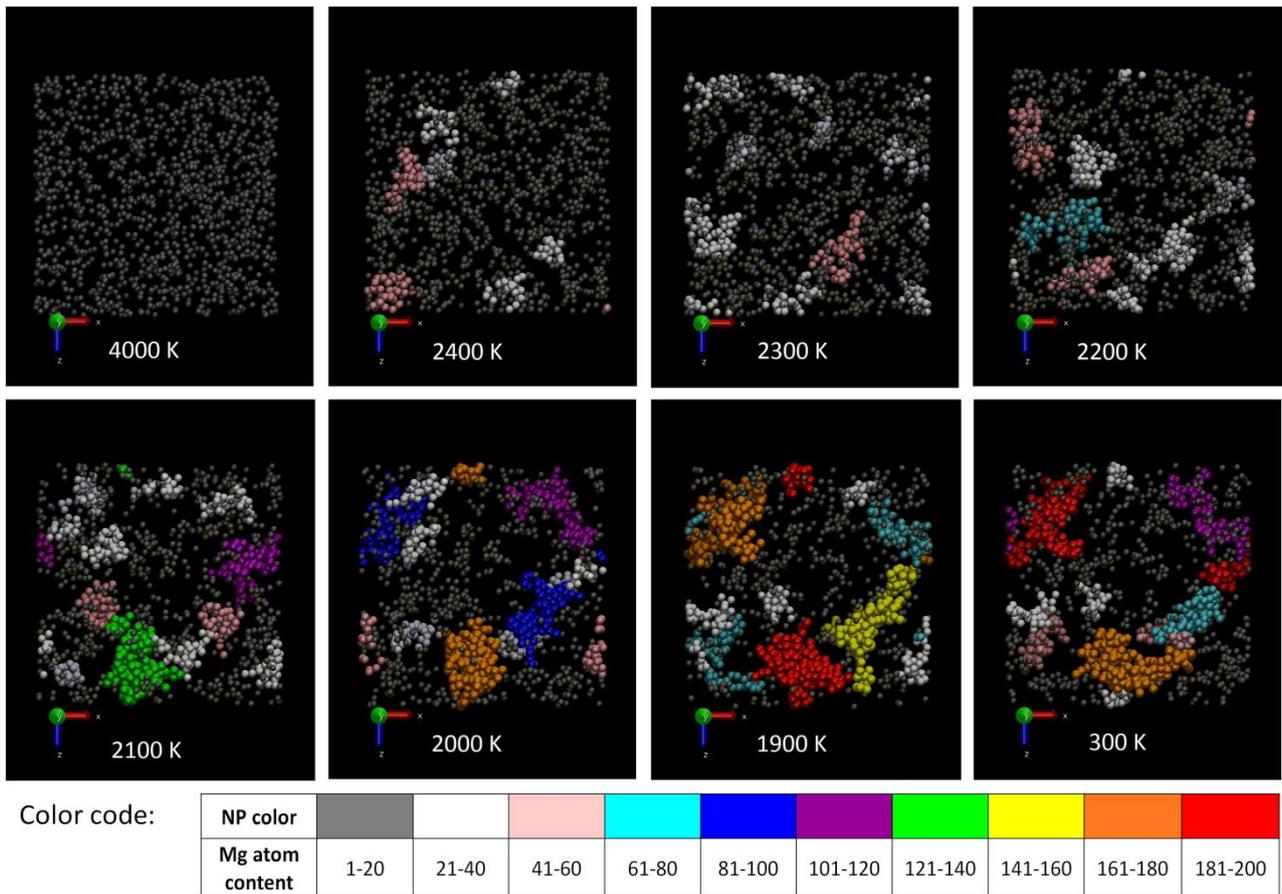


Figure 2.28 : Suivi de la formation de nanoparticules (NP) pendant la trempe lente du verre binaire 0.1MgO-0.9SiO₂. On ne montre que les atomes Mg, avec un code de couleur servant à les discriminer en fonction de la taille de la NP qui les contient. Les Mg séparés par moins de 4.3 Å (1^{er} minimum de la RDF Mg-Mg) sont considérés comme appartenant à la même NP.

3.3. Formation de nanoparticules dans le verre 0.1MgO-0.9SiO₂

Le potentiel développé permettant de reproduire la séparation de phase, on réalise le suivi de la formation de nanoparticules (NP) pendant la trempe NPT très lente d'un verre de composition 0.1MgO-0.9SiO₂. La configuration initiale, d'un volume approximatif de 100 x 50 x 100 Å³, contient 37584 atomes (1296 Mg). Elle est d'abord trempée de 4000 K à 2400 K à une vitesse de 0.5 K/ps. Ensuite, de très longs paliers de température de 6400 ps sont effectués à 2300 K, 2200 K, 2100 K, 2000 K et 1900 K, soit une vitesse de trempe de l'ordre de 0.01 K/ps. Ces paliers durent aussi longtemps car il a été observé que c'est dans ce domaine de température que la séparation de phase s'effectue, pour un système de cette composition. Au-dessus de 2400 K, il n'y a qu'un liquide qui fluctue. En dessous de 1900 K, ce qui est plus de 300 K en dessous la température de transition T_g, la structure est pratiquement immobile (T_g = 2196 ± 10 K pour ce système trempé à 1 K/ps). Des temps plus longs que 6400 ps ont été testés, mais sans amélioration notable pour cette taille de boîte. Finalement, le système est trempé à partir de 1900 K à 0.5 K/ps, pour obtenir la configuration ultime à 300 K. La formation des NP est suivie par des rendus 3D des structures successives. La Figure 2.28 présente ces structures obtenues à la fin de chaque palier, dans le domaine de température d'intérêt (à 4000 K, de 2400 K à 1900 K, et à 300 K). Une fois encore, on ne montre que les Mg (les Si sont partout) avec un code

de couleur servant à les discriminer en fonction de la taille de la NP qui les contient. Les Mg séparés par moins de 4.3 Å (1^{er} minimum de la RDF Mg-Mg) sont considérés comme appartenant à la même NP.

A la fin de la fusion à 4000 K, le liquide est homogène et on n'observe aucune séparation de phase. A la fin de cette simulation, les deux plus grosses NP (la rouge et la orange, dans la Figure 2.28 à 300 K) ne sont pas sphériques, et leurs plus grandes dimensions sont respectivement de 66 Å et 49 Å. Des études par tomographie à sonde atomique (APT) ont aussi mis en évidence des formes non sphériques pour des cas similaires : la formation dans les verres de silice de NP de Silicium⁸⁹ ou d'agrégats riches en Erbium⁹⁰. L'APT est capable de détecter et de caractériser des NP d'une taille inférieure à 10 nm. Cette technique a permis à François-Saint-Cyr et *al.*⁹ d'observer des NP d'une taille comparable à celles observées en DM, contenant des Mg, et qui ne sont pas sphériques (voir Figure 2.29).

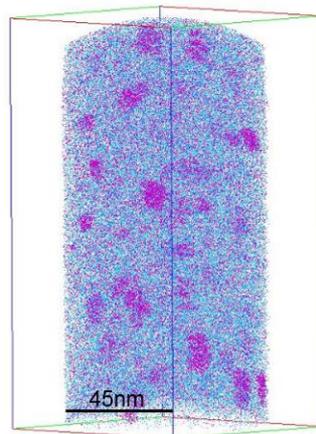


Figure 2.29 (tirée de la Réf. 9): Matrice de silice (*points bleus*) contenant des NP constituées entre autres de Mg (*points violets*).

Nos deux plus grosses NP contiennent respectivement 188 et 164 Mg. Cela représente respectivement 14.5% et 12.7% du nombre total de Mg, comme cela est montré dans la Figure 2.30, donnant l'évolution de la distribution de taille des NP pendant la trempe. Quand la température décroît, de moins en moins de Mg sont impliqués dans les NP de petite taille, au profit de la formation de NP qui deviennent de plus en plus grosses. Enfin, toutes les NP formées sont amorphes.

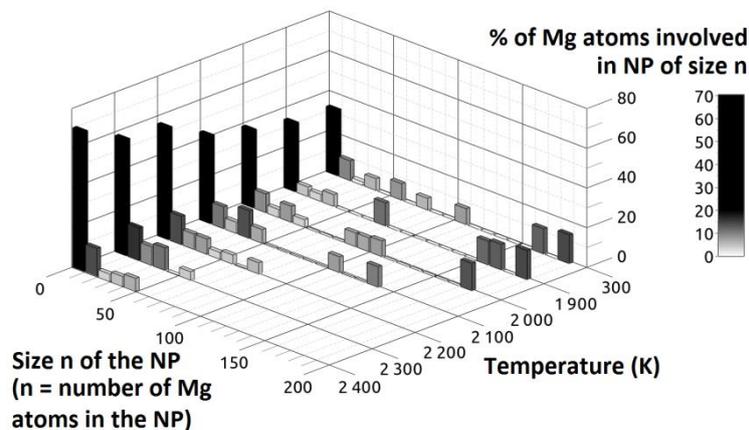


Figure 2.30 : Evolution de la distribution de taille des NP pendant la trempe du verre binaire 0.1MgO-0.9SiO₂.

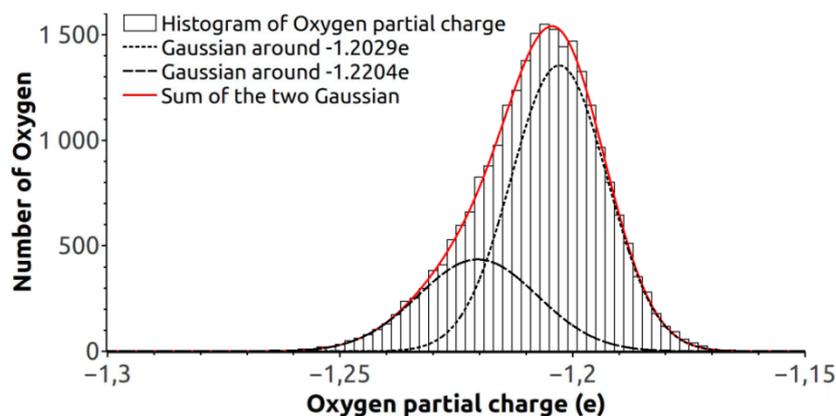


Figure 2.31 : Distribution de la charge des Oxygène dans le verre démixé 0.1MgO-0.9SiO₂.

La Figure 2.31 représente la distribution des charges partielles des atomes d'Oxygène présent dans le verre démixé. Cette distribution peut être reconstruite avec une somme de deux fonctions gaussiennes, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9991$, très proche de 1. La 1^{ère} Gaussienne est centrée sur $-1.2029e$, représentant la charge moyenne des atomes d'Oxygène présents dans la phase riche en Si et pauvre en Mg. Cette charge moyenne est reliée de manière très simple à la fraction x de MgO. En prenant des valeurs de charges algébriques, on a en effet : $x_{MgO} = (q_{Si} + 2q_O)/(q_{Si} - q_{Mg} + q_O)$. On peut alors déterminer que cette phase pauvre en MgO contient 4.4 ± 0.9 %mol de MgO. La 2^{nde} Gaussienne est centrée sur $-1.2204e$, représentant la charge moyenne des atomes d'Oxygène présents dans toutes les phases cumulées riches en Mg et pauvres en Si, c'est-à-dire en combinant toutes les NP. De la même manière, on peut déterminer que ces phases riches en Mg contiennent en moyenne 27 ± 4 %mol de MgO. Cette analyse rapide confirme une fois de plus la tendance expérimentale concernant la composition^{8,9} de ces NP riches en Mg et pauvres en Si, qui contiennent finalement une grande fraction de SiO₂. Maintenant, en comptant non plus les espèces MgO et SiO₂, mais le nombre total d'atomes Mg, Si et O, cela représente une proportion globale de Mg de 9.9 %at dans les NP, et de 1.5 %at dans la matrice.

La différence de charge des Oxygène présents dans les phases riches en Si ou celles riches en Mg est très petite (moins de 1.5%). Rappelons que, en comparaison avec le potentiel à charge fixe de Pedone, la charge du Magnésium a été augmentée de seulement 10% afin de rendre compte du caractère plus ionique de la liaison Mg-O. Ces petites modifications deviennent finalement nécessaires pour induire la séparation de phase dans ce système binaire. On peut trouver dans la littérature plusieurs références d'un subtil équilibre entre les interactions moléculaires menant à la séparation de phase, dans les systèmes modélisés autant que dans de vrais systèmes physiques. Par exemple, dans l'étude théorique⁹¹ des mélanges de liquides de Lennard-Jones, une petite altération des règles de combinaison de Lorentz-Berthelot change complètement le comportement du mélange. Cela a permis d'améliorer l'accord qualitatif des mélanges eau-alcool avec l'expérience⁹². Dans les vrais systèmes physiques, une simple deutération des molécules organiques a un effet sur leur miscibilité⁹³.

4. Environnement des ions Magnésium dans les nanoparticules

4.1. Etude globale

Afin d'analyser plus finement la structure des nanoparticules formées, la même trempe longue en NPT est réalisée sur une boîte cubique d'environ 150 Å de côté, modélisant un système 0.1MgO-0.9SiO₂ contenant 253692 atomes (soit 8748 Mg) et un système 0.05MgO-0.95SiO₂ contenant 244458 atomes (soit 4131 Mg).

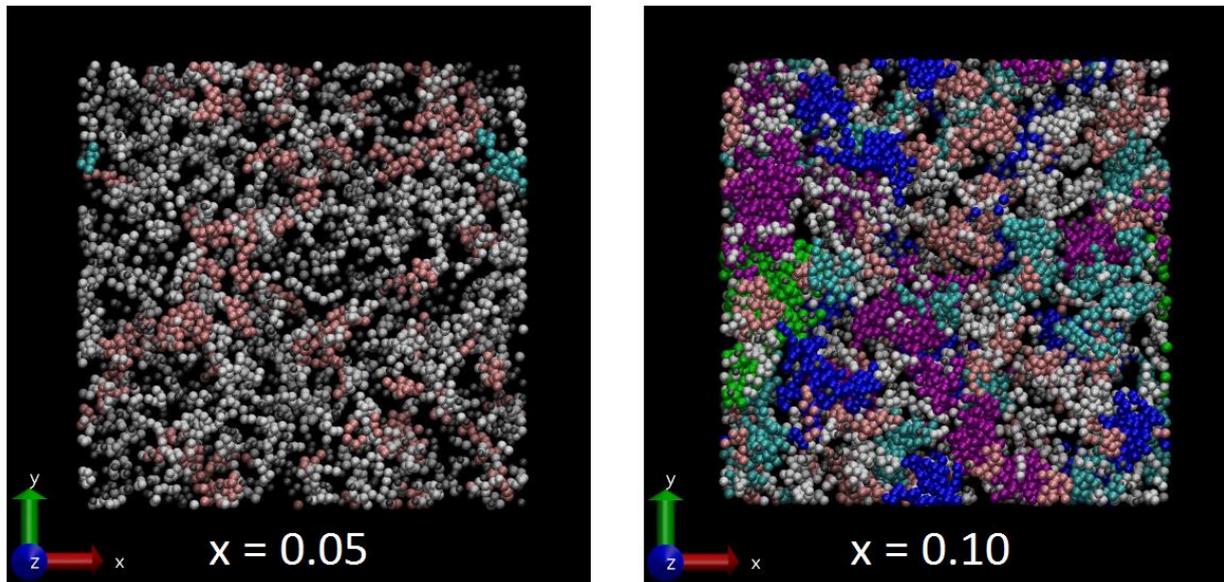


Figure 2.32 : Structures à 300 K et 1 bar des verres binaires $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ pour $x = 0.05$ (à gauche) et $x = 0.10$ (à droite) ; boîtes cubiques d'environ 150 Å de côté. Seuls les Mg sont montrés, avec un code de couleur lié à la taille de la NP les contenant.

La Figure 2.32 représente les structures à 300 K et 1 bar de ces verres. On peut constater que la séparation de phase est plus flagrante pour $x = 0.10$ que pour $x = 0.05$. Dans les faits, pour $x = 0.10$, la démixtion s'effectue en dessous de 2400 K (voir Figure 2.30). Pour $x = 0.05$, on peut observer qu'elle ne commence qu'en dessous de 2100 K. Cette observation issue de la simulation est cohérente avec la forme du dôme de démixtion (voir Figure 2.18), où la frontière miscible/non miscible se déplace à des températures plus petites quand la fraction x de MgO est plus faible.

La différence de pourcentages de Si démixés par rapport à une configuration aléatoire de la même taille est de 4.5% pour $x = 0.05$ et de 13.7% pour $x = 0.10$. Pour ces deux compositions, il s'agit d'une amélioration de la séparation de phase par rapport à la trempe à 0.5 K/ps des boîtes d'environ 50 Å de côté. La plus grosse NP contient 30 Mg pour $x = 0.05$, et 301 Mg pour $x = 0.10$. A composition égale, la plus grosse des NP (301 Mg) est elle-même plus grosse que celle obtenue dans la boîte 9 fois moins volumineuse du paragraphe précédent (188 Mg). En plus de la vitesse de trempe, il apparaît donc que la taille de la boîte pourrait aussi avoir un effet

sur la taille des NP formées. Les moyens de calculs à notre disposition ne nous permettant pas de réaliser cette trempe lente sur une boîte encore plus grosse, cette hypothèse reste à éclaircir.

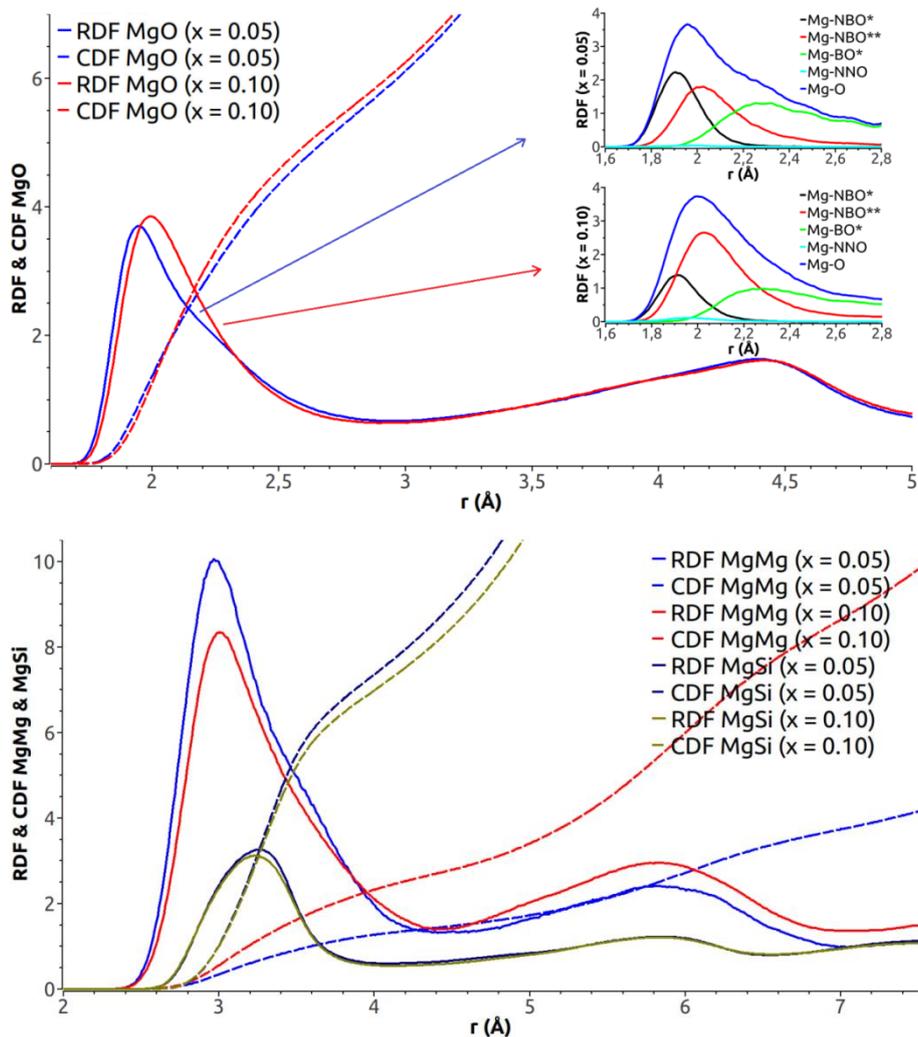


Figure 2.33 : Comparaison des RDF et CDF dans les verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ pour $x = 0.05$ et 0.10 .

La Figure 2.33 compare les RDF et CDF de ces deux verres. L'environnement des ions Mg^{2+} diffère entre ces deux verres, en lien avec la taille des NP formées. La structure du 1^{er} pic de la RDF Mg-O est asymétrique. En reprenant la terminologie que Afify & Mountjoy⁷⁰ utilisent dans leur étude de l'agrégation des ions Eu^{3+} dans les verres de silice faiblement dopés, on peut mettre en évidence les contributions dues à chaque type d'Oxygène présenté en Figure 2.34, notamment ceux ayant des liaisons avec les Mg : les NBO* (Non-Bonding Oxygen – Oxygène non-pontant divalent lié à un Mg), les NBO** (Non-Bonding Oxygen – Oxygène non-pontant trivalent lié à deux Mg), les BO* (Bonding Oxygen – Oxygène pontant trivalent lié à un Mg), et les NNO (Non-Network Oxygen – Oxygène liés à aucun Silicium, uniquement à des Mg). Soit, à partir des *encarts* de la Figure 2.33 et du Tableau 2.10 : pour un mélange à 10%, un ion Mg^{2+} est ici entouré en moyenne de 0.7 NBO* à 1.92 Å, 2.8 NBO** à 2.03 Å, 2.3 BO* à 2.28 Å, et 0.1 NNO à 1.96 Å (soit une coordinence Mg-O globale de 5.9) ; pour un mélange à 5%, un ion Mg^{2+} est entouré en moyenne de 1.1 NBO* à 1.91 Å, 1.7 NBO** à 2.02 Å, 2.9 BO* à 2.28 Å, et pratiquement aucun NNO (soit une coordinence Mg-O globale de 5.7). On peut aussi remarquer que les positions des sous-pics sont pratiquement identiques, quelle que soit la concentration initiale

de MgO. Ce sont donc les proportions relatives de ces différents type d'Oxygène autour de Mg qui vont façonner la forme de la RDF Mg-O. Le centroïde de ce 1^{er} pic donne une longueur de liaison Mg-O de 2.19 Å, pratiquement identique dans les deux cas. L'environnement cationique des Mg diffère aussi suivant le concentration initiale en MgO.

La tendance globale est la suivante : plus la concentration initiale de MgO est élevée, plus les NP sont grosses, plus les Mg sont entourés de NBO** et de NNO, moins ils sont entourés de NBO* et de BO*, moins ces Mg sont entourés de Si dans leurs 1^{er} voisins, et plus ces Mg sont entourés d'autres Mg (et 1^{er} voisins, et aussi en 2nd voisins pour le mélange à 10%). Cette tendance est à confirmer en étudiant les NP suivant leur taille.

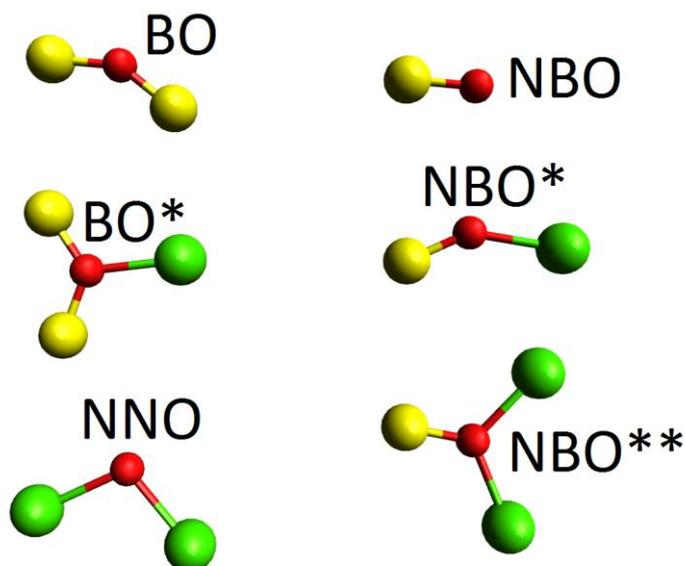


Figure 2.34 : Les différents types d'Oxygène : BO (Oxygène pontant divalent entre deux Si), NBO (Oxygène non pontant monovalent lié à un seul Si), BO* (Oxygène pontant trivalent lié à deux Si et un Mg), NBO* (Oxygène non pontant divalent lié à un Si et un Mg) ; NBO** (Oxygène non pontant trivalent lié à un Si et deux Mg) ; ONN (Oxygène uniquement lié à deux Mg ou plus). Code de couleur : Si (jaune), O (rouge), Mg (vert).

x	Coordinance Mg-O / r_{Mg-O} (position du 1 ^{er} max de la RDF)					r_{Mg-O} (centroïde)
	NBO*	NBO**	BO*	NNO	Total	
0.05	1.1 / 1.91 Å	1.7 / 2.02 Å	2.9 / 2.28 Å	0.0 / 1.98 Å	5.7 / 1.95 Å	2.19 Å
0.10	0.7 / 1.92 Å	2.8 / 2.03 Å	2.3 / 2.28 Å	0.1 / 1.96 Å	5.9 / 1.99 Å	2.19 Å

Tableau 2.10 : Détail des coordinences Mg-O en fonction de la fraction x de MgO dans le verre binaire (cutoff Mg-O de 2.9 Å).

4.2. Etude par taille de NP

Le Tableau 2.11 reporte l'environnement des ions Mg²⁺ dans les NP, en fonction de la taille de ces NP dans le verre pour x = 0.10. Les valeurs pour x = 0.05 ne sont pas présentées car il est à noter que les environnements des ions Mg²⁺ dans les petites particules des verres pour x = 0.05 et x = 0.10 sont identiques.

Un Mg isolé, uniquement lié à des NBO* et BO*, se retrouve finalement dans la matrice riche en Si et pauvre en Mg. Quand la taille de la NP augmente, la coordination Mg-O globale augmente légèrement pour atteindre une valeur autour de 6, comme dans les verres d'enstatite ($x = 0.50$) ou de forstérite ($x = 0.67$), ou dans le cristal de périclase ($x = 1.00$). Les Mg se retrouvent entourés de moins en moins de NBO* et de BO*, et de plus en plus de NBO**, et dans une moindre mesure de NNO. Cette détermination est en accord avec les RDF des *encarts* de la Figure 2.33 où, en passant de $x = 0.05$ à $x = 0.10$, les sous-pics correspondant aux NBO* et BO* baissent, et les sous-pics correspondant aux NBO** et NNO croissent.

Taille de la NP (nombre de Mg dans la NP)	NBO*	NBO**	BO*	NNO	Total	Composition x_{NP} de la NP
1 (Mg isolé dans la matrice)	1.9	0.0	3.6	0.0	5.5	0.02 (matrice)
2-8	0.9	2.2	2.7	0.0	5.8	0.17
9-27	0.5	3.3	2.1	0.1	6.0	0.23
28-125	0.4	3.6	1.9	0.1	6.1	0.26
126-343	0.4	3.8	1.8	0.1	6.1	0.28

Tableau 2.11 : Environnement des ions Mg^{2+} et fraction x_{NP} de MgO dans les NP en fonction de leur taille.

La composition est déterminée simplement en comptant le nombre de Mg dans la NP, et le nombre de Si à moins de 4.0 Å de ces Mg. Cela permet de calculer la fraction x_{NP} de MgO dans la NP. La composition de ces NP évolue aussi avec sa taille : plus une NP est grosse, plus elle contient une fraction importante de Mg, jusqu'à 28% dans la NP contenant entre 126 et 343 Mg. Cela est cohérent avec l'augmentation de la fraction de NBO**, reliant un Silicium et deux Magnésium.

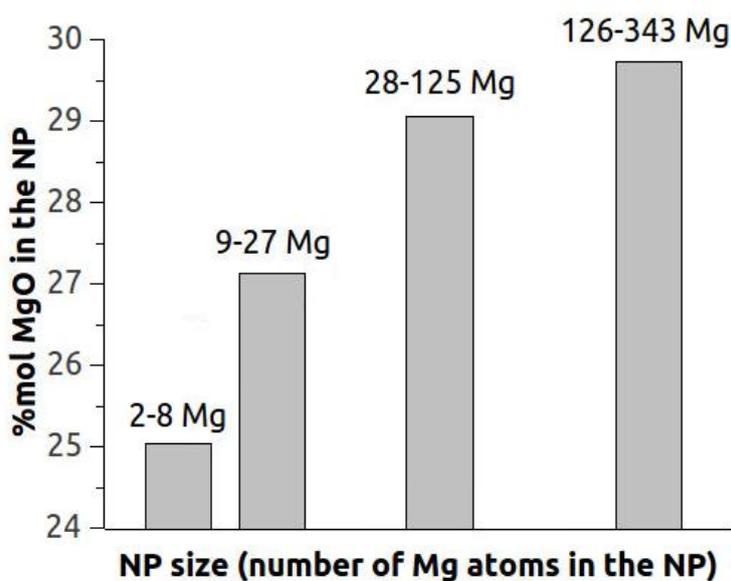


Figure 2.35 : Evolution de la composition des NP en fonction de leur taille (évaluation à partir l'ajustement par une Gaussienne de la distribution des charges des Oxygène de la NP)

Une autre façon de déterminer leur composition est de faire un ajustement par une gaussienne de la distribution de charge des Oxygène que ces NP contiennent. Ainsi, la charge moyenne des Oxygène contenus dans ces phases riches en Mg devient de plus en plus négative avec la taille croissante des NP : -1.2186e pour les NP de 2-8 Mg, -1.2204e pour les NP de 9-27 Mg, -1.2221e pour les NP de 28-125 Mg, et -1.2227e pour les NP de 126-343 Mg. Ces déterminations nous permettent de remonter à la composition des NP, dont l'évolution avec la taille est présentée dans la Figure 2.35. On obtient les mêmes ordres de grandeurs que dans le Tableau 2.11, et il en résulte bien une proportion de MgO qui augmente quand les NP sont plus grosses.

Pour finir, la distribution de charge des Oxygène de la phase riche en Si est une gaussienne centrée sur la valeur -1.2059e. Il en résulte que cette phase contient 8.7% de MgO. Cette valeur pour la matrice riche en Si est plus élevée que les 2% reportés dans le Tableau 2.11, où l'on a considéré uniquement les Mg isolés dans cette matrice. Pour rappel, la charge d'un atome d'Oxygène s'adapte en fonction de son environnement, selon une fonction de pondération ayant une certaine étendue. La frontière entre la matrice et une NP est alors au minimum aussi large que cette étendue. Il est difficile de la définir plus clairement. Un questionnement similaire concerne la limite à partir de laquelle on considère qu'un agrégat riche en Mg forme une NP observable. Expérimentalement, notamment en APT, à partir de quelle taille une NP peut-elle être considérée comme telle ?

5. Conclusion

La fonctionnalité principale du potentiel développé ici est de prendre en compte le caractère plus ou moins covalent des liaisons métal-Oxygène dans les matériaux ioniques. Un jeu unique de paramètres est suffisant pour explorer tout le domaine de composition du système MgO-SiO₂. Les cations sont présumés avoir une charge fixe, ce qui est vérifié avec une bonne approximation. La transférabilité globale et locale est assurée par la capacité de chaque atome d'Oxygène à adapter sa charge partielle en fonction de son propre environnement cationique. En comparaison avec les modèles à charge fixe, ce simple potentiel adaptatif est bien plus efficace à reproduire le phénomène de séparation de phase dans le système binaire MgO-SiO₂, comme le prévoit le diagramme de phase⁷³, et comme on l'observe expérimentalement avec la formation de nanoparticules (NP)^{8,9}. C'est ainsi la première fois⁹⁴ que par Dynamique Moléculaire on forme dans ce type de système des NP aussi grosses, avec une composition dont la tendance est en accord avec les données expérimentales connues.

D'un point de vue structurel, les Mg sont majoritairement reliés dans ces NP par des NBO**, Oxygène non pontants, trivalents entre un Silicium et deux Magnésium. Dès que la taille de la NP le permet, un Mg reste en moyenne entouré de 6 Oxygène. Il est intéressant de noter que plus la NP est grosse, plus elle contient une fraction importante en MgO.

Chapitre 3 – Séparation de phase dans les verres binaires

$x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ avec la terre rare $R = \text{Er}$ ou Eu

Pour étudier par simulation le dopage des verres binaires MgO-SiO_2 avec des oxydes de terres rares R_2O_3 ($R = \text{Eu}$ ou Er pour cette étude), il faut préalablement établir les paramètres du potentiel d'interaction pour ces espèces. Les verres binaires $\text{RO}_{3/2}\text{-SiO}_2$ sont aussi sujets à une large séparation de phase¹¹. Par exemple, le diagramme de phase du système binaire $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (voir Figure 3.36, issue de l'étude expérimentale⁹⁵ de Toropov *et al.*) présente un domaine de non-miscibilité s'étendant jusqu'à 22%mol de Er_2O_3 , soit 44%mol de $\text{ErO}_{3/2}$, soit un peu plus que le domaine de non-miscibilité de MgO qui s'étend jusqu'à 40% de MgO . Il est donc nécessaire pour ces espèces de prendre aussi en compte la ionicité de la liaison R-O , et donc de paramétrer le potentiel adaptatif pour les terres rares.

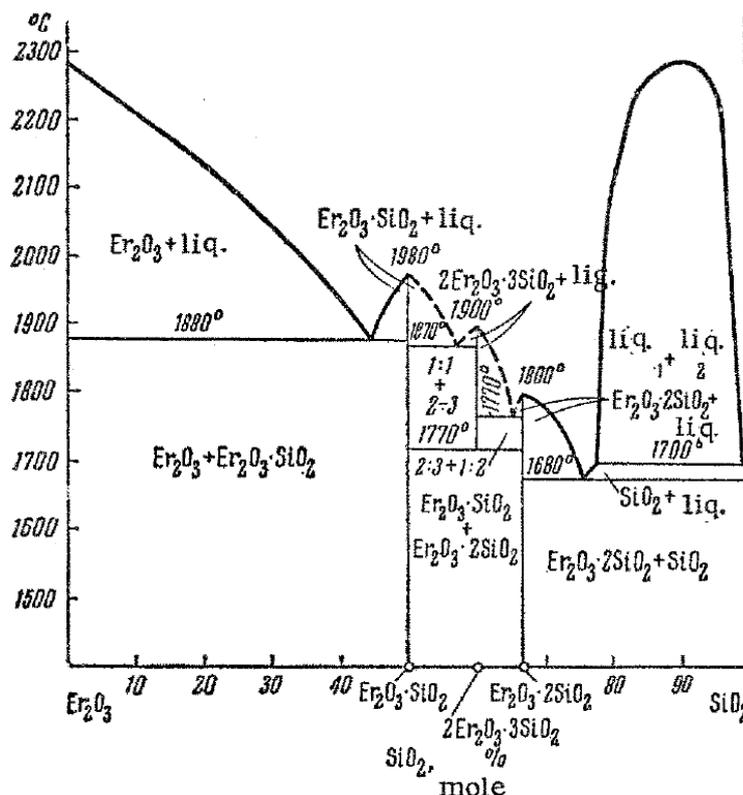


Figure 3.36 : Diagramme de phase du système binaire $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (figure issue de l'étude expérimentale⁹⁵ de Toropov *et al.*)

1. Potentiel adaptatif pour les ions de terres rares R^{3+}

Comme dans le paragraphe 1 du chapitre 2 (p. 41), on établit dans un premier temps la charge des ions de terres rares, qu'on supposera fixe. On commence par l'ion Erbium Er^{3+} , à partir de la structure cristalline de

silicate d'Erbium^g de formule $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (structure de type D, suivant Felsche⁹⁶). En gardant la contrainte pour l'ion Silicium d'avoir une charge partielle $q_{\text{Si}} = +2.40e$, on obtient la charge de l'ion Erbium $q_{\text{Er}} = +2.23e$. Cette charge étant fixée, on effectue un paramétrage de l'interaction Er-O à partir du cristal cubique d'oxyde d'Erbium^h de formule Er_2O_3 , dont les propriétés expérimentales structurales et élastiques sont données dans le Tableau 3.12. Ce paramétrage n'est pas reporté, car il s'avère que la charge $+2.23e$ est trop élevée. En effet, l'utilisation de ces paramètres du potentiel adaptatif dans le cristal Er_2O_3 donne bien une coordinence Er-O de 6, mais elle est trop élevée dans les verres $x\text{ErO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$, pour lesquels quelques données expérimentales sont disponibles. Avec $x = 0.01$, le modèle de verre trempé à 0.5 K/ps donne une coordinence Er-O de 6.7, alors que dans l'étude EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) d'un verre de silice dopé⁹⁷ à environ 1%at Er, cette coordinence est de 6.0. Le modèle donne une coordinence de 7.0 pour $x = 0.1$, et une très forte séparation de phase apparaît pour $x = 0.5$ alors que ce n'est pas le cas expérimentalement. Après un ajustement empirique de q_{Er} et un paramétrage de l'interaction Er-O dans le cristal Er_2O_3 , on trouve qu'un modèle avec la charge $q_{\text{Er}} = +2.0e$ satisfait la coordinence expérimentale pour $x = 0.01$, soit 5.9 (voir Figure 3.38), valeur proche de la détermination expérimentale de 6.0. Ce même modèle donne une coordinence de 6.1 pour $x = 0.1$, et 6.2 pour $x = 0.5$.

Concernant l'ion Europium Eu^{3+} , on effectue une comparaison des charges dans les cristaux cubiques d'oxyde d'Europiumⁱ Eu_2O_3 et d'oxyde d'Erbium Er_2O_3 . La différence n'est que de 0.6%. On approxime alors les charges partielles portées par les ions Erbium et Europium par la même valeur, soit $q_{\text{Eu}} = +2.0e$. Puis on effectue aussi un paramétrage de l'interaction Eu-O dans le cristal Eu_2O_3 .

Pour configurer la partie Morse de son potentiel, Pedone utilise les propriétés structurales des matériaux à modéliser, ainsi que leurs propriétés élastiques. Cette manière simple de niveler les interactions atomiques entre elles donne à ce potentiel son auto-consistance. Pour suivre la même logique et paramétrer les interactions R-O, les coefficients élastiques des cristaux R_2O_3 sont nécessaires. Les données expérimentales concernant les propriétés élastiques des oxydes de terres rares sont très incomplètes, et on n'a souvent accès qu'au module de rigidité B (« bulk modulus »). Jiang *et al.*⁹⁸ en répertorient les valeurs (en GPa) pour les phases R_2O_3 cubiques, avec R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho et Lu, soit respectivement : $B(\Delta B) = 142(3), 145(2), 188(25), 191(4), 210(4)$ et $237(5)$. Il semble donc que, d'après ces valeurs, le module de rigidité augmente avec le numéro atomique des terres rares, plaçant celui de Er_2O_3 entre 210 GPa et 237 GPa. Anomalie ou non, Guo⁹⁹ l'établit expérimentalement à 200(6) GPa, et Sharif *et al.*¹⁰⁰ ont publié une étude complète des propriétés élastiques, donnant $B = 184$ GPa à partir d'une mesure des coefficients élastiques $C_{11} = 256$ GPa, $C_{12} = 147$ GPa, $C_{44} = 75$ GPa. Cela permet aussi d'estimer le module d'Young $Y = 179$ GPa et le module de cisaillement $G = 67$ GPa. Par soucis d'homogénéisation de la méthode, les paramètres de la partie Morse du potentiel des terres rares ne sont ajustés qu'à partir de la structure du cristal cubique de R_2O_3 et de son module de rigidité B. La reproduction des autres coefficients élastiques connus, comme ceux de Er_2O_3 , permet alors de juger de la qualité de cet ajustement. Les données expérimentales utilisées ainsi que les propriétés modélisées sont

^g http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?SILICATE_Er+4290

^h http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?OXIDE_Er+3210

ⁱ http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?OXIDE_Eu+5947

présentées dans le Tableau 3.12, et les paramètres d'interaction des liaisons Eu-O et Er-O qui en résultent sont présentés dans le Tableau 3.13.

		a (Å)	ρ (g/cm ³)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	G (GPa)	Y (GPa)
Er₂O₃	Modèle	10.5364	8.69	184	262	144	93	77	160
	<i>Exp.</i>	<i>10.5360</i>	<i>8.69</i>	<i>184</i>	<i>256</i>	<i>147</i>	<i>75</i>	<i>67</i>	<i>179</i>
Eu₂O₃	Modèle	10.8593	7.30	145	208	113	74	62	128
	<i>Exp.</i>	<i>10.8590</i>	<i>7.30</i>	<i>145</i>					

Tableau 3.12 : Propriétés structurales et élastiques expérimentales (en *italique*) servant à l'ajustement des paramètres des liaisons Er-O et Eu-O, et comparaison avec les propriétés modélisées avec les paramètres du Tableau 3.13 (charge des ions de terres rares fixée à +2.00e).

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	C_{ij} (eV.Å ¹²)
Si ^{2.4} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Si ^{2.4} -O ^{-1.2}	<i>0.340554</i>	<i>2.006700</i>	<i>2.100000</i>	<i>1.0</i>
R ^{2.00} -R ^{2.00}	-	-	-	-
R ^{2.00} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Eu^{2.00}-O^{-2.00}	0.000373	2.478247	3.770304	1.0
Er^{2.00}-O^{-2.00}	0.000811	2.880949	3.344240	1.0
O ^q -O ^{q'}	<i>0.042395</i>	<i>1.379316</i>	<i>3.618701</i>	<i>22.0</i>

Tableau 3.13 : Paramètres d'interactions atomiques (en **gras** : nouveaux paramètres pour l'interaction R-O, avec R = Eu ou Er ; en *italique* : paramètres de Pedone *et al.*¹⁷). Pour q et q' : la charge partielle de chaque atome d'Oxygène dépend de son propre environnement cationique.

Formule (x)	Er ₂ Si ₂ O ₇ type D (0.50)	Er ₂ O ₃ (1.00)	Eu ₂ O ₃ (1.00)
Modèle	5.92	8.64	7.27
Expérience	5.98	8.69	7.30
Ecart (%)	-1.0%	-0.6%	-0.4%

Tableau 3.14 : Densité (en g/cm³) des modèles de cristaux à 300 K et 1 bar

2. Evaluation des paramètres du potentiel adaptif avec les terres rares

Afin de valider ces paramètres d'interaction du potentiel adaptatif avec les terres rares, on modélise les structures cristallines xRO_{3/2}-(1-x)SiO₂ suivantes : un silicate d'Erbium (x = 0.50, monoclinique, structure de type D suivant Felsche⁹⁶) et la phase cubique (x = 1.00). On effectue une simulation NPT de 40 ps à la

température de 300 K et à la pression de 1 bar, avec les mêmes paramètres de rayons de coupures que pour les systèmes binaires du chapitre précédent : 7.5 Å pour la partie électrostatique (avec un facteur d'atténuation $\alpha = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ pour la méthode de Wolf), 5.5 Å pour la partie Morse (avec une fonction d'atténuation entre 5.0 Å et 5.5 Å), et 7.5 Å pour le rayon d'adaptation de la charge de chaque Oxygène. Les densités obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales dans le Tableau 3.14. L'écart entre le modèle et l'expérience pour ces cristaux est négligeable. Les fonctions de corrélation de paires reproduisent fidèlement les données cristallographiques. Visuellement, on peut observer les atomes osciller autour de leurs positions moyennes expérimentales.

3. Modélisation des verres binaires $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$

3.1. Densités

Des simulations (NPT, 1 bar) de fusion/trempe à 0.5 K/ps sont effectuées sur des distributions atomiques initialement aléatoires pour modéliser des verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ de compositions diverses (avec R = Er ou Eu). Les densités de ces modèles à 300 K et 1 bar, reportées dans le Tableau 3.15, sont représentées dans la Figure 3.37. Il n'y a pas de valeur expérimentale pour effectuer la comparaison. Cependant, comme avec l'oxyde de Magnésium, la densité de ces verres évoluent linéairement avec la fraction molaire de l'ion de terre rare ajouté. On peut noter que cette dépendance linéaire a été mise en évidence expérimentalement par Pope & Mckenzie¹⁰¹ dans les gels de silice dopés jusqu'à 4.3%mol Nd_2O_3 (soit jusqu'à $x = 8.3\%$).

x	0.00	0.01	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60
Er	2.27	2.36	2.60	2.90	3.52	4.18	4.85	5.49	5.53	5.89	6.20
Eu	2.27	2.36	2.56	2.82	3.37	3.90	4.46	4.74	5.02	5.29	5.55

Tableau 3.15 : Densité (en g/cm^3) des modèles de verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ à 300 K et 1 bar, avec R = Er ou Eu

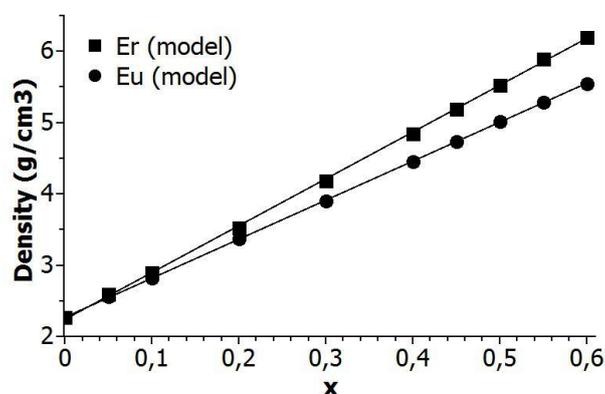


Figure 3.37 : Densité des verres binaires $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$; carrés : modèle avec Er ; ronds : modèle avec Eu ; lignes : approximation linéaire des modèles.

3.2. Structures et environnement des terres rares R³⁺

3.2.1. Dopage à 1% de RO_{3/2}

a) Ion Er³⁺

La Figure 3.38 présente les RDF et CDF à 300 K et 1 bar du verre 0.01ErO_{3/2}-0.99SiO₂ trempé à 0.5 K/ps (238221 atomes, dont 810 Er). On retrouve bien la structure basique du tétraèdre SiO₄, avec une distance Si-O de 1.61 Å. Le maximum du 1^{er} pic de la RDF Er-O est situé à 2.18 Å, et la coordinence Er-O est de 5.9 (avec un cutoff à 2.9 Å). Expérimentalement, dans un verre dopé Er à 1%at, Marcus & Polman⁹⁷ trouvent une longueur de liaison Er-O de 2.28 Å et une coordinence de 6.0. Les coordinences Er-O issues du modèle et de l'expérience sont en très bon accord. La détermination plus courte de la distance Er-O dans le modèle est due à la forme du pic, très asymétrique. Cela tient au fait que l'ion Er³⁺ est lié à des Oxygène pontants et non-pontants. En reprenant la terminologie que Afify & Mountjoy⁷⁰ utilisent dans leur étude de l'agrégation des ions Eu³⁺ dans les verres de silice faiblement dopés, on peut mettre en évidence les contributions dues à chaque type d'Oxygène (voir Figure 2.34 p. 58). A partir de l'encart de la Figure 3.38 et du Tableau 3.16, un ion Er³⁺ est ici entouré en moyenne de 2.8 NBO* à 2.17 Å (Oxygène non-pontant divalent lié à un Er), 0.7 NBO** à 2.24 Å (Oxygène non-pontant trivalent lié à deux Er) et 2.4 BO* à 2.34 Å (Oxygène pontant trivalent lié à un Er). Si maintenant, au lieu de regarder la position du 1^{er} maximum de la RDF, on calcule plutôt le centroïde de ce 1^{er} pic, on trouve une longueur de 2.28 Å pour la liaison Er-O, en parfait accord avec l'expérience.

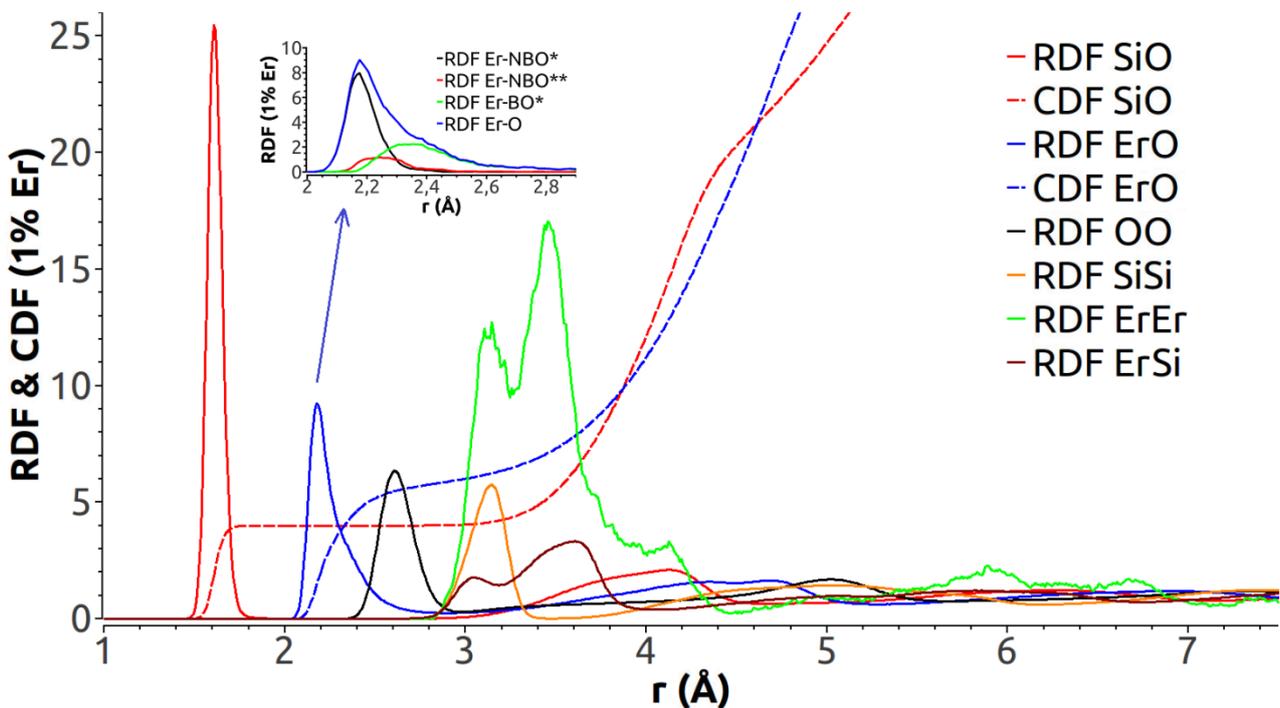


Figure 3.38 : RDF & CDF à 300 K et 1 bar du verre 0.01ErO_{3/2}-0.99SiO₂ trempé à 0.5 K/ps (238221 atomes, dont 810 Er). Encart : RDF détaillant les liaisons Er avec les différents types d'Oxygène.

R^{3+}	Coordinnence R-O / r_{R-O} (position du 1 ^{er} max de la RDF)					r_{R-O} (*centroïde)
	NBO*	NBO**	BO*	Total	Exp. ⁹⁷	
Er ³⁺	2.8 / 2.17 Å	0.7 / 2.24 Å	2.4 / 2.34 Å	5.9 / 2.18 Å	6.0 / 2.28 Å*	2.28 Å
Eu ³⁺	2.7 / 2.24 Å	0.6 / 2.29 Å	2.8 / 2.45 Å	6.1 / 2.23 Å		2.33 Å

Tableau 3.16 : Détail des coordinnences R-O dans les verres $0.01RO_{3/2}-0.99SiO_2$ pour R = Er ou Eu (cutoff Er-O de 2.9 Å et cutoff Eu-O de 3.0 Å).

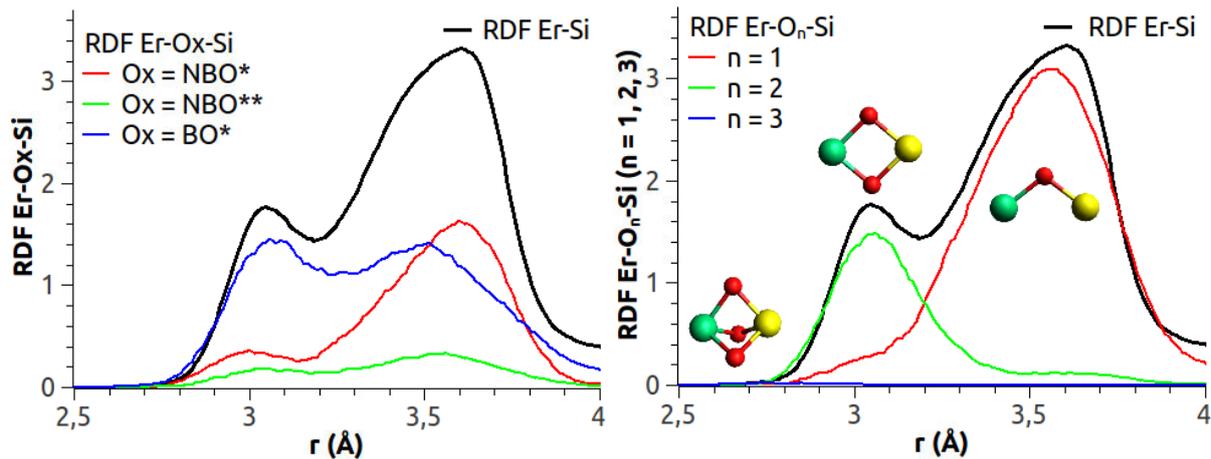


Figure 3.39 : Contributions des Oxygène dans la structure de la RDF Er-Si ; à gauche : contribution des types d'Oxygène ; à droite : contribution du nombre d'Oxygène

La RDF Er-Si présente une structure interne, avec un double pic dont le premier maximum est situé à 3.05 Å, et le deuxième à 3.60 Å. La Figure 3.39 présente à gauche les contributions relatives aux trois cas de figures possibles (Er-NBO*-Si, Er-NBO**-Si et Er-BO*-Si), et à droite les contributions relatives au nombre d'Oxygène se situant entre un Er et un Si. S'il n'y a pratiquement aucune liaison Er-Si réalisée par trois Oxygène voisins, il apparait que le premier maximum correspond à une liaison mettant en jeu deux Oxygène voisins, et que le deuxième correspond à une liaison mettant en jeu un seul Oxygène voisin. De par sa définition, il est normal de voir les NBO* participer essentiellement aux liaisons Er-Si réalisées par l'intermédiaire d'un seul Oxygène (avec une distance Er-Si de 3.60 Å). L'Erbium correspondant se situe ainsi plutôt au voisinage d'un sommet d'un tétraèdre SiO₄. Les liaisons Er-Si réalisées par l'intermédiaire de deux Oxygène mettent principalement en jeu des BO* (avec une distance Er-Si de 3.07 Å). L'Erbium correspondant se situe ainsi proche d'une arête d'un tétraèdre SiO₄. Cette configuration géométrique peut être satisfaite de manière plus rare avec un BO* et un NBO*, et encore plus rarement avec un BO* et un NBO**. Les BO* (et dans une moindre mesure les NBO**) peuvent aussi être impliqués dans des liaisons Er-Si réalisées par un seul Oxygène (avec une distance Er-Si de 3.55 Å).

b) Ion Eu³⁺

La Figure 3.40 présente les RDF et CDF à 300 K et 1 bar du verre $0.01EuO_{3/2}-0.99SiO_2$ trempé à 0.5 K/ps (238221 atomes, dont 810 Eu). On retrouve aussi la structure basique du tétraèdre SiO₄, avec une distance Si-O de 1.61 Å. Le maximum du 1^{er} pic de la RDF Eu-O est situé à 2.23 Å, et la coordinnence Eu-O est de 6.1 (avec

un cutoff à 3.0 Å). Là aussi, ce pic est très asymétrique. A partir de l'encart de la Figure 3.40 du Tableau 3.16, un ion Eu^{3+} est entouré en moyenne de 2.7 NBO* à 2.24 Å, 0.6 NBO** à 2.29 Å et 2.8 BO* à 2.45 Å. En prenant le centroïde de ce 1^{er} pic au lieu de la position du maximum, la longueur de la liaison Eu-O est estimée à 2.33 Å. Cette valeur se rapproche de celle reportée par Afify & Mountjoy⁷⁰, estimée à 2.333 Å (aussi déterminée comme le centroïde du 1^{er} pic de la RDF Eu-O), utilisant le potentiel de Pedone pour modéliser un verre de silice dopé à 1% Eu_2O_3 (soit un dopage à 2% $\text{EuO}_{3/2}$) trempé à 10 K/ps. La principale différence entre les deux modèles (adaptatif et non-adaptatif) se situe au niveau de la coordinence Eu-BO*, qui est de 1.2 dans le modèle non-adaptatif. Cela donne une coordinence globale Eu-O plus faible, de 4.5. D'autres études utilisant des potentiels à charges fixes donnent des coordinences similaires^{102,103}, et il en est de même pour la coordinence Er-O déterminée par Du & Cormack⁶⁹ dans le modèle de verre dopé à 1% Er_2O_3 , qui est de 4.9. La coordinence de 6 donnée par le potentiel adaptatif est donc en rupture avec les valeurs issues des études avec les potentiels à charges fixes. Cependant, plusieurs points permettent de penser que le modèle adaptatif est tout à fait correct. Il y a déjà le bon accord du modèle de verre dopé à 1% $\text{ErO}_{3/2}$ avec les valeurs expérimentales de coordinence et de longueur de liaison Er-O (voir Tableau 3.16). Il y a aussi le bon accord avec les coordinences expérimentales Er-O pour les verres dopés avec davantage de $\text{ErO}_{3/2}$ (voir paragraphe 3.2.2 p. 69). Et il y a enfin sa capacité à reproduire le phénomène de séparation de phase, tout en respectant les largeurs relatives expérimentales des domaines de non-miscibilité des ions Eu^{3+} , Mg^{2+} et Er^{3+} (voir paragraphe 3.3 p. 71). On ne dispose pas de valeur expérimentale fiable de la coordinence de Eu^{3+} dans le verre de silice, mais les similitudes d'environnement entre les ions Eu^{3+} et Er^{3+} et la capacité du modèle adaptatif à reproduire des résultats expérimentaux connus semblent, selon toute vraisemblance, conforter l'idée qu'un ion Eu^{3+} soit aussi entouré de 6 Oxygène.

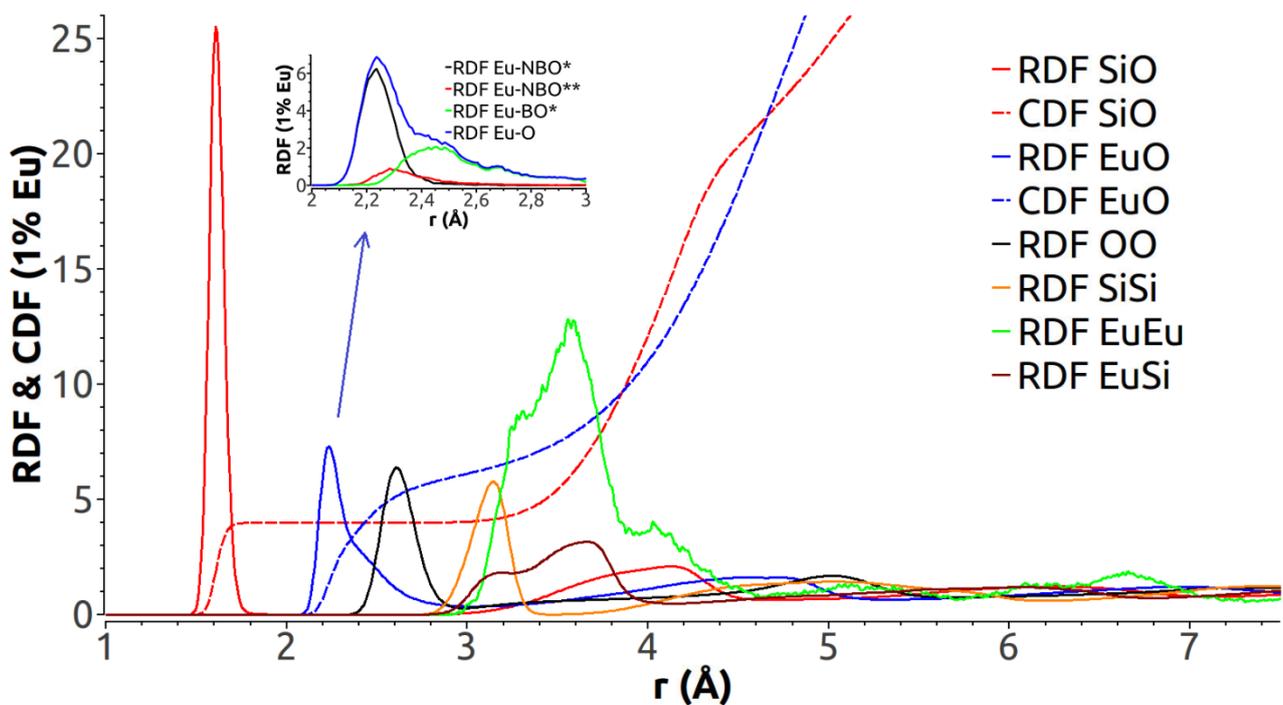


Figure 3.40 : RDF & CDF à 300 K et 1 bar du verre 0.01EuO_{3/2}-0.99SiO₂ trempé à 0.5 K/ps (238221 atomes, dont 810 Eu). *Encart* : RDF détaillant les liaisons Eu avec les différents types d'Oxygène.

c) Agrégation des terres rares

L'existence des Oxygène NBO**, Oxygène non-pontants reliant deux Er (ou Eu), met en évidence l'agrégation de ces terres rares. La Figure 3.41 représente les structures à 300 K et 1 bar des verres 0.01EuO_{3/2}-0.99SiO₂ trempés à 0.5 K/ps, pour R = Er (à gauche) et R = Eu (à droite). Seules les terres rares R sont montrées, avec un code de couleur lié à la taille du cluster formé. Les Er (ou Eu) séparés par moins de 4.7 Å (ou 4.9 Å) forment un cluster (les cutoffs choisis correspondent aux 1^{ers} minimums respectifs des RDF R-R). Dans ces modèles dopés à 1% Er ou 1% Eu, il y a 68% de ces Er et 71% de ces Eu qui sont isolés. Ces pourcentages similaires sont en accord avec les 70% estimés par Afify & Mountjoy dans le verre dopé à 1% Eu₂O₃. Les terres rares non isolées vont majoritairement par paires (22% pour Er et 20% pour Eu), plus rarement par trois (7% pour Er et 5% pour Eu) ou par quatre (2% pour Er et 2% pour Eu), et beaucoup plus rarement au-delà. Pour une trempe beaucoup plus lente (à 6400 ps/palier, comme dans le chapitre précédent), ces pourcentages évoluent un peu : 62% des Eu sont isolés, 22% vont par paires, 10% par trois, 3.5% par quatre et 2.5% par cinq. Le nombre des terres rares isolées diminue, celui des paires évolue peu, tandis que les associations en nombres supérieurs augmentent, montrant une agrégation favorisée par cette trempe plus lente.

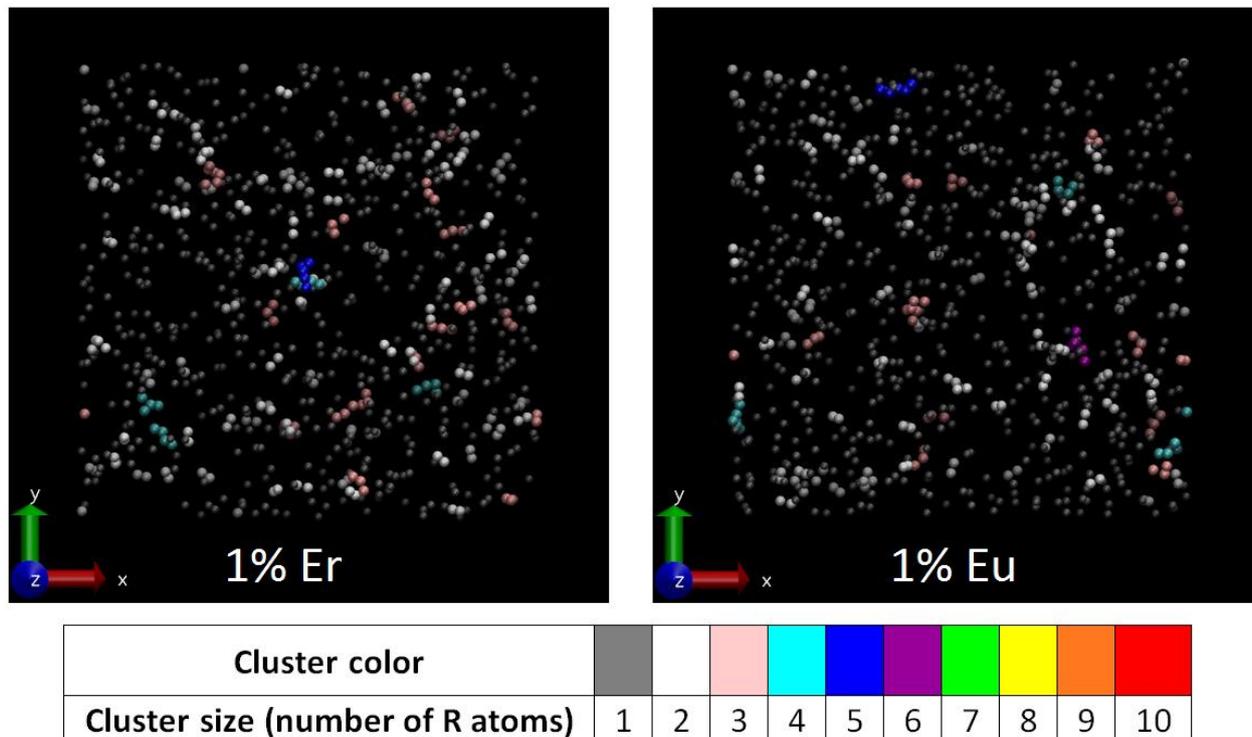


Figure 3.41 : Structures à 300 K et 1 bar des verres binaires 0.01EuO_{3/2}-0.99SiO₂ trempés à 0.5 K/ps, pour R = Er (à gauche) et R = Eu (à droite) ; boîtes cubiques d'environ 150 Å de côté. Seules les terres rares R sont montrées, avec un code de couleur lié à la taille du cluster formé. Les Er (ou Eu) séparés par moins de 4.7 Å (ou 4.9 Å) forment un cluster.

Il s'avère que ce ne sont pas ces différentes associations de clusters qui structurent les RDF Er-Er et Eu-Eu, mais plutôt le nombre d'Oxygène qui font la liaison entre deux de ces terres rares. Différentes contributions correspondant à deux terres rares reliées par 1, 2 ou 3 atomes d'Oxygène sont présentées dans la Figure 3.42. Quand un seul Oxygène relie deux terres rares, la liaison R-R est longue et cela correspond à la queue de la

RDF R-R. Cette distance R-R diminue quand davantage d'Oxygène sont impliqués. Elle est ainsi respectivement de 3.46 Å ou 3.57 Å pour deux Oxygène séparant deux Er ou deux Eu, et raccourcit à 3.12 Å ou 3.30 Å dans le cas où trois Oxygène séparent deux Er ou deux Eu.

Le Tableau 3.17 reporte l'environnement des terres rares en fonction du nombre d'Oxygène réalisant la liaison R-R. Les terres rares isolées sont évidemment exclues de cette statistique. Les Oxygène réalisant une liaison R-R sont du type NBO** ou NNO. En fait, très peu de NNO sont impliqués. Par contre, il est tout à fait cohérent que la multiplicité du nombre d'Oxygène liants deux terres rares soit corrélée avec le nombre de NBO**. Lors d'une liaison R-R simple, les possibilités de combinaisons géométriques sont multiples et c'est pour cela que la zone de la RDF correspondante est large. Mais dans le cas de liaisons multiples, la géométrie plus contraignante donne des liaisons R-R plus courtes. Le nombre de NBO** impliqués augmentant, les possibilités de combinaisons diminuent. C'est pour cela que la largeur du pic de la contribution correspondante rétrécit aussi.

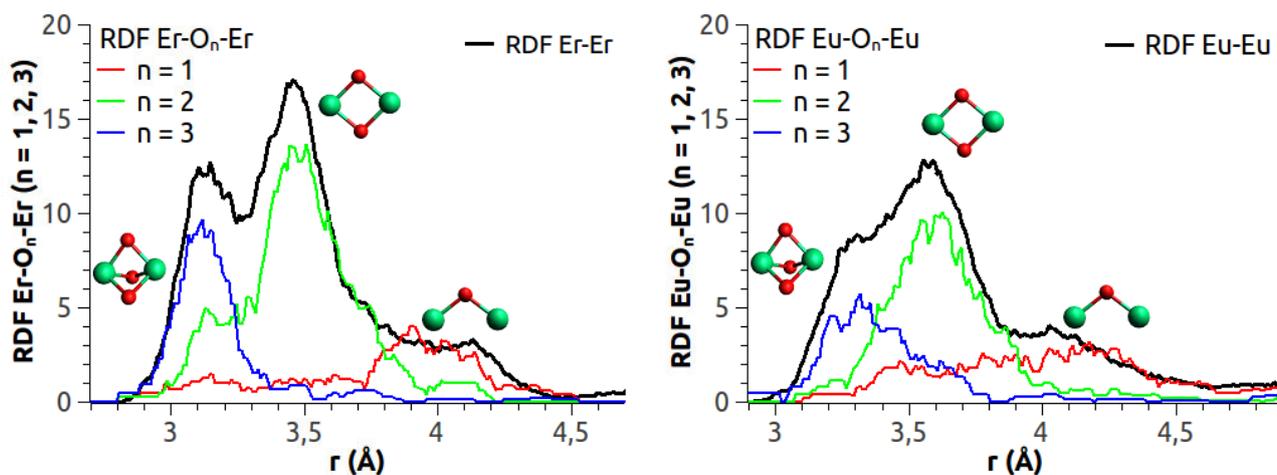


Figure 3.42 : Contributions du nombre d'Oxygène situés entre deux terres rares sur la structure de la RDF R-R dans les verres trempés à 0.5 K/ps ; à gauche : R = Er ; à droite : R = Eu. Code de couleur : R en vert et O en rouge.

Liaison R-R réalisée via NBO** ou NNO par :	Er/Eu entouré de :				
	NBO*	NBO**	BO*	NNO	Total
1 Oxygène	2.3 / 2.2	1.5 / 1.6	1.9 / 2.1	0.1 / 0.1	5.8 / 6.0
2 Oxygène	1.9 / 1.8	2.3 / 2.4	1.7 / 2.0	0.0 / 0.0	5.9 / 6.2
3 Oxygène	1.6 / 1.7	3.3 / 3.1	1.2 / 1.8	0.0 / 0.0	6.1 / 6.6

Tableau 3.17 : Environnement des terres rares R en fonction du nombre d'Oxygène réalisant la liaison R-R.

3.2.2. Mélange à 10 % et 50% de $RO_{3/2}$

La Figure 3.43 représente les RDF & CDF à 300 K et 1 bar des verres $xRO_{3/2}-(1-x)SiO_2$ trempés à 0.5 K/ps, pour R = Eu ou Er et x = 0.01, 0.1 et 0.5. Les tendances pour un dopage à l'Erbium ou à l'Europium sont les mêmes. La distance de la liaison R-O augmente avec le dopage, ainsi que, dans une moindre mesure, la coordinence R-O. Cette coordinence est de 6.1, 6.3 et 6.4 pour la liaison Eu-O (cutoff à 3.0 Å), et de 5.9, 6.1 et 6.2 pour la liaison Er-O (cutoff à 2.9 Å), respectivement pour x = 0.01, 0.1 et 0.5.

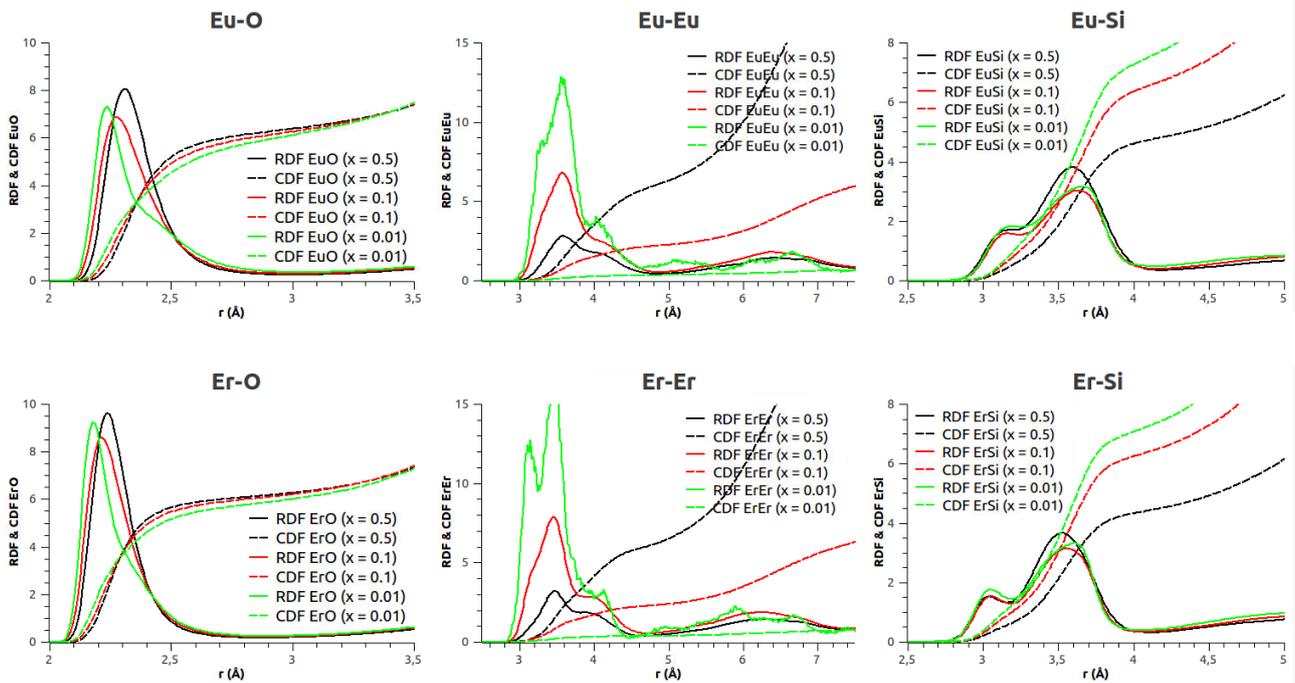


Figure 3.43 : Comparaison des RDF & CDF à 300 K et 1 bar des verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps, pour R = Eu ou Er et pour x = 0.01, 0.1 et 0.5.

Coordinance		$r_{\text{R-O}} (\text{Å})$	R-O	R-NBO*	R-NBO**	R-BO*	R-NNO
%mol $\text{ErO}_{3/2}$	1%	2.18	5.9	2.8	0.7	2.7	0.0
	10%	2.21	6.1	1.5	2.9	1.4	0.3
	50%	2.24	6.2	0.3	4.0	0.3	1.6
%mol $\text{EuO}_{3/2}$	1%	2.23	6.1	2.7	0.6	2.8	0.0
	10%	2.27	6.3	1.5	3.0	1.6	0.2
	50%	2.31	6.4	0.3	4.4	0.4	1.3

Tableau 3.18 : Détail des coordinences R-O pour R = Er et Eu et pour différentes concentration dans le verre de silice ($r_{\text{R-O}}$ est la position du maximum du 1^{er} pic de la RDF R-O ; le cutoff est de 2.9 Å pour Er-O et 3.0 Å pour Eu-O).

L'augmentation de la longueur de la liaison R-O est à mettre en relation avec les contributions des différents types d'Oxygène. Le Tableau 3.18 présente la coordinence des terres rares avec les NBO*, NBO**, BO* et NNO (Oxygène relié à aucun Silicium). Il apparait que, plus sa concentration initiale augmente, moins la terre rare est entourée de NBO* et de BO*, et plus elle est entourée de NBO** et de NNO, avec une majorité de NBO**. Il est donc normal de voir la position du maximum de la RDF R-O se rapprocher de la distance R-NBO**.

La coordinence autour de 6, pour Eu^{3+} aussi bien que pour Er^{3+} , est corroborée par des études expérimentales concernant divers ions de terres rares à diverses concentrations dans la silice. Celles des ions Pr^{3+} , Tb^{3+} et Er^{3+} , à des concentrations allant de 400 à 40000 ppm dans un gel de silice traité à 900-950°C, sont respectivement de 6.0-6.5, de 6.2 et de 5.9-6.3 (Rocca et al.¹⁰⁴). Celle de l'ion Nd^{3+} , à une concentration de 1.9%mol Nd_2O_3

dans un gel de silice traité à 700°C, est de 5.6 (Dimitriev *et al.*¹⁰⁵). Enfin, comme déjà mentionné, la coordinence de l'ion Er^{3+} dans un verre de silice dopé à 1%at est de 6.0 (Marcus & Polman⁹⁷).

3.3. Séparation de phase dans les verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$

La Figure 3.44 présente les structures obtenues à 300 K et 1 bar des verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps pour $x = 0.1, 0.2$ et 0.3 . Les terres rares $R = \text{Er}$ ou Eu sont représentées en bleu, les Si à une distance des terres rares inférieure à 4.1 Å (1^{er} minimum de la RDF Er-Si) ou 4.2 Å (1^{er} minimum de la RDF Eu-Si) sont représentés en orange, et les Si à une distance des terres rares supérieure à 4.1 Å (pour Er) ou 4.2 Å (pour Eu), c'est-à-dire les Si démixés, sont représentés en jaune. Les phases démixées sont, d'une part des phases riches en terre rare R et pauvres en Si, et d'autre part des phases pauvres en terre rare R et riches en Si. Quelle que soit la composition, les simulations montrent que les atomes de Silicium sont partout, dans toutes les phases.

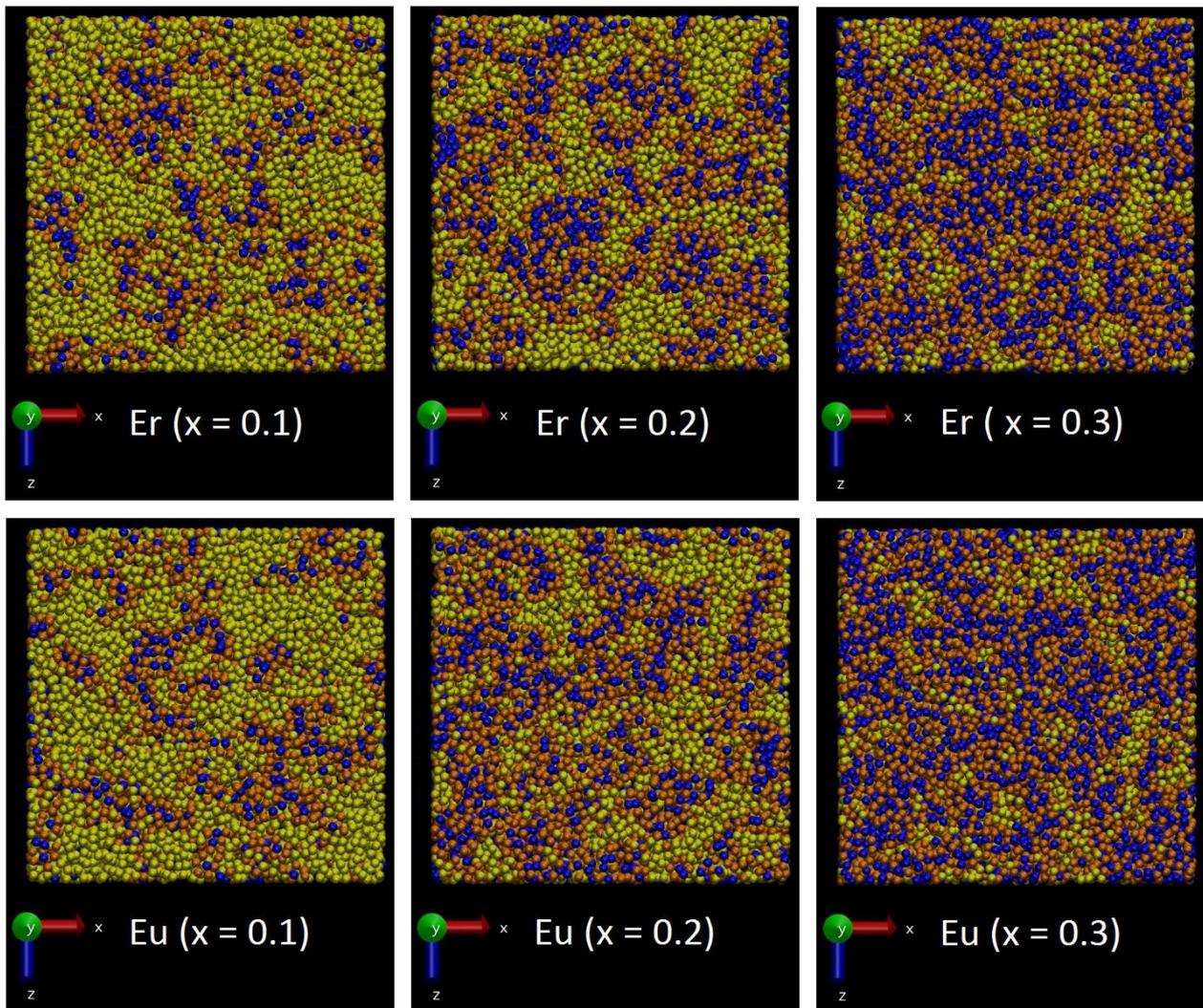


Figure 3.44 : Structures à 300 K et 1 bar des verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps pour $x = 0.1, 0.2$ et 0.3 . Code de couleur : terres rares $R = \text{Er}$ ou Eu (bleu) ; Si (orange) à une distance des terres rares inférieure à 4.1 Å (1^{er} minimum de la RDF Er-Si) ou 4.2 Å (1^{er} minimum de la RDF Eu-Si) ; Si (jaune) à une distance des terres rares supérieure à 4.1 Å (pour Er) et 4.2 Å (pour Eu), c'est-à-dire les Si démixés.

Le Tableau 3.19 présente, en fonction de la composition, le pourcentage d'atomes de Silicium situés à une distance des terres rares supérieure à 4.1 Å (pour Er) ou 4.2 Å (pour Eu), c'est-à-dire les Si qui ont démixés. Ces pourcentages pour des distributions aléatoires ayant la même densité que ces verres trempés y sont aussi reportés. La Figure 3.45 présente simplement les différences de pourcentages de Si démixés entre les verres trempés et une distribution aléatoire de même densité. La différence entre les structures trempées et aléatoires montrent clairement l'existence du phénomène de séparation de phase recréé par ce modèle. Le domaine de non-miscibilité des ions Er^{3+} et Eu^{3+} est très large. Expérimentalement¹¹, ces domaines s'étendent jusqu'à $x = 0.39, 0.40$ et 0.45 , respectivement pour $\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$, et Er^{3+} . Cet ordre est respecté dans nos simulations, avec Eu^{3+} et Mg^{2+} présentant des courbes de formes différentes mais d'une largeur à la base équivalente (jusqu'à $x = 0.50-0.55$), qui sont moins larges que la base de la courbe relative à Er^{3+} (jusqu'à $x = 0.60$). Ces valeurs limites plus grandes que les valeurs expérimentales sont attribuées à la vitesse de trempe très rapide en Dynamique Moléculaire, comme expliqué au paragraphe 3.1 page 50.

x		0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.67
Er^{3+}	0.5 K/ps	100.0	75.7	59.3	37.4	21.5	10.0	6.8	3.8	1.7	0.9	0.0
	Dist. aléatoire	100.0	71.2	50.2	22.7	9.7	3.2	2.3	1.3	0.4	0.1	0.0
	<i>Différence de %</i>	<i>0.0</i>	<i>4.5</i>	<i>9.1</i>	<i>14.7</i>	<i>11.8</i>	<i>6.8</i>	<i>4.5</i>	<i>2.5</i>	<i>1.3</i>	<i>0.8</i>	<i>0.0</i>
Eu^{3+}	0.5 K/ps	100.0	73.4	57.0	33.6	17.5	6.8	4.1	2.0	0.9	0.0	0.0
	Dist. aléatoire	100.0	70.4	48.2	20.3	7.8	2.1	1.4	0.7	0.2	0.0	0.0
	<i>Différence de %</i>	<i>0.0</i>	<i>3.0</i>	<i>8.8</i>	<i>13.3</i>	<i>9.7</i>	<i>4.7</i>	<i>2.7</i>	<i>1.3</i>	<i>0.7</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>

Tableau 3.19 : Pourcentage des Si à une distance des terres rares supérieure à 4.1 Å (pour R = Er) ou 4.2 Å (pour R = Eu) dans les verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps, puis dans une distribution aléatoire de même densité, et la différence entre les structures trempées et aléatoires.

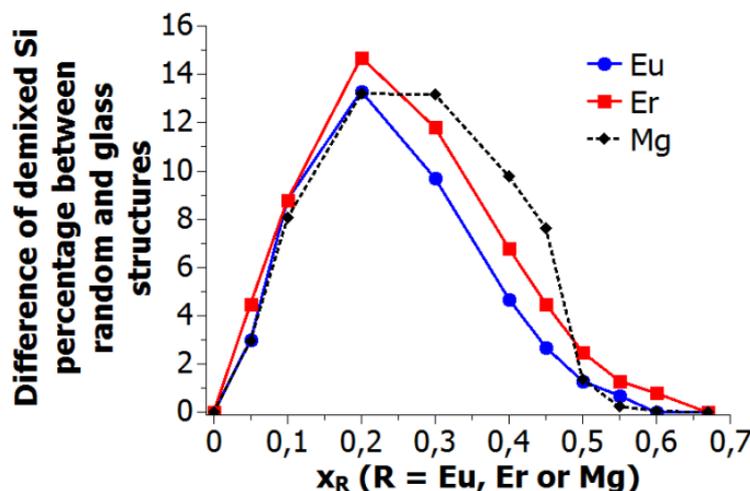


Figure 3.45 : Différence entre les pourcentages des Si démixés dans les verres trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité.

4. Conclusion

Le paramétrage du potentiel adaptatif pour modéliser des verres binaires $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$, avec $R = \text{Er}$ ou Eu , rend compte de la coordinence expérimentale de la terre rare dans les structures vitreuses connues. La terre rare a tendance à s'entourer de six Oxygène et à former des clusters. Dans ces clusters, ce sont les Oxygène non pontants trivalents NBO** qui font la liaison entre ces terres rares. Ce potentiel adaptatif rend aussi compte du phénomène de séparation de phase dans ces verres. Il est intéressant de constater que ce modèle respecte les largeurs expérimentales relatives du domaine de non-miscibilité des espèces Eu^{3+} , Mg^{2+} et Er^{3+} . Cela traduit un paramétrage relatif correct des interactions atomiques dans ce modèle. Cette cohérence permet alors d'aborder l'étude de la formation de nanoparticules dopées terres rares dans les verres ternaires $x\text{RO}_{3/2}-y\text{MgO}-(1-x-y)\text{SiO}_2$.

Chapitre 4 – Formation de nanoparticules dopées terres rares

L'intérêt des ions de terres rares est qu'ils apportent au verre à base de silice des propriétés de luminescence inédites. Leur incorporation permet de concevoir des fibres optiques amplificatrices ou de nouvelles sources laser. Cependant, un verre de simple silice dopé terre rare ne permet pas de profiter de ces nouvelles propriétés car ces ions ont tendance à former des clusters (voir chapitre 3). C'est par exemple le cas des ions Néodyme Nd^{3+} pour lesquels des concentrations supérieures à 100 ppm dans le verre de silice entraînent une extinction de fluorescence¹. A cause de ces agrégats, les transitions radiatives d'excitation et de désexcitation s'effectuent entre terres rares voisines, annulant les bénéfices et leur intérêt. Il faut disperser ces agrégats et une solution consiste à effectuer un co-dopage, par exemple avec l'Aluminium ou le Phosphore pour l'ion Nd^{3+} . Un co-dopage Aluminium permet aussi de dissoudre les agrégats d'ions Erbium² et Europium³, avec les effets attendus sur leurs spectres de fluorescence.

Maintenant, plus qu'un rétablissement, c'est davantage un ajustement des propriétés de luminescence des terres rares qui est recherché, et ce afin de façonner la réponse spectrale du verre dopé. Une voie suivie pour réaliser cet objectif est d'incorporer ces ions luminescents dans des nanoparticules (NP) formées *in situ* dans le matériau par un processus de séparation de phase (voir chapitre 2). Expérimentalement, un co-dopage avec le Magnésium permet à la fois de disperser les ions Erbium Er^{3+} et de former les nanoparticules recherchées⁷, dont la composition nécessite un ajustement minutieux pour effectuer un contrôle de la luminescence « sur mesure ». Toutefois, le nouvel environnement de ces terres rares dans ces NP n'étant pas encore clair, la manière de façonner cette réponse spectrale n'est ni vraiment comprise, ni maîtrisée.

Les paramétrages du potentiel adaptatif réalisés aux chapitres 2 et 3 pour modéliser les verres binaires $y\text{MgO}-(1-y)\text{SiO}_2$ et $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ (avec $R = \text{Er}$ ou Eu) permettent de modéliser des verres plus complexes, comme des verres de silice dopés terres rares et co-dopés Magnésium $x\text{RO}_{3/2}-y\text{MgO}-(1-x-y)\text{SiO}_2$. Le phénomène de séparation de phase conduit à la formation de NP dopées, et la Dynamique Moléculaire permet alors d'en étudier la composition et la distribution, et d'analyser l'environnement des ions Er^{3+} et Eu^{3+} selon la taille des NP les contenant.

1. NP dopées formées par séparation de phase dans les verres $0.01\text{RO}_{3/2}-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ (avec $R = \text{Er}$ ou Eu)

Afin d'étudier l'environnement des terres rares dans ces verres co-dopés, la simulation NPT à 1 bar de la trempe longue décrite dans les chapitres précédents (6400 ps/palier de température) est maintenant réalisée pour modéliser des verres $x\text{RO}_{3/2}-y\text{MgO}-(1-x-y)\text{SiO}_2$, pour $R = \text{Er}$ ou Eu , et plus précisément pour $x = 0.01$ et $y = 0.10$. La boîte cubique, d'environ 150 Å de côté, contient 256014 atomes (dont 864 R, 8829 Mg et 78732 Si).

1.1. Séparation de phase et environnement global des ions Mg^{2+}

La Figure 4.46 compare les structures à 300 K et 1 bar de ces verres $MgO-SiO_2$ non dopé (à gauche ; voir Figure 2.32 p. 56), dopés à 1% $ErO_{3/2}$ (au milieu) ou 1% $EuO_{3/2}$ (à droite). Seuls les Mg sont montrés, avec un code de couleur lié à la taille de la NP les contenant. Les Mg séparés de moins de 4.3 Å les uns des autres sont considérés comme formant une NP.

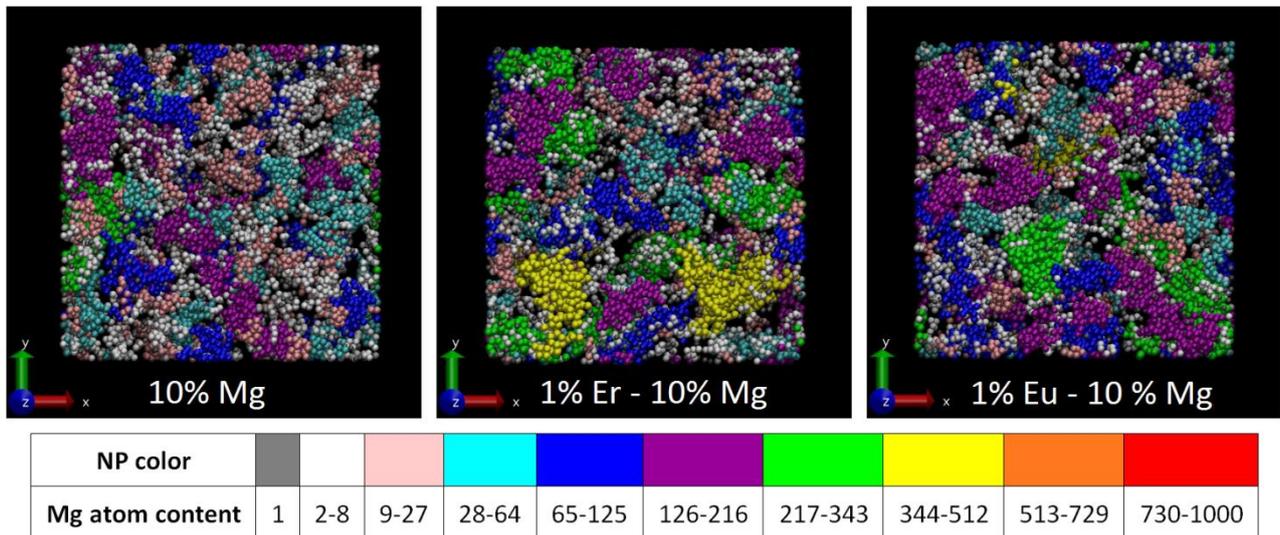


Figure 4.46 : Structures à 300 K et 1 bar des verres $0.01RO_{3/2}-0.10MgO-0.89SiO_2$, sans R (à gauche), pour R = Er (au milieu) ou Eu (à droite) ; boîtes cubiques d'environ 150 Å de côté. Seuls les Mg sont montrés, avec un code de couleur lié à la taille de la NP les contenant.

Alors que dans le verre non dopé, 48.3% des Mg sont impliqués dans des NP contenant au moins 28 Mg, ce pourcentage monte à 64.3% avec le dopage Er^{3+} et 63.5% avec le dopage Eu^{3+} . Cela montre que la séparation de phase est modifiée par la présence des terres rares, et que même si celles-ci sont ajoutées en très faible quantité, elles favorisent la formation des NP. Cette observation est confirmée par les RDF & CDF MgMg sur la droite de la Figure 4.47, où les pics (le 1^{er} ainsi que le 2^e) des RDF MgMg sont plus élevés pour les verres dopés, et les CDF MgMg plus hautes. Le dopage terre rare semble donc favoriser la séparation de phase. Qu'il s'agisse d'un dopage Er ou Eu, il n'y a toutefois pas de différence fondamentale sur la nouvelle structuration de l'environnement de l'ion Mg^{2+} . C'est ce que confirme le détail de la 1^{ère} sphère de coordination Mg-O reportée dans le Tableau 4.20, analysée en fonction des différents types d'Oxygène. Si le nombre de NBO** (Oxygène trivalent lié à un seul Silicium) est plus grand dans le verre dopé que non dopé, ce nombre est le même pour un dopage Er ou Eu. C'est d'ailleurs ce nombre plus important de NBO** dans les verres dopés qui explique le léger allongement global de la liaison MgO, visible sur la RDF MgO sur la gauche de la Figure 4.47. Bien que la séparation de phase soit nettement améliorée par le dopage, l'ion Mg^{2+} reste entouré de 6 Oxygène. Le dopage modifie essentiellement les proportions des différents types d'Oxygène environnants. Enfin, on peut remarquer que, tout comme la fraction différente de MgO ne modifie pas les longueurs des liaisons entre le Magnésium et les différents types d'Oxygène (voir Tableau 2.10 p. 58), le dopage n'a aussi que peu d'influence sur cet aspect. Dans l'ordre croissant, on observe ainsi les longueurs des liaisons Mg-NBO* de 1.92 Å, Mg-NNO de 1.96 Å, Mg-NBO** de 2.03 Å, et Mg-BO* de 2.28 Å. (déterminées comme la position du 1^{er} maximum des RDF - voir encart de la Figure 2.33).

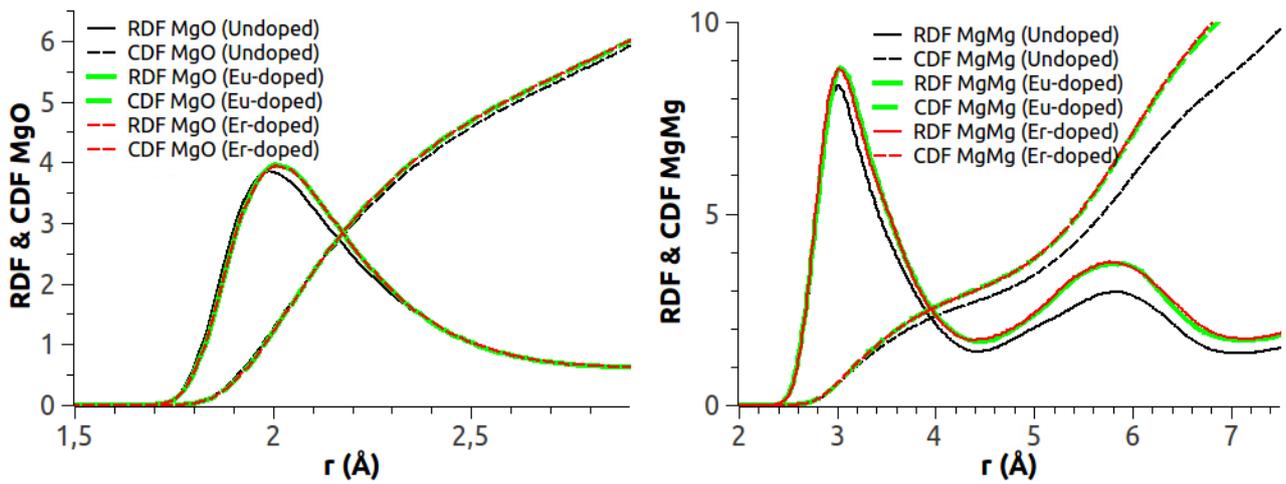


Figure 4.47 : RDF & CDF des paires MgO (à gauche) et MgMg (à droite) dans les verres dopés ou non.

Dopage	Coordinance Mg-O / r_{Mg-O} (position du max)					r_{Mg-O} (centroïde)
	NBO*	NBO**	BO*	NNO	Total	
Aucun	0.7 / 1.92 Å	2.8 / 2.03 Å	2.3 / 2.28 Å	0.1 / 1.96 Å	5.9 / 1.99 Å	2.19 Å
1% Er	0.6 / 1.92 Å	3.2 / 2.03 Å	2.1 / 2.29 Å	0.1 / 1.95 Å	6.0 / 2.01 Å	2.20 Å
1% Eu	0.6 / 1.91 Å	3.2 / 2.03 Å	2.1 / 2.29 Å	0.1 / 1.97 Å	6.0 / 2.01 Å	2.20 Å

Tableau 4.20 : Détail des coordinences Mg-O dans les verres dopés ou non (cutoff Mg-O de 2.9 Å).

1.2. Environnement global des ions R^{3+}

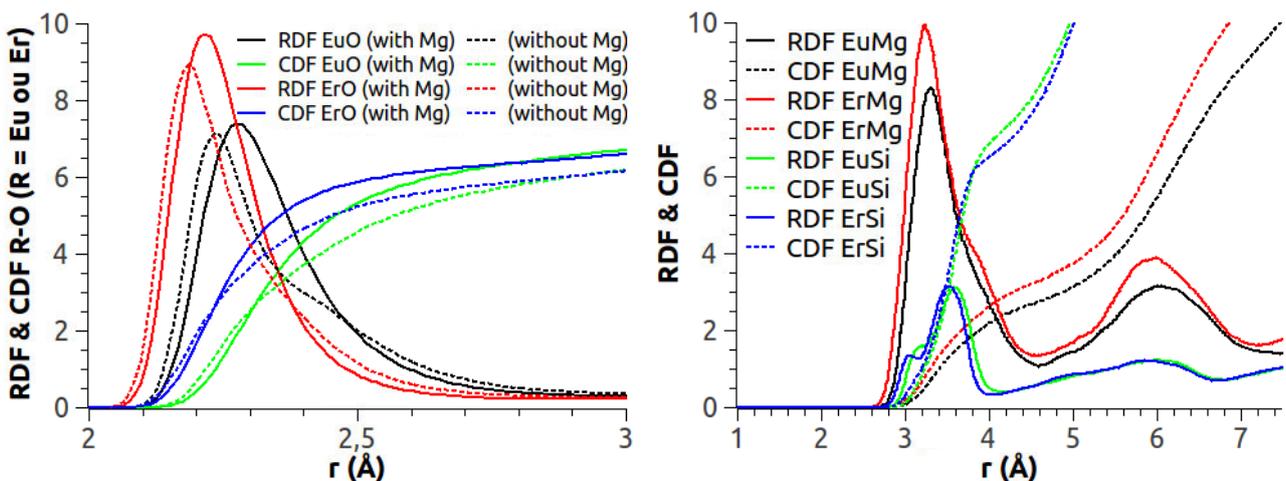


Figure 4.48 : RDF & CDF R-O (à gauche) dans le verre avec ou sans Mg (R = Er ou Eu) ; RDF & CDF R-Mg et R-Si (à droite) dans le verre binaire dopé Er ou Eu.

La Figure 4.48 représente les RDF & CDF des paires Eu-O et Er-O (à gauche), et les compare en fonction de la présence ou non de Magnésium dans des verres ayant tous subit la même trempe longue (6400 ps/palier de

température). On observe un décalage du 1^{er} maximum de ces RDF vers des liaisons R-O plus longues en présence de Magnésium. La position de ce maximum passe de 2.18 Å à 2.22 Å pour la liaison Er-O, et de 2.23 Å à 2.28 Å pour la liaison Eu-O, respectivement sans ou avec Mg. Ce décalage et le changement de forme des RDF R-O indiquent un changement dans le type d'Oxygène entourant la terre rare, correspondant à une proportion de NBO** plus importante (voir les RDF R-O de la Figure 3.43 et le Tableau 3.18 p. 70). Les CDF R-O indiquent que les terres rares parviennent à s'entourer d'un nombre plus important d'Oxygène en présence de Magnésium. On passe ainsi d'une coordinence de 6.0 à 6.5 pour l'ion Er³⁺, et de 6.2 à 6.7 pour l'ion Eu³⁺, respectivement sans ou avec Mg (avec des cutoffs Er-O de 2.9 Å et Eu-O de 3.0 Å). L'environnement des terres rares est donc modifié par la présence du Magnésium. D'ailleurs, comme le montre la Figure 4.48 représentant les RDF et CDF des paires R-Mg et R-Si (à droite) dans les verres binaires dopés R = Eu ou Er, ces terres rares ont tendance à s'entourer de Magnésium. On remarque une structuration de la RDF R-Mg allant même jusqu'à présenter un 2^e pic bien marqué, caractérisant une présence nette de ces Magnésium au moins jusqu'aux seconds voisins cationiques. Dans le voisinage proche, les Erbium sont entourés de 3.3 Mg (cutoff Er-Mg de 4.6 Å) et de 6.7 Si (cutoff Er-Si de 4.1 Å), et les Europium de 2.8 Mg (cutoff Er-Mg de 4.6 Å) et de 7.3 Si (cutoff Er-Si de 4.2 Å). Puisque les Magnésium sont sujets à la séparation de phase, il est clair que ces terres rares se retrouvent ainsi majoritairement dans ces phases riches en Mg, et l'Erbium plus facilement que l'Europium puisqu'il s'entoure de davantage de Mg.

Le pic de la RDF des paires R-Si présente deux contributions distinctes, en lien avec les types d'Oxygène reliant la terre rare au Silicium. La contribution la plus courte, à 3.05 Å pour Er-Si et 3.18 Å pour Eu-Si, est attribuée à des liaisons R-BO*-Si. La plus longue, à 3.53 Å pour Er-Si et 3.59 Å pour Eu-Si, est attribuée à des liaisons R-NBO*-Si et R-NBO**-Si (voir Figure 3.39 p. 66).

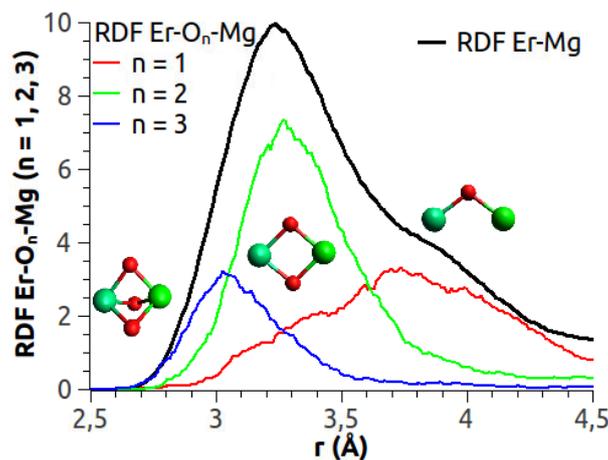


Figure 4.49 : Contributions de nombres d'Oxygène situés entre un Er et un Mg sur la structure de la RDF R-Mg.

La forme asymétrique du 1^{er} pic des RDF des paires R-Mg est attribuée aux nombre d'Oxygène faisant le lien entre une terre rare et un Magnésium, comme le montre par exemple la Figure 4.49 pour la liaison Er-Mg. Celle-ci représente les contributions correspondant à un Er et un Mg relié par 1, 2 ou 3 atomes d'Oxygène. L'observation de ces contributions individuelles permet de comprendre la structure de la RDF Er-Mg. L'épaule vers 3.8 Å correspond à une liaison Er-Mg réalisée par l'intermédiaire d'un seul Oxygène. Il y a ensuite une contribution avec deux Oxygène en commun donnant une liaison Er-Mg de 3.27 Å, puis une

contribution avec trois Oxygène en commun pour une distance Er-Mg de 3.03 Å. Plus il y a d'Oxygène en commun entre un Er et un Mg, plus la distance les séparant est courte.

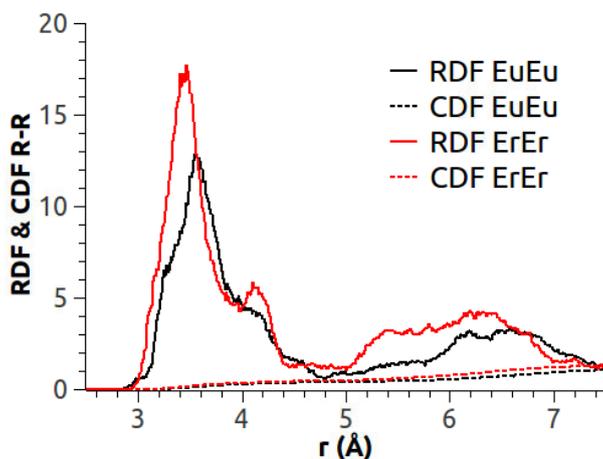


Figure 4.50 : RDF & CDF R-R dans les verres binaires dopés R = Er ou Eu.

La Figure 4.50 représente les RDF & CDF des paires Er-Er et Eu-Eu dans les verres binaires dopés. Avec ou sans présence de Magnésium, on constate la même structuration du 1^{er} pic, faisant apparaître trois contributions dues au nombre d'Oxygène faisant le lien entre deux terres rares (voir Figure 3.42 p. 69). La bosse au-delà de 5.0 Å reste assez marquée, et davantage pour l'Erbium que pour l'Europium. Cela traduit un phénomène d'agrégation encore présent, étudié en détail dans le paragraphe 2.3 p. 83.

2. Analyse des nanoparticules dopées terres rares

2.1. Composition des NP en fonction de leur taille

Les Figure 4.51 & Figure 4.52 montrent les nanoparticules classées suivant leur taille dans les verres $0.01R_{0.3/2}-0.10MgO-0.89SiO_2$, respectivement pour R = Er et R = Eu. Pour rappel, les boîtes cubiques font environ 150 Å de côté. Les lignes brisées représentent le réseau d'atomes Si, O et Mg formant chaque NP. Les Mg situés à moins de 4.3 Å les uns des autres sont considérés comme formant une NP. Les Si situés à moins de 4.0 Å et les Er ou Eu situés à moins de 4.6 Å de ces Mg sont considérés comme appartenant à cette même NP. Un code de couleur est adopté pour discriminer les terres rares isolées ou agrégées dans ces NP : les Er (ou Eu) situés à moins de 4.7 Å (ou 4.9 Å) les uns des autres forment un cluster. La sous-figure *Silica matrix* en haut à gauche représente les terres rares qui n'ont pas de voisin Mg. Les NP sont ensuite représentées en fonction de leur taille : 1 Mg, 2-8 Mg, 9-125 Mg et 126-512 Mg. Le décompte de chacun des atomes constituant ces NP permet d'en établir la composition molaire, dont l'évolution avec la taille est reportée dans le Tableau 4.21.

Il apparaît que plus une NP est grosse, plus elle contient une fraction importante de MgO. C'était le cas pour les NP non dopées (voir Tableau 2.11 p. 59 et Figure 2.35 p. 59), et c'est donc aussi le cas quand elles sont dopées avec des terres rares. D'ailleurs, dopées ou non, les proportions de MgO sont pratiquement les mêmes dans des NP de tailles similaires. La fraction de terre rare qu'incorpore une NP croît aussi avec sa taille. Pour des NP de

petite taille ou de taille moyenne, les compositions sont pratiquement identiques pour un dopage Eu ou Er : 1.6% $RO_{3/2}$ dans des NP de 2-8 Mg et 2.1% de $RO_{3/2}$ dans des NP de 9-125 Mg. Par contre, les grosses NP incorporent davantage de Er que de Eu. Cette observation est corrélée avec le nombre de terres rares sans Mg voisin (voir les sous-figures *Silica matrix* dans les Figure 4.51 & Figure 4.52), où l'on remarque qu'il reste davantage de Eu non incorporés dans les NP que de Er. L'agrégation de ces terres rares reste limitée, même au sein des grosses NP où elles se retrouvent finalement en surconcentration.

Taille de la NP (nombre de Mg dans la NP)	NP dopée Er			NP dopée Eu		
	% $ErO_{3/2}$	%MgO	% SiO_2	% $EuO_{3/2}$	%MgO	% SiO_2
2-8	1.6	16.7	81.7	1.6	16.8	81.6
9-125	2.1	24.7	73.2	2.1	25.4	72.5
126-512	2.6	29.4	68.0	2.2	29.0	68.8

Tableau 4.21 : Composition des NP en fonction de leur taille.

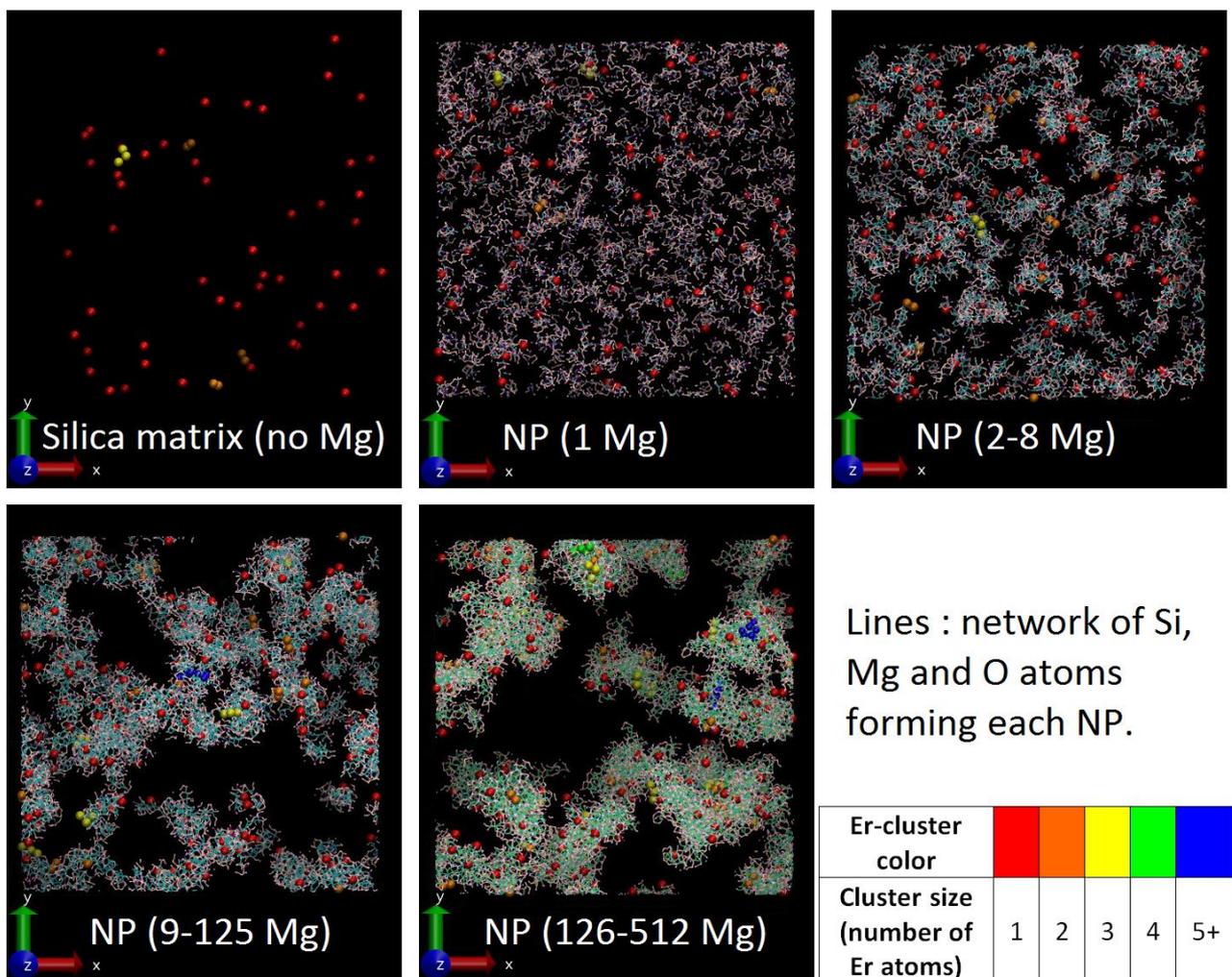


Figure 4.51 : Nanoparticules (NP) dopées Er dans le verre $0.01ErO_{3/2}-0.10MgO-0.89SiO_2$ classées par taille.

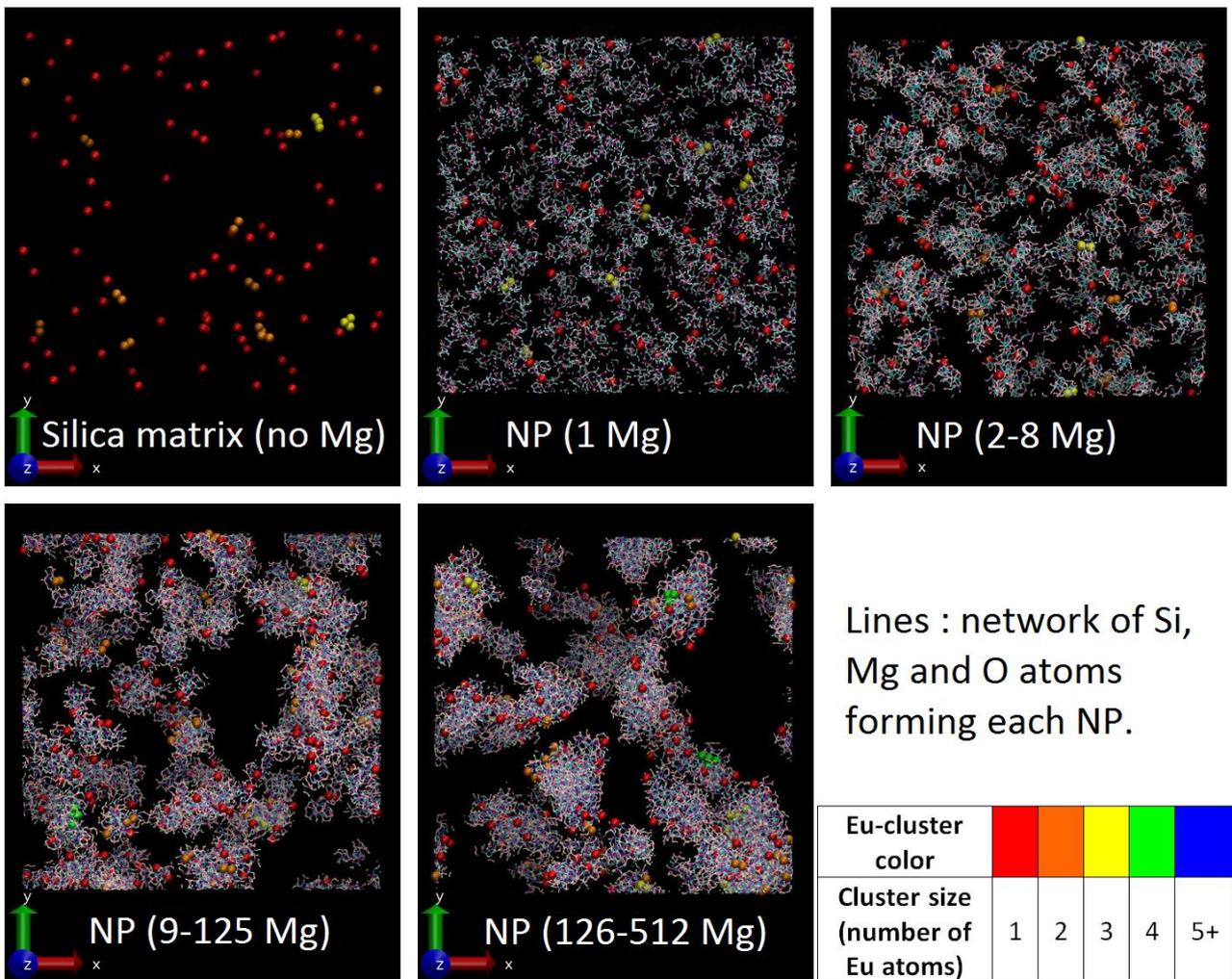


Figure 4.52 : Nanoparticules (NP) dopées Eu dans le verre $0.01\text{EuO}_{3/2}-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ classées par taille.

2.2. Distribution des NP en fonction de leur taille

Les différents atomes de Magnésium étant discriminés selon la taille de la NP dopée qu'ils forment, les RDF des paires Mg-Mg relatives à chaque taille de NP nous renseignent à la fois sur leur étendue moyenne (RDF à moyenne distance) et sur leur distribution dans le verre (RDF à longue distance). Ces RDF sont représentées dans la Figure 4.53 pour des NP de 1 Mg, 2-8 Mg, 9-125 Mg et 126-512 Mg, dopées Er (à gauche) ou Eu (à droite). Les sous-figures du haut concernent les distances Mg-Mg de 2-20 Å, et celles du bas les distances de 15-75 Å. Pour les NP contenant au moins 2 Mg, on retrouve un 1^{er} pic situé à 3.0 Å et un 2^e pic situé à 5.8 Å, en accord avec la RDF globale Mg-Mg (Figure 4.47 à droite). Le pic suivant, situé à 8.2 Å correspond au 3^e pic pour les NP contenant au moins 9 Mg. Le dernier pic distinguable, pour les NP contenant au moins 126 Mg, est situé à 10.6 Å. Les creux entre ces différents pics donnent une estimation dans une approximation sphérique de l'étendue des NP en fonction du nombre de Mg qu'elles contiennent. Ainsi, les NP de 2-8 Mg ont un rayon moyen de 7.2 Å, celles de 9-125 Mg un rayon moyen de 10 Å, et celles de 126-512 Mg un rayon moyen de 12 Å.

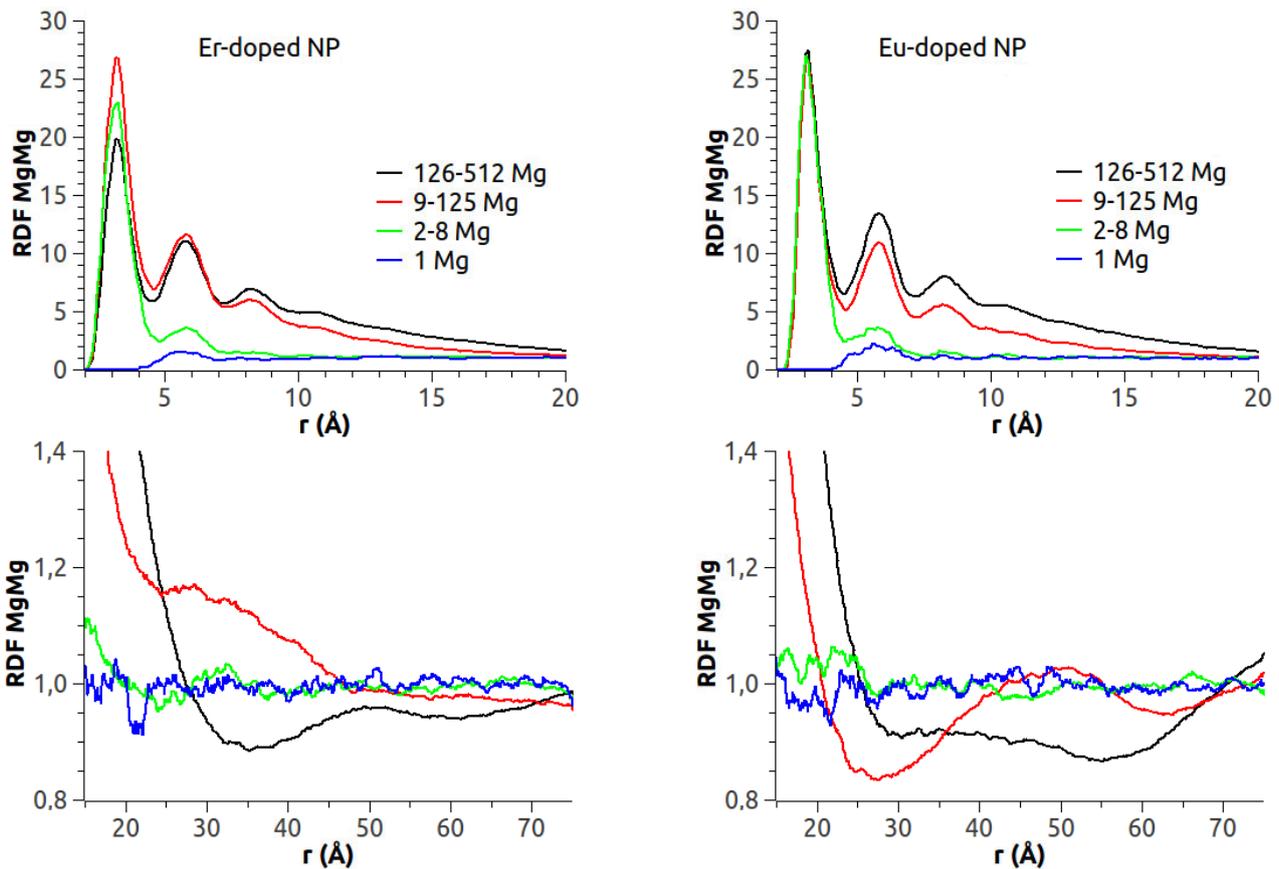


Figure 4.53 : RDF des paires Mg-Mg pour les différentes tailles de NP dopées Er (à gauche) ou Eu (à droite), pour des distances Mg-Mg de 2-20 Å (en haut) ou de 15-75 Å (en bas).

La RDF MgMg des NP contenant un seul Mg croît à partir de 4.3 Å, présente une légère bosse vers 5.8 Å puis oscille très légèrement autour de la valeur 1 pour des distances plus grandes. Cela traduit une répartition plutôt homogène de ces Mg isolés. Au-delà de 20 Å, il est difficile de dire si les NP de 2-8 Mg sont à une certaine distance les unes des autres et elles semblent aussi réparties de manière homogène. Par contre, les RDF à longue distance des NP plus grosses présentent des bosses qui permettent d'estimer la distance moyenne les séparant. Ainsi, les NP de 9-125 Mg respectivement dopées Er ou Eu (courbes rouges) sont séparées en moyenne de 35 Å ou 50 Å. Celle de 126-512 Mg respectivement dopées Er ou Eu (courbes noires) sont séparées en moyenne de 50 Å ou d'un peu plus de 75 Å. Ces RDF représentant à la fois les distributions des paires Mg-Mg *intra* et *inter* NP, les différences de distribution moyenne entre les grosses NP dopées Er ou Eu sont plus à chercher du côté de la non-sphéricité de ces NP et de leur diversité de forme plutôt que d'une réelle différence due à l'espèce dopante. L'aspect non-sphérique des NP a déjà été discuté p. 53 (chapitre 2), en comparaison avec les structures aussi non-sphériques étudiées expérimentalement par APT⁹. Dans l'approximation sphérique, ces déterminations représentent alors plutôt des ordres de grandeur des distances séparant les NP en fonction de leur taille : 35-50 Å pour les NP de 9-125 Mg et 50-75 Å pour les NP de 126-512 Mg.

2.3. Modification de l'agrégation des terres rares

L'ajout de Magnésium a une influence sur l'agrégation des terres rares. On passe ainsi globalement dans le simple verre de silice dopé de 58% d'atomes Er et 62% d'atomes Eu isolés (sans voisin Er ou Eu) à 73% d'atomes Er et 78% d'atomes Eu isolés en présence de Magnésium (cutoffs Er-Er de 4.7 Å et Eu-Eu de 4.9 Å). Les terres rares ont alors une tendance globalement plus faible à former des clusters en présence de Magnésium. Cette tendance globale est vérifiée pour chaque taille de NP, comme le reporte le Tableau 4.22. Quelle que soit la taille de NP, pour un même dopage initial à 1%, et que ce soit avec Er ou Eu, il y a plus d'atomes de terres rares isolés dans ces NP (et même dans la matrice de silice loin des Mg) que dans les simples verres de silice dopés respectifs. De manière corrélée, le nombre de clusters regroupant deux ou trois terres rares (ou plus) diminue en présence de Magnésium.

Il semblerait cependant qu'on atteigne une limite avec les plus grosses NP dopées Erbium. L'Erbium s'incorporant plus facilement que l'Europium dans les NP, on les trouve en proportion assez importante dans les NP contenant 126-512 Mg (2.6% de $\text{ErO}_{3/2}$ - voir composition dans le Tableau 4.21). Par conséquent, le nombre des Er isolés dans ces NP diminue, leur pourcentage redescend à 61%, et des clusters se forment à nouveau. Mais il convient de comparer ces résultats d'agrégation dans les grosses NP avec ce qu'on obtiendrait dans un simple verre de silice dopé à 2.6% $\text{ErO}_{3/2}$ au lieu de 1%. Pour un tel verre ayant subi le même processus de trempe lente, il n'y a que 35% de Er isolés. C'est un pourcentage bien inférieur aux 61% trouvés dans les grosses NP. A proportion égale, l'Erbium est donc bien moins agrégé dans les NP co-dopées Magnésium que sans co-dopage.

Système	Taille de la NP (nombre de Mg dans la NP)	Nombre de Er / Eu	% de R (R = Er / Eu) formant les clusters regroupant :		
			1 R (isolé)	2 R	3 R et +
	0 (sans Mg voisin)	60 / 112	85 / 77	10 / 18	5 / 5
0.01RO_{3/2}-	1 (Mg isolé)	99 / 102	88 / 84	6 / 16	6 / 0
0.10MgO-	2-8	145 / 143	84 / 83	14 / 13	2 / 4
0.89SiO₂	9-125	213 / 260	73 / 78	17 / 18	10 / 4
	126-512	347 / 247	61 / 73	21 / 18	18 / 9
0.01RO_{3/2}-		810 / 810	58 / 62	25 / 22	17 / 16
0.99SiO₂					

Tableau 4.22 : Pourcentage de terres rares formant des clusters en fonction de la taille de la nanoparticule les contenant.

2.4. Environnement des terres rares R³⁺ en fonction de la taille de la NP

Les Tableau 4.23 & Tableau 4.24 reportent respectivement l'environnement des ions Er³⁺ et Eu³⁺ suivant la taille de la NP qui les contient. Plus la NP est grosse, plus les terres rares s'entourent d'Oxygène. On passe ainsi

d'une coordinence Er-O de 6.0 pour un Er sans Mg voisin à 6.7 pour un Er dans une NP de 126-512 Mg. De même, on passe d'une coordinence Eu-O de 6.2 pour un Eu sans Mg voisin à 6.9 pour un Eu dans une NP de 126-512 Mg. On observe que le nombre de NBO* et de BO* diminue quand la taille de la NP augmente, au profit de l'augmentation du nombre de NBO** (Oxygène non pontant trivalent – revoir Figure 2.34 p. 58 pour la terminologie). Cette augmentation est à corrélérer avec la variation du nombre de Mg voisins de ces terres rares, qui augmente aussi avec la taille de la NP. Dans les NP de 126-512 Mg, un Er³⁺ est ainsi entouré de 4.2 Mg et un Eu³⁺ de 3.8 Mg. Quelle que soit la taille de la NP, les ions Mg²⁺ conservent une coordinence Mg-O autour de 6 (voir Tableau 2.11 p. 59). Mais ils ont la capacité de faire des liaisons via des Oxygène trivalents comme les NBO**. C'est ainsi que les ions de terres rares parviennent à satisfaire une coordinence supérieure à 6, via des liaisons R-NBO**-Mg. Plus une NP est grosse, plus elle contient une fraction importante de MgO (voir Tableau 4.21). Cela apporte d'autant plus d'opportunités pour les terres rares de partager ces Oxygène trivalents avec les Mg, et augmenter ainsi leur coordinence.

De manière assez intéressante, les Figure 4.51 & Figure 4.52 montrent que les terres rares ne sont pas vraiment intégrées dans le volume des NP, même pour les plus grosses. Elles sont plutôt situées à l'interface entre ces NP et la matrice de silice (qui ne contient pas de Mg). Cependant, le fait que les ions Er³⁺ soient entourés de plus d'ions Mg²⁺ et de NBO**, et de moins de BO* (Oxygène pontant trivalent) et donc de moins de Si que les ions Eu³⁺, semblent indiquer que les Erbium rentrent plus profondément dans les NP que les Europium.

Taille de la NP (nombre de Mg dans la NP)	Coordination des ions Er ³⁺ avec :							
	NNO	NBO*	NBO**	BO*	Total	Si	Mg	Er
0 (Er sans Mg voisin)	0.0	3.1	0.7	2.2	6.0	7.2	/	0.2
1 (Mg isolé)	0.1	1.6	3.1	1.4	6.2	6.7	1.1	0.2
2-8	0.1	1.2	3.7	1.3	6.3	6.9	1.9	0.2
9-125	0.2	0.9	4.4	1.1	6.6	6.7	3.3	0.3
126-512	0.3	0.7	4.8	0.9	6.7	6.5	4.2	0.5

Tableau 4.23 : Environnement des ions Er³⁺ en fonction de la taille de NP les contenant (cutoff Er-O de 2.9 Å, cutoff Er-Si de 4.1 Å, cutoff Er-Mg de 4.6 Å et cutoff Er-Er de 4.7 Å).

Taille de la NP (nombre de Mg dans la NP)	Coordination des ions Eu ³⁺ avec :							
	NNO	NBO*	NBO**	BO*	Total	Si	Mg	Eu
0 (Eu sans Mg voisin)	0.0	2.7	1.0	2.5	6.2	7.7	/	0.3
1 (Mg isolé)	0.0	1.5	3.4	1.7	6.6	7.3	1.2	0.2
2-8	0.1	1.3	3.5	1.7	6.6	7.4	1.8	0.2
9-125	0.1	0.9	4.4	1.5	6.9	7.2	3.2	0.2
126-512	0.2	0.9	4.6	1.2	6.9	7.0	3.8	0.3

Tableau 4.24 : Environnement des ions Eu³⁺ en fonction de la taille de NP les contenant (cutoff Eu-O de 3.0 Å, cutoff Eu-Si de 4.2 Å, cutoff Eu-Mg de 4.6 Å et cutoff Eu-Eu de 4.9 Å).

3. Conclusion

Cette étude par Dynamique Moléculaire de la formation de nanoparticules dopées terres rares apporte des réponses concernant l'environnement de ces terres rares. Globalement, par rapport à un simple verre de silice faiblement dopé où les ions Erbium et Europium sont entourés de 6 Oxygène (principalement des NBO* et des BO*), ces terres rares en ont maintenant respectivement 6.5 et 6.7 dans les NP co-dopées avec du Magnésium. Ce co-dopage avec le Magnésium diminue le phénomène d'agrégation des ions Erbium et Europium, et ce même dans les NP alors qu'ils y sont en surconcentration. Les ions Erbium s'incorporent en plus grande proportion et plus profondément dans les NP que les ions Europium. Les proportions de terres rares, ainsi que celle de Magnésium, augmentent lorsque la taille de la NP est plus grande. L'environnement en Oxygène change aussi : plus la NP est grande, plus la terre rare est entourée d'Oxygène (jusqu'à pratiquement 7 Oxygène dans les plus grandes NP), dont la majeure partie sont des Oxygène non-pontants, trivalents entre un Silicium, un Magnésium et la terre rare (jusqu'à pratiquement 5 NBO** sur les 7 Oxygène qui l'entourent).

Il en résulte donc un environnement des terres rares qui dépend de la taille des NP formées. C'est là une première étape importante pour comprendre l'origine des modifications à apporter à ce verre nanostructuré pour en façonner les propriétés spectroscopiques.

Chapitre 5 – Déformation du verre de silice et origine structurelle de l'anisotropie dans les fibres

La structure des verres est le sujet de nombreuses études dont Jiang *et al.*¹⁰⁶ en référencent plusieurs. Comme présenté dans le chapitre 1 p. 28, la structure du verre de silice est décrite par un réseau aléatoire tridimensionnel de tétraèdres SiO₄ interconnectés, qui forment un matériau isotrope. Cependant, on sait depuis assez longtemps, grâce à Brückner¹⁰⁷, que des anisotropies et des orientations peuvent être introduites dans le verre fondu par des déformations visqueuses non-Newtoniennes. Un comportement non-Newtonien est caractérisé par des propriétés qui dépendent de la vitesse de déformation. Ce comportement dans les verres silicatés a été étudié par Dingwell¹⁰⁸ & Webb^{109,110} dans le but de comprendre la rhéologie des magmas, et par Simmons *et al.*¹¹¹ et Li *et al.*¹¹² dans le but de comprendre certaines difficultés liées à la fabrication des fibres. Il est associé par Simmons *et al.*¹¹¹ à des réarrangements structuraux qui se produisent dans le matériau. Ainsi, une origine structurelle est avancée pour expliquer des changements macroscopiques, comme la biréfringence¹¹³ des fibres en E-glass (verre silicaté) ou, plus récemment, les différentes réponses élastiques, axiale et radiale¹¹⁴, des fibres en silice soumises à une contrainte mécanique élastique.

L'existence d'une anisotropie dans les fibres en silice est un fait avéré. Néanmoins, malgré de nombreuses tentatives, la nature topologique des réarrangements structuraux mis en jeu n'est pas encore élucidée. La plupart des simulations numériques développées pour étudier la déformation des verres sont des simulations à température ambiante ou à des températures inférieures à la celle de la transition vitreuse. Un verre de silice soumis à une traction a été modélisé par Pedone *et al.*¹¹⁵ pour étudier sa déformation en fonction de la contrainte à des températures de 100 K, 300 K et 700 K. Yuan *et al.*¹¹⁶ ont étudié la taille du système, la vitesse de trempe et la vitesse d'étirage à des températures allant jusqu'à 1500 K afin de reproduire la fracture fragile de nano-fils de silice amorphe. Rountree *et al.*¹¹⁷ ont simulé un verre de silice soumis à une contrainte de cisaillement à 300 K pour prévoir une anisotropie permanente induite par un comportement plastique. Cette anisotropie est due aux liaisons Si-O-Si qui restent alignées selon la direction de contrainte et de déformation. Une étude expérimentale par diffraction de rayons X, réalisée par Sato *et al.*¹¹⁸ sur un verre de silice après sa détente, a montré une déformation permanente, équivalente à une contrainte persistante, expliquée par une reconstruction anisotrope des liaisons inter-tétraèdres Si-O-Si, validant ainsi la prévision ci-dessus.

Ce chapitre se concentre sur le processus d'étirage à haute température pour obtenir une fibre en silice. Réalisée typiquement à 2300 K, c'est une étape cruciale, commune à la plupart des procédés de fabrication de fibres optiques, qui a un impact important sur leurs propriétés finales, telles que le profil d'indice optique ou les contraintes résiduelles. Lancry *et al.*⁶² ont étudié les effets de plusieurs paramètres expérimentaux (vitesse, tension et température d'étirage, et profil de refroidissement). Les fibres obtenues présentent des profils variés de température fictive, caractérisant des structures différentes à l'échelle nanométrique. Des simulations par Dynamique Moléculaire permettent de mettre en évidence les modifications structurelles induites par cette étape. Ainsi, une modélisation tout juste publiée¹¹⁹ du processus complet pour obtenir une fibre permet d'en

étudier les effets sur la structure de la silice. Les propriétés physiques radiales et axiales de la fibre modélisée sont comparées entre elles, permettant de caractériser le type d'anisotropie. Une étude poussée des anneaux de silice révèle leur rôle essentiel, à l'origine de cette anisotropie. Finalement, ces simulations vérifient le lien expérimental entre cette anisotropie et le comportement non-Newtonien, puisque les réarrangements anisotropes mis en jeu conduisent à un comportement non-Newtonien du modèle de verre fondu, dont les propriétés dépendent de la vitesse de la déformation.

1. Simulation du processus d'étirage à chaud pour obtenir une fibre

1.1. Protocole de la simulation

Le modèle de verre de silice utilisé ici est celui du chapitre 1. Les simulations sont réalisées à la pression constante de 1 bar et en contrôlant la température (ensemble NPT). Trempé à la vitesse de 5 K/ps, ce verre a une densité de 2.28 g/cm^3 et une température de transition vitreuse T_g de $2620 \pm 40 \text{ K}$. Cette densité, 3.6% plus élevée que la valeur expérimentale de 2.20 g/cm^3 , est en accord avec le comportement anormal du verre de silice discuté au chapitre 1 p. 33. La surestimation de T_g est déjà discutée, au chapitre 1 p. 31, et n'impacte pas la structure du verre. Ainsi, c'est ce modèle qui sert de préforme pour être étirée et devenir une fibre.

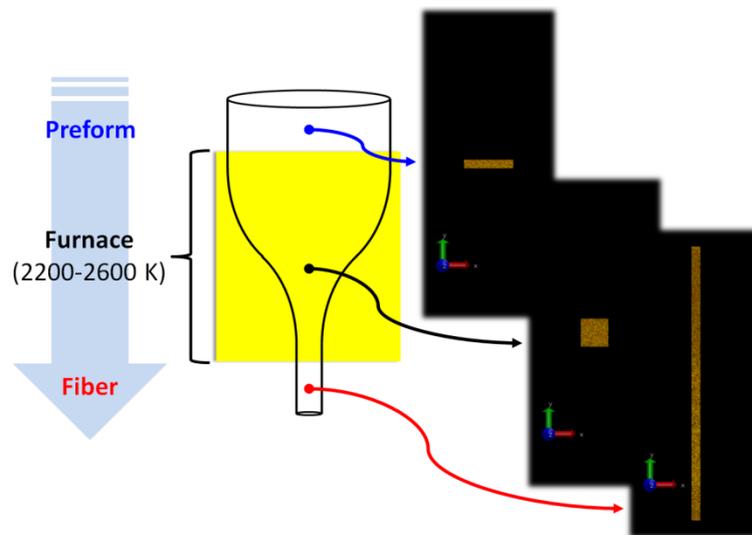


Figure 5.54 : Protocole expérimental d'étirage et rendu 3D de trois étapes de la simulation : étape initiale (préforme), pendant l'étirage à haute température, et étape finale (fibre).

Expérimentalement, la préforme en silice est placée au sommet d'une tour de fibrage et elle est chauffée entre 2200 K et 2600 K. Il s'agit d'une température plus élevée que sa température de ramollissement de 1900 K, qui elle-même est plus élevée que la température expérimentale de transition vitreuse d'environ 1450 K. Selon Urbain *et al.*¹²⁰, cette gamme de températures correspond à des viscosités de travail comprises entre 10^3 et 10^5 Pa.s. La silice fondue coule sous l'effet de la gravité, et forme une fibre qui est tirée vers le bas pour maintenir le processus. La simulation de Dynamique Moléculaire, schématisée sur la Figure 5.54, consiste à modéliser un

élément de volume du verre de silice situé le long de son axe, au centre de la préforme. Il est soumis à une déformation uniaxiale à haute température, puis à un refroidissement et un relâchement des contraintes. La boîte de départ, d'un volume approximatif de $300 \times 50 \times 300 \text{ \AA}^3$, contient 314928 atomes. Elle est chauffée à 2700 K et 1 bar, puis équilibrée. Le choix de cette température est guidé par le processus réel, où la température de déformation est supérieure à T_g . L'étirage uniaxial est réalisé par un algorithme NPT anisotrope reproduisant une déformation naturelle suivant l'axe y , avec une « vitesse de déformation réelle constante » : la hauteur évolue comme $L_y(t) = L_{y0}e^{vt}$ avec une « vitesse réelle de déformation » (true strain rate – TSR), aussi dénotée v , de 10^9 s^{-1} , tandis qu'aucune contrainte n'est imposée aux faces latérales (seulement les interactions dues aux atomes situés dans les répliques de la boîte, en application des conditions aux limites périodiques). Après 3500 ps, le volume de la boîte est approximativement de $50 \times 1800 \times 50 \text{ \AA}^3$. A ce stade, elle est considérée comme se trouvant en dehors du four et elle doit donc être refroidie. Les procédures expérimentales de refroidissement peuvent être passives dans les grandes tours de fibrages, ou forcées¹²¹ quand de grandes vitesses d'étirage sont nécessaires, ou éventuellement contrôlées, avec des profils de température spécifiques conduisant à des dépôts de brevets. Dans cette simulation, la boîte est soumise simultanément et progressivement pendant 300 ps à un relâchement de la contrainte uniaxiale σ_y et à un abaissement de la température, pour atteindre respectivement 1 bar et 300 K. Enfin, elle est équilibrée à température ambiante. La densité de la fibre obtenue est de 2.22 g/cm^3 . Aucune fracture n'est observée. Les traitements thermiques comme les recuits ne sont pas étudiés dans ce travail.

1.2. Pertinence et limitations du protocole proposé

A une échelle plus grande, en assumant un écoulement laminaire 2D symétrique par rapport à son axe dans un système cylindrique, l'utilisation d'un modèle de dynamique des fluides, dont le volume est discrétisé, conduit à une déformation de la préforme plus complexe¹²² qu'une simple élongation. Toutefois, la taille des éléments de volume, d'au moins 4 \mu m dans la direction radiale, est bien plus grande que la taille de la boîte de simulation. Dans ces conditions, une simple élongation reste une très bonne approximation à l'échelle nanométrique.

Le choix de 50 \AA comme plus petite dimension initiale et finale représente une distance minimale pour effectuer une statistique de la structure à moyenne échelle jusqu'à des anneaux d'une taille de 14 membres tétraédriques. Les autres dimensions initiales et finales sont dictées par le choix de la vitesse de déformation et par les ressources de calcul à disposition. Pedone *et al.*¹¹⁵ utilisent des vitesses de déformation linéaire (Engineer strain rate – ESR) de 10^8 et 10^9 s^{-1} pour étudier le verre de silice soumis à une contrainte de traction à 300 K. Il semble donc qu'un TSR v de 10^9 s^{-1} soit adéquat pour étudier un étirage juste au-dessus de la température de transition vitreuse. D'ailleurs, à partir de la courbe contrainte-déformation de la Figure 5.55 obtenue lors de la simulation, le petit dépassement de contrainte (petite bosse dépassant la moyenne de 7%) entre les domaines de déformation élastique et plastique confirme que ce choix de TSR est suffisamment lent pour permettre aux restructurations moléculaires de s'effectuer, évitant ainsi de casser la structure du verre¹¹¹. Pendant la déformation plastique, la contrainte uniaxiale demeure pratiquement constante autour de 1.5 GPa et permet de calculer la viscosité apparente¹¹¹ $\eta = \sigma_y/3$, évaluée à 0.50 Pa.s. Cette valeur est normalement trop faible pour que la silice fondue supporte les vitesses d'étirage expérimentales courantes, et un tel matériau

serait trop liquide pour former une fibre. Néanmoins, les vitesses d'étirage en Dynamique Moléculaire sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures aux vitesses expérimentales courantes, et la courbe contrainte-déformation de la Figure 5.55 confirme que le modèle de silice supporte cette déformation sans se fracturer, et qu'il est donc à même de former une fibre en subissant une contrainte d'écoulement visqueux.

La viscosité apparente η est comparée à la viscosité η_0 du matériau non contraint (la préforme) à la même température. En appliquant la méthode de Green-Kubo adaptée par Jones *et al.*¹²³, cette viscosité Newtonienne η_0 est évaluée à 0.7 Pa.s à 2700 K. La viscosité apparente η est plus faible que η_0 . Cela qualifie la simulation du processus d'étirage à haute température comme étant un écoulement visqueux non-Newtonien. Par conséquent, la fibre possède des propriétés qui dépendent de la vitesse d'étirage et cet aspect est discuté plus en détail dans le paragraphe 4 p. 95.

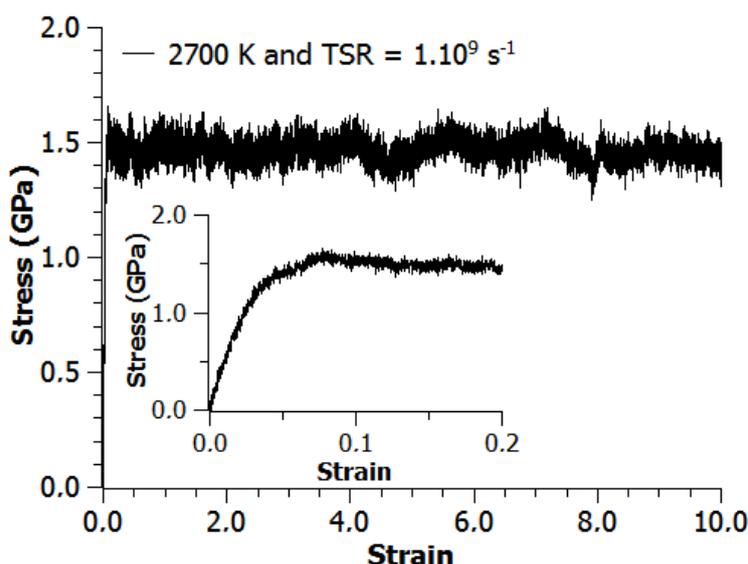


Figure 5.55 : Courbe contrainte-déformation durant le processus d'étirage. La contrainte pendant la déformation plastique est d'environ 1.5 GPa. *Encart* : domaine de déformation élastique suivi d'un petit dépassement de 7% par rapport à la moyenne.

On peut remarquer que, avec le potentiel de Pedone *et al.*¹⁷, la viscosité du modèle est inférieure de deux ordres de grandeur à la viscosité expérimentale de 335 Pa.s reportée par Urbain *et al.*¹²⁰ à 2755 K. Si le potentiel BKS utilisé par Horbach & Kob⁵⁹ donne une viscosité de seulement un ordre de grandeur en dessous de la valeur expérimentale, le problème est que la température de transition vitreuse T_g de ce modèle est encore plus surestimée. Dans les mêmes conditions, le verre de silice BKS possède une température de transition vitreuse T_g de 3130 K, et une viscosité Newtonienne de 1.2 Pa.s à la température de 3200 K (juste au-dessus de T_g). Ainsi, quel que soit le potentiel utilisé, une simulation d'étirage juste au-dessus de la température de transition vitreuse se fait à peu près à la même viscosité. Le verre de silice BKS étiré à 3200 K avec une vitesse TSR de 10^9 s⁻¹ donne ainsi des résultats similaires à ceux présentés ci-après, obtenus avec le potentiel de Pedone.

A la fin de la simulation, la déformation $\varepsilon(t) = e^{vt} - 1$ est d'environ 36, donnant un rapport d'environ 6 entre les dimensions latérales initiales et finales. C'est une valeur très éloignée du rapport des diamètres de la préforme et de la fibre usuellement obtenues en laboratoire, qui est d'environ 80. Pour atteindre un tel rapport à l'issue d'une simulation par Dynamique Moléculaire, les dimensions latérales initiales devraient être 14 fois plus

grandes, impliquant presque 200 fois plus d'atomes pendant environ 9000 ps. Cela demande des ressources de calculs bien supérieures à celles dont nous avons pu disposer. Cependant, les statistiques obtenues ci-après sont présumées donner une réelle tendance.

2. Anisotropie structurale due aux anneaux de petite taille

2.1. Connexion du modèle aux comportements structurels connus

La structure en anneaux (n -Membered Rings, dénotés nMR) des verres de silice a été présentée au chapitre 1 p. 28. La Figure 5.56 représente les distributions de la taille n des anneaux dans les modèles de préforme et de fibre. La connexion possible avec les déterminations expérimentales de ces distributions dans des verres de silice en 2D est discutée au chapitre 1 p. 35. Les différences entre la préforme et la fibre semblent minimales. Cependant, expérimentalement, la spectrométrie Raman est très sensible à la population des 3MR et des 4MR, qui sont considérés comme des défauts dans le verre de silice. Ainsi, Alessi *et al.*¹²⁴ montrent que la fibre contient davantage de 3MR et 4MR que la préforme. Cette observation expérimentale est corroborée par la simulation. En effet, le modèle de préforme contient 1406 3MR, représentant 0.65% du nombre total d'anneaux, alors que le modèle de fibre en contient 1685, soit 0.80% du nombre total d'anneaux. Les 3MR sont plus nombreux d'environ 20% dans la fibre que dans la préforme. La même tendance est vérifiable dans les modèles pour les 4MR. Le modèle et l'expérience sont donc en accord sur cette évolution structurale entre la préforme et la fibre.

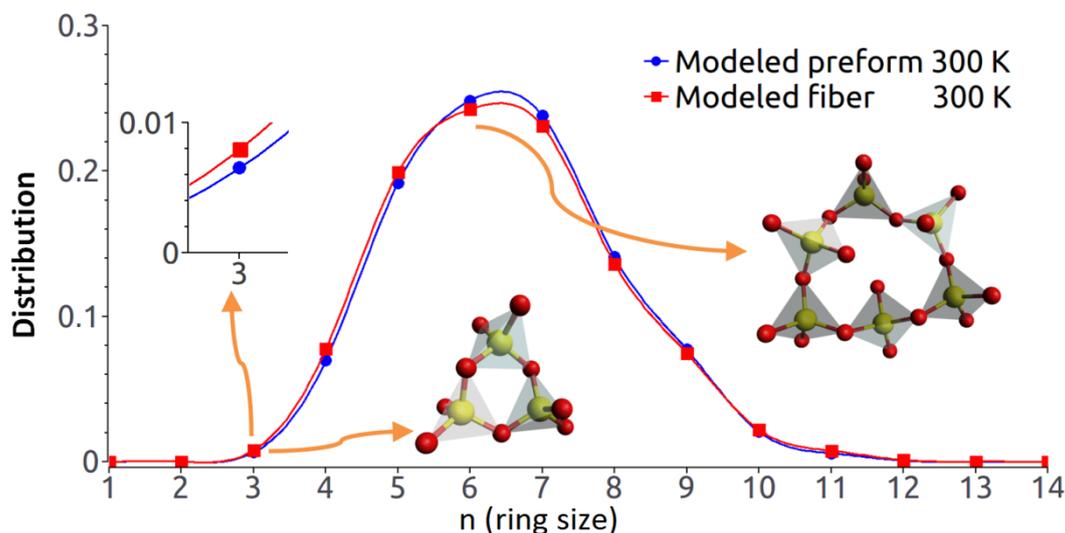


Figure 5.56 : Distribution de la taille n des anneaux dans les modèles de préforme et de fibre en verre de silice. Etirage réalisé à 2700 K avec une vitesse de 10^9 s^{-1} . Les points sont reliés par une courbe arbitraire.

2.2. Orientation persistante des petits anneaux dans la fibre

L'orientation des anneaux de silice n'a été étudiée qu'une seule fois par Ghemid *et al.*¹²⁵. Considérant qu'ils ont étudié une compression uniaxiale (alors qu'il s'agit ici d'une traction uniaxiale) et malgré une faible statistique,

leurs conclusions sur les anneaux de la plus petite taille sont cohérentes avec celles obtenues dans ce chapitre. Cependant, leur implication dans des propriétés anisotropes au niveau macroscopique n'a été que supposée. Les résultats présentés ci-après présentent une meilleure statistique, spécialement pour les petits anneaux qui ne sont pas nombreux, et permettent d'étendre les conclusions.

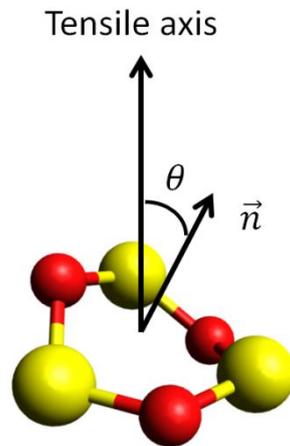


Figure 5.57 : Vecteur unitaire \vec{n} normal à la surface moyenne d'un 3MR (Silicium en *jaune* et Oxygène en *rouge*).

Pour chaque anneau, l'équation de son plan moyen est déterminée par la méthode de moindres carrés, conduisant aux composantes du vecteur unitaires \vec{n} perpendiculaire à cet anneau, avec l'angle $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$ définissant son orientation par rapport à l'axe de traction, comme schématisé sur la Figure 5.57. Une valeur scalaire $n_y \in [0, 1]$ est obtenue par la projection de \vec{n} sur l'axe de traction, qui est ici l'axe y . A titre d'exemple, $n_y = 1$ signifie que la surface moyenne de l'anneau est perpendiculaire à l'axe de traction, alors que $n_y = 0$ rend compte d'une orientation telle que cet axe est dans le plan de l'anneau. Une propriété essentielle de cette projection est sa distribution uniforme dans un matériau isotrope.

Avant d'aller plus loin, il est important de noter que le suivi d'un anneau spécifique durant le processus complet de la simulation n'est pas possible. Pendant que la boîte se déforme, et suite aux mouvements des tétraèdres SiO_4 , les anneaux sont continuellement créés et détruits. Ainsi, à cause de sa durée de vie très courte, un 3MR peut rarement être suivi au-delà de 20 ps (soit environ 0.5% du temps total de la simulation). Cette courte durée de vie est cohérente avec l'étude¹²⁶ des zéolithes en silice, qui montre que les 3MR sont les anneaux les moins stables. Par conséquent, cette étude de l'orientation des anneaux traite de l'évolution des ensembles statistiques successifs, et les distributions d'orientation pendant le processus d'étirage sont représentées dans la Figure 5.58a, pour les 3MR, 4MR, 5MR et 6MR. Dans cette figure, la projection n_y de \vec{n} sur l'axe de traction est simplement discriminée comme étant « inférieure » ou « supérieure » à 0.5, caractérisant respectivement un anneau ayant tendance à être parallèle ou perpendiculaire à l'axe de traction. Plus le segment reliant ces deux contributions est incliné, plus il y a d'anisotropie structurelle.

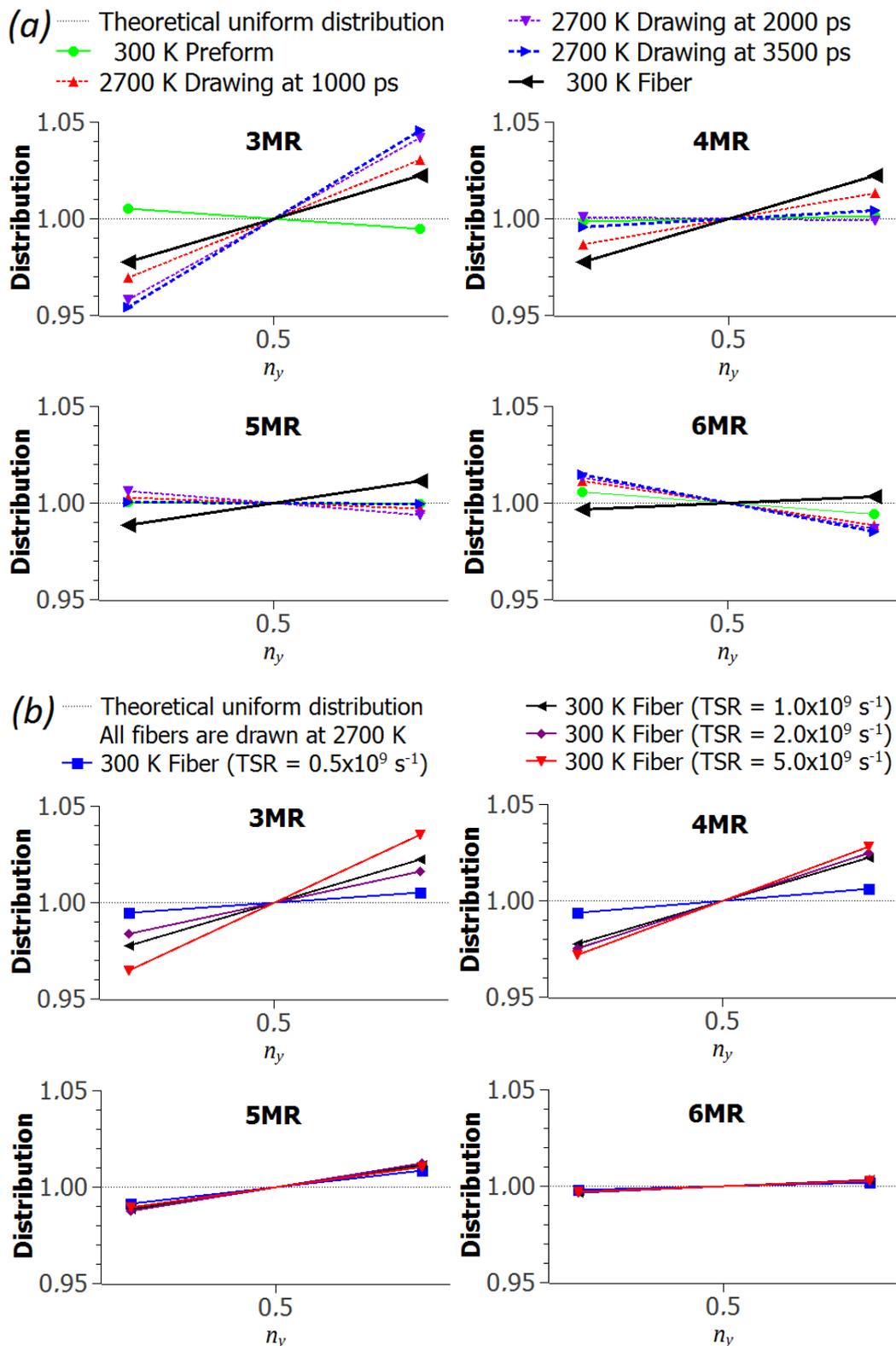


Figure 5.58 : Orientation des anneaux induite par le processus d'étrage. (a) Pendant l'étrage à 2700 K avec une vitesse TSR de 10^9 s^{-1} ; (b) Influence de la vitesse de déformation (TSR) sur l'orientation à 300 K des anneaux dans les fibres tirées à 2700 K. La projection n_y de \vec{n} sur l'axe de traction est simplement discriminée comme étant « inférieure » ou « supérieure » à 0.5, caractérisant respectivement un anneau ayant tendance à être parallèle ou perpendiculaire à l'axe de traction. Plus le segment reliant ces deux contributions est incliné, plus il y a d'anisotropie structurale.

Une distribution uniforme est vérifiée pour les anneaux de chaque taille dans la préforme à 300 K. La légère déviation de 0.5% par rapport à l'uniformité pour les 3MR et les 6MR s'explique par le nombre assez faible de 3MR (1406 3MR, représentant 0.65% du nombre total d'anneaux), et par les différentes formes que les 6MR, plus flexible, peuvent avoir. Lors de l'étirage à 2700 K, les 3MR se montrent particulièrement réactifs. Leur surface moyenne tend à s'orienter perpendiculairement à l'axe de traction, et ils conservent cette orientation jusqu'à la fin de cette étape à haute température. Pendant la relaxation, alors que la contrainte uniaxiale et la température diminuent, cette orientation induite devient moins prononcée, mais elle persiste dans la fibre à 300 K. Les 4 MR et 5MR semblent ne pas être affectés pendant l'étape à haute température, mais plutôt pendant la relaxation, où ils acquièrent une orientation persistante avec une tendance à être aussi perpendiculaires à l'axe de traction dans la fibre à 300 K. A la différence des autres, les 6MR ont tendance à orienter leur surface moyenne parallèlement à l'axe de traction à 2700 K, et à ne plus être contraints à 300 K, car ils recouvrent une distribution d'orientation pratiquement uniforme. En conséquence, il y a une anisotropie structurale dans le modèle de fibre, due à l'orientation persistante des petits anneaux : les 3MR, 4MR et 5MR.

3. Anisotropie élastique de la fibre

Une manière de quantifier et de caractériser cette anisotropie est de déterminer et de comparer les constantes élastiques C_{ij} de la matrice d'élasticité des modèles de préforme et de fibre. Toutes deux sont forcées de subir une petite déformation ε_j de 10^{-3} . Après minimisation de l'énergie, les contraintes induites σ_i sont calculées et permettent la détermination des constantes élastiques C_{ij} en utilisant la loi de Hooke $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$ (avec i et j de 1 à 6, selon la notation de Voigt). Les modules d'Young E_x , E_y et E_z sont déterminés à partir de la matrice de compliance $S = C^{-1}$, avec $E_x = S_{11}^{-1}$, $E_y = S_{22}^{-1}$ and $E_z = S_{33}^{-1}$. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5.25.

Pour un verre de silice ayant une densité de 2.20 g/cm^3 , son module d'Young expérimental vaut 72.5 GPa ¹²⁷. Fraser¹²⁸ a mesuré les célérités transversales et longitudinales du son dans des verres de silice en fonction de leurs densités. Ces mesures permettent une détermination expérimentale des variations du module d'Young E avec la densité : quelle que soit l'origine du verre de silice, plus il est dense, plus son module d'Young est élevé. Les modules d'Young de nos modèles de préforme et de fibre sont plus grands que la valeur expérimentale de 72.5 GPa à 2.20 g/cm^3 , mais nos modèles ont aussi une densité plus élevée : respectivement 2.28 g/cm^3 et 2.22 g/cm^3 . Pedone *et al.*¹²⁹ ont modélisé un verre de 2.20 g/cm^3 et son module d'Young est de 72.1 GPa , très proche de la valeur expérimentale. Comme Yuan & Huang¹¹⁶ ont démontré que le rayon de coupure de la partie répulsive à courte distance d'un potentiel avait une influence sur les propriétés élastiques et sur la densité, il convient de mentionner que nous avons comparé des verres modélisés avec le même rayon de coupure pour la partie Morse du potentiel, de 5.5 \AA . Ainsi, le comportement du verre modélisé est comme on l'attend : plus il est dense, plus son module d'Young est grand.

La matrice d'élasticité de la préforme présente la forme typiquement requise pour un matériau isotrope, avec seulement deux composantes indépendantes : les constantes élastiques non nulles peuvent être calculées à partir du module de cisaillement $G = 33.3 \text{ GPa}$ et du module de rigidité $K = 46.5 \text{ GPa}$, avec $C_{11} = C_{22} = C_{33} = K + 4G/3$, $C_{12} = C_{13} = C_{23} = K - 2G/3$, et $C_{44} = C_{55} = C_{66} = G$. En comparaison, la matrice d'élasticité de la fibre présente la forme typique d'un matériau caractérisé par une anisotropie appelée « isotropie transverse », avec

un axe de symétrie (ici l'axe y) et cinq composantes indépendantes : $C_{11} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23}$, C_{13} , C_{22} , et $C_{44} = C_{66}$. Quant à la composante C_{55} , elle est égale à $(C_{11} - C_{13})/2$. Cette anisotropie est confirmée par les modules d'Young de la fibre, où E_y diffère clairement de E_x et E_z . D'ailleurs, cette anisotropie élastique dans les fibres en verre de silice a très récemment été mise en évidence expérimentalement par Champagnon *et al.*¹¹⁴, qui ont mesuré la différence entre les coefficients Brillouin de déformation axiale et radiale.

	Préforme					Fibre						
C_{ij} (GPa)	90.7	24.2	24.3	0.1	0.2	-0.3	84.2	22.3	21.5	-0.1	0.1	0.1
		91.2	24.4	-0.1	-0.1	-0.2		87.0	22.7	-0.1	0.0	-0.2
			90.6	0.2	0.3	-0.1			85.4	-0.3	0.1	-0.0
				33.4	0.0	-0.0				31.8	-0.1	0.1
					33.3	0.0					31.7	-0.1
					33.3							31.8
E_x, E_y, E_z (GPa)			80.5	80.9	80.3			75.4	77.5	76.3		

Tableau 5.25 : Constantes élastiques C_{ij} (en notation de Voigt) et modules d'Young E_x , E_y et E_z (en GPa) des modèles de préforme et de fibre. En **gras** : C_{22} diffère de C_{11} et C_{33} , C_{13} diffère de C_{12} et C_{23} , et C_{55} diffère de C_{44} et C_{66} , caractérisant une « isotropie transverse » autour de l'axe y , et E_y diffère de E_x et E_z .

4. Effet de la vitesse de déformation et implication sur le comportement non-Newtonien

Cette anisotropie induite se manifeste par une biréfringence dans les verres issus d'une déformation rapide du fondu^{107,113}. Simmons *et al.*¹¹¹, qui ont réalisé des expériences d'élongation de fibres en verre de silice sodocalcique, montrent qu'une vitesse de déformation élevée conduit à un comportement non-Newtonien : la viscosité apparente $\eta = \sigma/3v$ dévie de sa valeur Newtonienne η_0 , pour dépendre de la vitesse de déformation. Cette dépendance apparaît aussi dans les simulations de Dynamique Moléculaire réalisée à 2700 K et à différentes vitesses d'élongation. La Figure 5.59 présente l'évolution de (a) la contrainte uniaxiale σ et de (b) la viscosité apparente η en fonction de la vitesse de déformation v imposée. Les similitudes avec les représentations graphiques des données expérimentales de Simmons *et al.*¹¹¹ sont intéressantes. A des vitesses de déformation élevées, la contrainte dévie de son asymptote de pente $3\eta_0$, et la viscosité apparente devient effectivement plus faible que η_0 . Les effets de ces différentes vitesses de déformation (TSR) sur l'orientation persistante des petits anneaux (et donc sur l'anisotropie) à 300 K dans les fibres tirées à 2700 K sont représentées sur la Figure 5.58b. Quelle que soit cette vitesse, les 6MR semblent ne pas être affectés, et les 5MR ont le même niveau d'orientation. A la vitesse la plus faible ($0.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), les orientations induites des 3MR, 4MR et 5MR sont faibles, conduisant à une anisotropie structurelle peu marquée. Ceci est cohérent avec la contrainte uniaxiale très proche de son comportement asymptotique et avec la viscosité apparente très proche de sa valeur Newtonienne. Mais à des vitesses plus élevées, la tendance des 3MR et 4MR à s'orienter perpendiculairement à l'axe d'élongation est accentuée, ce qui augmente aussi l'anisotropie. Par suite, cette

anisotropie structurale augmentée, qui dépend clairement de la vitesse de déformation, accentue à son tour le comportement non-Newtonien du modèle de verre fondu, avec une viscosité apparente qui décroît.

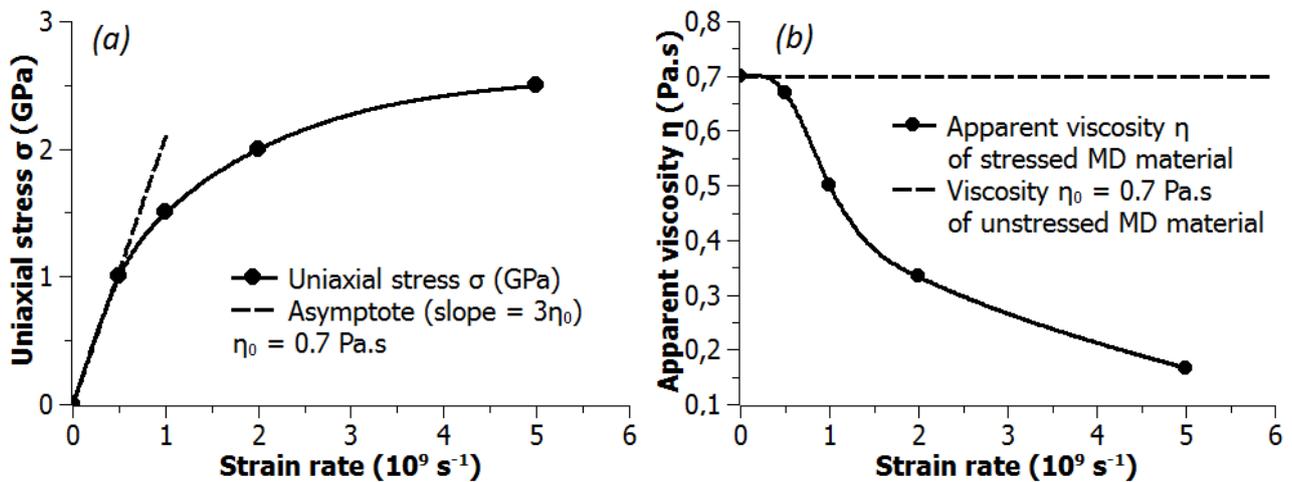


Figure 5.59 : Comportement non-Newtonien du verre fondu. Evolution de (a) la contrainte uniaxiale σ et de (b) la viscosité apparente η en fonction de la vitesse de déformation v imposée.

5. Discussion

5.1. Origine de l'orientation différente des 3MR

Quand une contrainte uniaxiale est appliquée, les anneaux se comportent différemment selon leur taille. Cela est principalement lié à leur capacité à se déformer. Une étude de l'évolution du module d'Young en fonction de la taille de l'anneau monomère constituant des nanotubes de silice, soumis à des contraintes d'étirement ou de flexion, montre que plus l'anneau possède de membres, plus il est flexible¹³⁰. Ainsi, avant de céder, un anneau de grande taille peut s'étirer suivant l'axe d'élongation alors qu'un anneau de petite taille ne peut pas. Les statistiques d'anneaux dans des verres de silice, expérimentales pour les verres 2D^{64,65}, ou modélisées pour les verres 3D^{30,131}, présentent une distribution asymétrique des tailles autour des 6MR (voir aussi chapitre 1 p. 35). Par conséquent, la probabilité pour un 3MR d'être connecté à un 6MR est très grande. D'ailleurs, dans le modèle, 80% des atomes de Silicium appartenant à un 3MR appartiennent aussi à un 6MR. Un cas représentatif schématisé sur la Figure 1.10c p. 29 aide à comprendre pourquoi les 3MR tendent à être perpendiculaires à l'axe de traction à 2700 K. Du fait de la géométrie tétraédrique du Silicium commun aux deux anneaux, leurs surfaces moyennes sont forcément perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Puisqu'un 6MR tend à orienter sa surface moyenne parallèlement à l'axe d'élongation pendant l'étape à haute température, alors un 3MR aura tendance à être perpendiculaire à cet axe d'élongation.

Le comportement pendant le refroidissement est plus délicat à interpréter. Parmi les 6MR connecté à un 3MR, certains peuvent rester alignés avec l'ancien axe d'élongation, expliquant pourquoi les 3MR conservent une orientation à 300 K. Mais les 6MR connectés à un 3MR ne sont pas si nombreux (seulement 4.4% des atomes de Silicium appartenant à un 6MR appartiennent aussi à un 3MR). Cette faible contribution à la distribution d'orientation des 6MR est probablement cachée dans la quasi-uniformité que les 6MR recouvrent à 300 K, et par

les nouveaux 6MR formés pendant le refroidissement, qui ont très probablement une distribution d'orientation uniforme due à l'absence de contrainte.

5.2. Exclusion d'une possible anisotropie de densité

Pour s'assurer que l'anisotropie élastique n'est pas due à un arrangement préférentiel des atomes le long de (ou perpendiculairement à) l'axe de traction, nous avons déterminé les distributions de densité de la fibre vue sous différents axes. La fibre modélisée a ainsi été découpée en tranche d'une épaisseur de 5 Å, suivant l'axe x , l'axe y ou l'axe z , donnant respectivement les distributions de densité ρ_x , ρ_y et ρ_z . Les valeurs moyennes de ces distributions sont identiques, à ± 0.001 g/cm³. Différentes épaisseurs de découpage ont été testées, conduisant toujours au même minuscule écart, dont le signe n'a aucune corrélation avec la direction de découpage. On obtient le même résultat pour chaque fibre, quelle que soit la vitesse à laquelle elle a été étirée. Ainsi, il n'y a pas d'anisotropie de densité.

5.3. Exclusion d'une possible anisotropie d'orientation des liaisons Si-O-Si

Une autre origine structurelle de cette anisotropie a été recherchée en utilisant le tenseur de structure défini par Rountree *et al.*¹¹⁷, qui permet de déterminer l'orientation moyenne des liaisons Si-O-Si. A partir des valeurs propres de ce tenseur, on définit un indice d'anisotropie α compris entre 0 (matériau isotrope) et 1 (matériau totalement anisotrope). A titre d'exemple, la valeur calculée $\alpha = 0.03$ caractérise l'anisotropie de la structure cristalline du α -quartz. Une valeur de α de l'ordre de 10^{-3} caractérise un verre de silice isotrope, ou bien la structure recouverte après relâchement de contrainte d'un verre déformé dans son régime élastique¹¹⁷. En comparaison, l'indice d'anisotropie de nos fibres modélisées varie entre 0.8×10^{-3} et 1.6×10^{-3} , valeurs sans aucune corrélation avec les vitesses auxquelles elles ont été étirées, donc sans aucune relation avec l'anisotropie résultante. Ce résultat contraste avec l'anisotropie induite par cisaillement dans un régime plastique à 300 K. En effet, Rountree *et al.* ont montré une orientation persistante des liaisons Si-O-Si et ce n'est pas le cas dans nos fibres. De manière intéressante, il semble alors que les anisotropies induites par cisaillement à température ambiante ou par une elongation à haute température n'ont pas la même origine. Enfin, l'indice d'anisotropie, calculé à partir du tenseur de structure utilisé maintenant pour déterminer l'orientation moyenne des liaisons Si-O, conduit aux mêmes conclusions. Sa valeur varie entre 1.5×10^{-3} et 2.1×10^{-3} , sans aucune corrélation avec la vitesse d'étirage. Toutes ces considérations structurelles confirment la seule implication des 3MR, 4MR et 5 MR dans l'anisotropie induite par une elongation à haute température d'un verre de silice pour obtenir une fibre.

6. Mise en évidence par spectroscopie Raman polarisée de l'implication des petits anneaux dans l'anisotropie

6.1. Aspects expérimentaux

La spectroscopie Raman est particulièrement sensible aux anneaux de petites tailles contenus dans la structure des verres de silice, comme les 3MR et 4MR, dont la réponse spectrale est bien découplée de celle des autres anneaux. Pour être aussi proche que possible de la simulation, une vraie préforme de 10 mm de diamètre en verre de silice a été préparée à partir d'un tube de Suprasil F300 refermé sur un banc MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition). Cette préforme a ensuite été étirée dans une tour de fibrage à température constante (la température du four était de 2200 K) pour former une fibre de 1 mm de diamètre (soit un rapport diamétral de 10).

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un triple spectromètre Raman T64000 Jobin-Yvon®, en rétrodiffusion, à température ambiante. La résolution spatiale optimale permise par le système confocal est de 1-2 μm^2 avec un objectif Olympus® x100. Avec un triple spectromètre, la résolution spectrale est de 0.5 cm^{-1} . Pour chaque série d'expériences, le spectromètre a été calibré sur du Silicium métallique et la reproductibilité des mesures est inférieure à 0.1 cm^{-1} sur le pic principal du Silicium. Un laser 70-C5 Ar+ Coherent® (488.01 nm) sert de ligne d'excitation (0.142 W sur l'échantillon). Aucun dommage induit par le laser n'est observé. Le volume analysé est ajusté à la même profondeur sous la surface. Tous les spectres sont enregistrés les uns à la suite des autres et normalisés à l'aire.

Le même petit volume situé au bord de la fibre en verre de silice est sondé dans deux directions, longitudinalement et transversalement, comme schématisé sur la Figure 5.60a. On attend des spectres en Raman polarisé qu'ils montrent des différences selon la direction de sondage, dans la bande R (440 cm^{-1}) associée à l'étirement symétrique des Oxygène pontants, et dans les bandes D1 (490 cm^{-1}) et D2 (605 cm^{-1}) associées respectivement aux 4MR et aux 3MR^{132,133,134,135,136,137,138,139,140}. Le réglage du spectromètre est tel que les bandes D1 et D2 sont éteintes¹³⁴ dans les spectres VH de la fibre en configuration transversale.

Les spectres sont déconvolués de manière classique en utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt. Après une correction de Long¹⁴¹, six bandes sont ajustées progressivement entre 200 et 670 cm^{-1} : quatre avec une Gaussienne, et les bandes D1 et D2 avec une combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne (pour approximer une fonction de Voigt). En fait, l'ajustement converge vers le seul besoin d'une Gaussienne pour D1 et d'une Lorentzienne pour D2. Ces bandes sont ensuite figées pour ajuster une dernière Gaussienne en dessous 200 cm^{-1} , ainsi que le pic Boson^{142,143,144,145} autour de 60 cm^{-1} avec une fonction log-normale.

6.2. Résultats et Discussion

Les spectres VV et VH dans les configurations Longitudinale et Transversales sont superposés sur la Figure 5.60a. Les déconvolutions des spectres VV Longitudinal et VV Transversal sont représentés sur les Figure 5.60b et Figure 5.60c, avec pour les deux un coefficient de corrélation R^2 très proche de 1. Des vues en zoom sur les bandes D1 et D2 sont représentées sur les Figure 5.60d et Figure 5.60e.

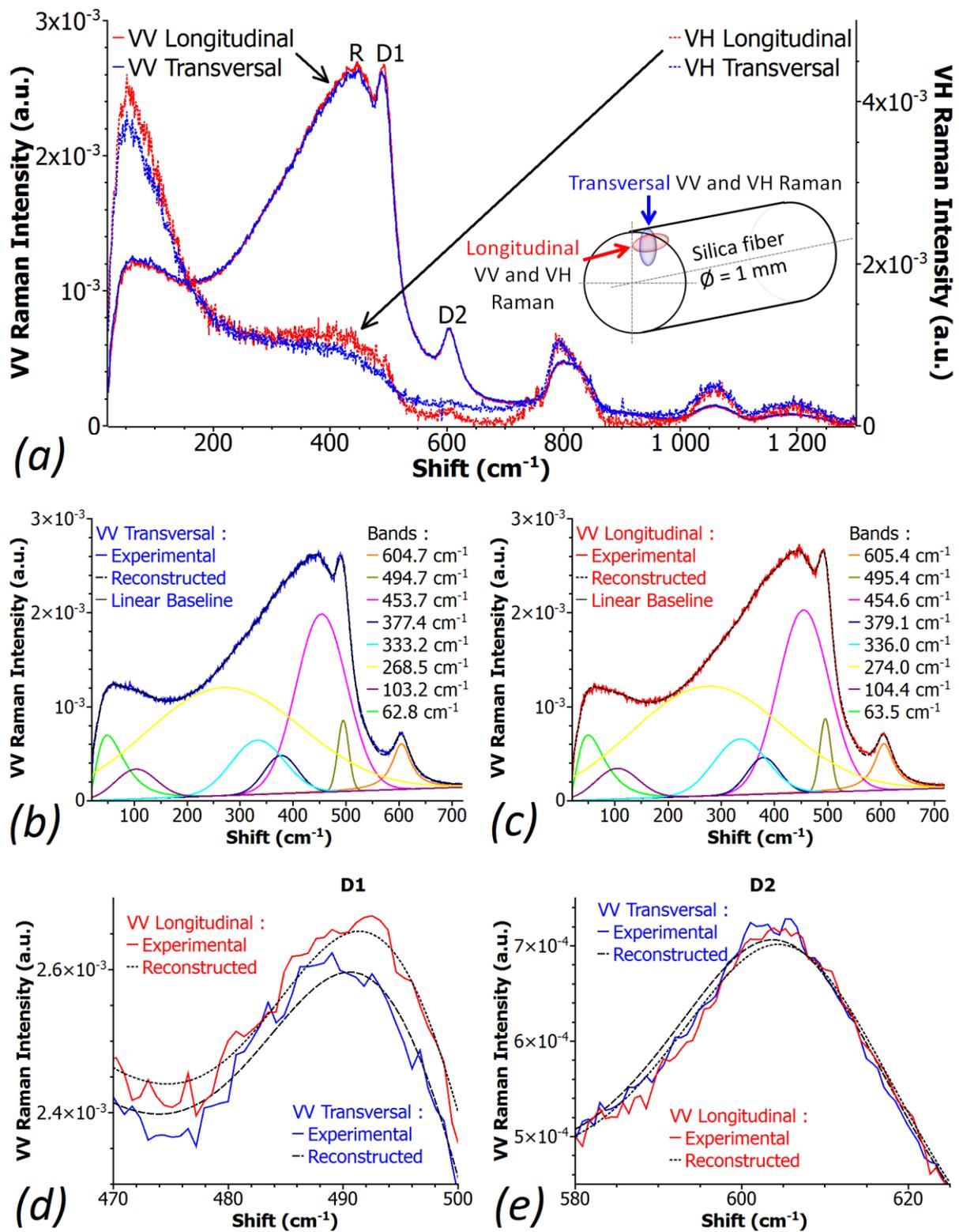


Figure 5.60 : Spectres en Raman polarisé. (a) Le même petit volume situé sur le bord de la fibre est sondé dans deux directions différentes (les ellipsoïdes Raman sont surdimensionnés par soucis de clarté) ; spectres Raman VV (lignes continues) et VH (en pointillés) de la fibre sondée longitudinalement (en rouge) ou transversalement (en bleu). (b) Déconvolution du spectre VV Longitudinal ($R^2 = 0.99941$). (c) Déconvolution du spectre VV Transversal ($R^2 = 0.99936$). (d) Zoom sur les bandes D1. (e) Zoom sur les bandes D2. Les spectres ont été enregistrés les uns à la suite des autres dans les mêmes conditions.

6.2.1. Spectres VH

Dans le cas d'un verre isotrope, un changement d'intensité dans les spectres Raman est lié à un changement de population des anneaux, comme le montrent Alessi *et al.*¹²⁴ entre les bandes D1 et D2 de la préforme et de la fibre (ce qui est vérifié par simulation en comparant les distributions de tailles d'anneaux des modèles de préforme et de fibre sur la Figure 5.56), et comme le montre Hehlen¹⁴⁶ sur les bandes D1, D2 et R après densification de la silice. Cependant, la réponse Raman d'un groupe moléculaire donné est gouvernée par sa polarisabilité, qui est par nature une propriété tensorielle. Selon la direction d'excitation du laser, une anisotropie structurelle conduit couramment à une modification de l'intensité des bandes Raman, comme par exemple dans le cas de polymères orientés¹⁴⁷. Ce changement d'intensité est clairement visible dans les spectres VH de la Figure 5.60a. Le réglage du spectromètre étant rigoureusement le même, et alors que les bandes D1 et D2 sont absentes en configuration Transversale, il est intéressant de remarquer que la bande D2 réapparaît en configuration Longitudinale, et que la forme des spectres VH diffère entre 300 et 600 cm^{-1} .

6.2.2. Spectres VV

Les changements d'intensité ne sont pas évidents dans les spectres VV. Mais des diminutions reproductibles de fréquences sont mesurées en configuration Transversale. La fréquence moyenne de la bande R, liée aux 5MR et plus grands, est abaissée de 0.9 cm^{-1} . La fréquence du pic D1 relatif aux 4MR est abaissée de 0.7 cm^{-1} . Le pic D2 relatif aux 3MR montre une tendance similaire, puisque la courbe Transversale est toujours 0.7 cm^{-1} à gauche de la courbe Longitudinale entre 580 et 620 cm^{-1} . Ces trois déterminations expérimentales, plus grandes que la résolution spectrale du triple spectromètre, sont clairement en corrélation avec l'anisotropie créée par les 3MR, 4MR et 5MR dans la fibre modélisée.

6.2.3. Discussion

Dans la vraie fibre, les mêmes anneaux de la même zone sont vus et excités dans deux directions différentes, perpendiculaires l'une à l'autre. Du fait de l'isotropie transverse, la réponse Raman diffère encore, mais plutôt en fréquence pour les spectres VV. Comme l'expliquent Hehlen¹⁴⁶, Deschamps *et al.*¹⁴⁸ et Champagnon *et al.*¹⁴⁹, une variation de fréquence est liée à la contrainte subie par la liaison Si-O-Si. Ainsi, puisque la fibre présente une anisotropie élastique (à la fois expérimentalement¹¹⁴ et par le modèle – voir p. 94), la contrainte induite par une même excitation transversale ou longitudinale sur ces mêmes liaisons Si-O-Si (c'est bien la même zone qui est excitée transversalement ou longitudinalement) se manifeste par la variation de fréquence relevée dans les spectres VV. Des variations similaires sur les bandes Raman à 401 cm^{-1} et 807 cm^{-1} , abaissée respectivement de 1.4 cm^{-1} et 3.0 cm^{-1} selon la direction d'excitation, ont été reportées par Masso *et al.*¹⁵⁰ dans le α -quartz, un cristal de silice structuré par des 6MR et des 8MR. Le fait que les bandes mises en jeu soient inférieures à 1000 cm^{-1} corrobore que l'anisotropie est induite par les anneaux de silice.

7. Conclusion

L'anisotropie dans les fibres est établie expérimentalement par des études antérieures, par exemple par Brückner¹⁰⁷ et Stockhorst¹¹³ pour des fibres à base de silice, et par Champagnon *et al.*¹¹⁴ pour des fibres en silice. L'existence de cette anisotropie est confirmée dans ce chapitre par des simulations de Dynamique Moléculaire, qui en établissent clairement l'origine⁹⁴. Elle provient de l'orientation persistante que les petits anneaux de silice acquièrent pendant la déformation (pendant l'étirage à haute température pour les 3MR, et pendant la trempe et le relâchement de la contrainte d'étirage pour les 4MR et 5MR). Les différentes propriétés élastiques axiales et radiales du modèle de fibre (et dans la fibre réelle¹¹⁴) indiquent qu'il s'agit d'une anisotropie appelée « isotropie transverse ». Les expériences de spectroscopie Raman polarisée réalisées sur une fibre en verre de silice, confectionnée selon des conditions se rapprochant de la simulation, confirment l'implication des petits anneaux dans cette anisotropie. En outre, plus la vitesse de déformation est grande, plus cette anisotropie est effective, et plus le verre fondu possède un comportement non-Newtonien marqué (dont les propriétés dépendent de la vitesse de déformation). Malgré les quelques limitations du modèle utilisé (viscosité faible et température de transition vitreuse élevée), l'application de vitesses de déformation élevées permet de rendre compte du comportement du verre de silice, comme observé expérimentalement.

Conclusions & Perspectives

Pour réaliser des fibres optiques dont on veut façonner la réponse spectrale, on incorpore des ions luminescents, comme des ions de terres rares, dans des nanoparticules (NP) formées *in situ* dans un verre de silice par un processus de séparation de phase. Les applications technologiques concernent, entre autres, l'élaboration d'amplificateurs optiques à large bande et la mise au point de sources laser fibrées émettant à des longueurs d'onde inédites. Cette ingénierie nécessite cependant de comprendre la relation entre la composition de ces nanoparticules et l'environnement de ces ions.

L'étude par Dynamique Moléculaire (DM) des NP formées par séparation de phase dans les verres dopés terres rares a été rendue possible grâce à deux améliorations majeures. La première concerne la mise en œuvre d'une méthode existante pour traiter les interactions électrostatiques, la méthode de Wolf, dont les paramètres choisis avec soin permettent de simuler avec acuité l'évolution, sur quelques centaines de nanosecondes, d'un système silicaté constitué de quelques centaines de milliers de particules. Cela représente des volumes et des temps conséquents, peu courants, mais nécessaires pour simuler des phénomènes lents et qui ne sont évidents qu'à partir d'une certaine taille de système. La deuxième prend une forme inédite dans sa simplicité et concerne la prise en compte du caractère ionique variable des différentes liaisons cation-Oxygène des espèces présentes dans le matériau ionique ainsi modélisé. Les charges des cations sont supposées fixes, mais non multiples les unes des autres. Un jeu unique de paramètres est suffisant pour explorer toutes les compositions possibles d'un mélange binaire ou d'un système ionique plus complexe, la transférabilité étant assurée par la capacité des atomes d'Oxygène à adapter leurs charges partielles en réponse à l'environnement cationique propre à chacun. Cela conduit à une répulsion Oxygène-Oxygène adaptative. Ce niveau d'approximation équilibré reste très performant et permet d'étudier l'évolution d'un système de quelques centaines de milliers d'atomes sur quelques dizaines de nanosecondes. Contrairement aux modèles non-adaptatifs, il permet surtout de rendre compte du phénomène de séparation de phase comme on peut l'observer expérimentalement. Appliqué au mélange binaire oxyde de Magnésium – silice (MgO-SiO_2), les phases qui se séparent sont ainsi mixtes, comme attendues, c'est-à-dire riches en MgO et pauvres en SiO_2 , ou bien pauvres en MgO et riches en SiO_2 . Le domaine de séparation de phase est large, pour des concentrations molaires en MgO comprises entre 0 et 50%. La simulation d'une trempe très lente à l'échelle de la DM a permis de suivre pour la première fois⁹⁴ la formation de NP à partir d'un mélange 0.1MgO-0.9SiO₂. Les NP formées, amorphes et non sphériques, atteignent des dimensions de quelques nanomètres. De composition mixte, la proportion en MgO diffère suivant la taille de ces NP : plus la NP est volumineuse, plus sa fraction en MgO est élevée. La coordinence globale évolue peu, avec une moyenne de 6 Oxygène autour d'un Magnésium, mais avec une multiplicité de sites. Le type d'Oxygène entourant ces Mg varie avec la taille de ces NP, avec davantage d'Oxygène non-pontants trivalents (NBO**, reliant un Silicium et deux Magnésium) et moins d'Oxygène pontants trivalents (BO*, reliant deux Silicium et un Magnésium). Enfin, à traitement thermique égal, une proportion initiale de MgO plus faible conduit à des NP de plus petites tailles.

Ce modèle adaptatif transposé aux systèmes binaires oxyde de terre rare et silice ($\text{R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), la terre rare étant soit de l'Erbium (R = Er) soit de l'Europium (R = Eu), permet de rendre compte de résultats expérimentaux connus. Dans un système faiblement dopé, les terres rares s'agrègent entre elles pour satisfaire

leur tendance naturelle d'avoir une coordinence en Oxygène élevée. La terre rare est ainsi entourée de 6 Oxygène. Un dopage plus important conduit à une séparation de phases : les unes riches en oxyde de terres rares, se séparant d'une autre riche en silice. Plus ce dopage est important, plus la coordinence des terres rares augmente, et plus la proportion d'Oxygène non-pontants trivalents (NBO**), reliant un Silicium et deux terres rares) augmente. Il est intéressant de noter que ce modèle adaptatif ainsi paramétré respecte les largeurs relatives expérimentales des domaines de démixtion des systèmes binaires formés de silice et de MgO ou Eu_2O_3 ou Er_2O_3 . Enfin, pour chacun de ces mélanges, on peut aussi noter que leur densité varie linéairement avec la fraction de l'oxyde ajouté.

La simulation de la formation de NP dopées Er ou Eu et co-dopées Mg permet d'étudier l'environnement de chacune de ces espèces. Le dopage terre rare, même faible, favorise la séparation de phase, et donc la formation des NP. Celles obtenues à la suite de ces simulations de trempe très lente atteignent des dimensions de quelques nanomètres. De compositions mixtes, elles sont amorphes et non sphériques. Les Mg restent entourés en moyenne de 6 Oxygène voisins. Là aussi, plus la NP les contenant est volumineuse, plus la fraction de MgO est importante, apportant d'autant plus d'Oxygène non-pontants trivalents (NBO**) aux terres rares, qui vont pouvoir satisfaire leur tendance naturelle d'avoir une coordinence élevée en Oxygène (jusqu'à +10% pour les NP les plus grosses, en comparaison avec les verres non co-dopés). C'est la raison pour laquelle on retrouve ces terres rares dans les NP. Et plus la NP est volumineuse, plus la proportion de terre rare qu'elle contient est importante. Cette surconcentration n'induit cependant pas d'agrégation entre elles, et ce grâce au co-dopage avec l'oxyde de Magnésium.

Les facteurs influençant l'environnement des terres rares dopant ces NP, et susceptibles d'engendrer des modifications de luminescence, sont récapitulés ci-dessous :

- A traitement thermique égal, une proportion initiale de MgO plus faible conduit à des NP plus petites.
- Plus les NP sont volumineuses :
 - o plus elles contiennent une fraction importante de Magnésium, toujours avec une coordinence moyenne de 6 Oxygène ;
 - o plus ces Oxygène autour des Mg sont du type « non-pontant trivalent » (NBO**) ;
 - o plus elles contiennent une fraction importante de terres rares, avec une coordinence en Oxygène croissante supérieure à 6 ;
 - o plus ces Oxygène autour des terres rares sont du type « non-pontant trivalent » (NBO**).
- Le co-dopage Magnésium limite le phénomène d'agrégation des terres rares dans les NP.

Toutes ces observations concernent la synthèse d'une préforme en verre nanostructuré. C'est ensuite à partir de celle-ci qu'on fabrique une fibre optique, par étirage à chaud. Afin d'étudier les effets non-triviaux de cette transformation sur les NP, ce processus aux conditions extrêmes de température et de contraintes a été modélisé. Pour le moment, cette simulation n'a été effectuée que sur un verre de silice, apportant un résultat publié¹¹⁹ très récemment sur l'origine de l'anisotropie observée expérimentalement dans les fibres optiques. Cette transformation induit une orientation permanente des petits anneaux de silice, soit pendant l'étirage à

chaud, soit pendant le relâchement des contraintes et le refroidissement. Il en résulte une anisotropie structurelle, qui se manifeste par des propriétés élastiques anisotropes. Plus précisément, cette anisotropie est une « isotropie transverse », car la fibre possède des coefficients élastiques axiaux et transversaux différents. Les réarrangements structuraux des petits anneaux pendant l'étirage à chaud et le comportement non-Newtonien du verre fondu ont pu être mis en relation. Plus un verre est étiré rapidement, plus l'anisotropie dans la fibre qui en résulte est importante, et plus le verre fondu à l'origine de cette fibre possède une viscosité apparente faible.

En termes de perspectives, ce travail de thèse pourra être poursuivi par la mise en œuvre d'un modèle de champ cristallin afin de corrélérer les modifications de l'environnement des terres rares avec leur réponse spectrale.

On pourra aussi étudier les effets de l'étirage à chaud sur les NP formant un verre nanostructuré. Ainsi, les outils numériques mis en œuvre pendant cette thèse pourront permettre de répondre aux questions suivantes. Quelle est l'influence sur leur taille, leur forme, leur composition et la répartition des NP ? La contrainte uniaxiale négative (il s'agit d'un étirage) favorise-t-elle ou non la séparation de phase du système MgO-SiO_2 ? Comment varient l'énergie du mélange et le volume libre⁶⁶ avec cette contrainte ? Toujours selon cette contrainte, l'élargissement ou le rétrécissement du domaine de démixtion par élévation ou abaissement de la température monotectique¹⁵¹ peut-il être mis en évidence en DM malgré les vitesses de trempe encore trop grandes ? Y aurait-il aussi une anisotropie structurelle des NP, avec le comportement non-Newtonien qui en résulte et une implication sur l'écoulement du verre¹⁵² ?

Le potentiel adaptatif pourrait permettre d'étudier de manière approfondie les effets des traitements thermiques courants, comme les recuits, sur les processus de croissance de ces NP. En ce qui concerne leur naissance, la forme non-sphérique des NP modélisées et l'évolution de leur composition avec la taille laissent à penser que des mécanismes plus poussés que ceux exprimés dans la théorie classique de la nucléation sont à l'origine de ces séparations de phases. L'amorphisme de ces NP n'est pas non plus contradictoire avec la proposition de nouveaux mécanismes menant à la cristallisation¹⁵³.

Ce travail a été supporté par le projet « NACRYSIM » des Paris Scientifiques de la Région des Pays de la Loire et par l'ANR « Nice-DREAM ». Les simulations nécessitant les plus hautes performances ont été réalisées sur le calculateur parallèle du Centre de Calcul Intensif des Pays de Loire (CCIPL).

Bibliographie

1. Arai, K. *et al.* Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass. *J. Appl. Phys.* **59**, 3430–3436 (1986).
2. Miniscalco, W. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm. *J. Light. Technol.* **9**, 234–250 (1991).
3. Lochhead, M. J. & Bray, K. L. Rare-Earth Clustering and Aluminum Codoping in Sol-Gel Silica: Investigation Using Europium(III) Fluorescence Spectroscopy. *Chem. Mater.* **7**, 572–577 (1995).
4. Macdowell, J. F. & Beall, G. H. Immiscibility and Crystallization in Al₂O₃-SiO₂ Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 17–25 (1969).
5. Blanc, W. *et al.* Erbium emission properties in nanostructured fibers. *Appl. Opt.* **48**, G119–G124 (2009).
6. Blanc, W. *et al.* Fabrication of Rare Earth-Doped Transparent Glass Ceramic Optical Fibers by Modified Chemical Vapor Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 2315–2318 (2011).
7. d’Acapito, F., Blanc, W. & Dussardier, B. Different Er³⁺ environments in Mg-based nanoparticle-doped optical fibre preforms. *J. Non-Cryst. Solids* **401**, 50–53 (2014).
8. Blanc, W., Guillemier, C. & Dussardier, B. Composition of nanoparticles in optical fibers by Secondary Ion Mass Spectrometry. *Opt. Mater. Express* **2**, 1504 (2012).
9. Francois-Saint-Cyr, H. *et al.* Correlative Compositional Analysis of Fiber-Optic Nanoparticles. *Microsc. Microanal.* **20**, 994–995 (2014).
10. Mauroy, V. Élaboration de fibres optiques nanostructurées dopées aux ions de terres rares : Influence des paramètres de fabrication sur la synthèse et la croissance des nanoparticules - Thèse de doctorat. (Nice - Sophia Antipolis, 2012).
11. Hudon, P. & Baker, D. R. The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems. *J. Non-Cryst. Solids* **303**, 299–345 (2002).
12. Griebel, M., Knapek, S. & Zumbusch, G. *Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications.* (Springer Science & Business Media, 2007).
13. Wolf, D., Koblinski, P., Phillpot, S. R. & Eggebrecht, J. Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation. *J. Chem. Phys.* **110**, 8254–8282 (1999).
14. Feuston, B. P. & Garofalini, S. H. Empirical three-body potential for vitreous silica. *J. Chem. Phys.* **89**, 5818–5824 (1988).
15. van Beest, B. W. H., Kramer, G. J. & van Santen, R. A. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955–1958 (1990).
16. Cormack, A. N., Du, J. & Zeitler, T. R. Sodium ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations. *J. Non-Cryst. Solids* **323**, 147–154 (2003).
17. Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, M. C., Cormack, A. N. & Segre, U. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11780–11795 (2006).
18. Ewald, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.* **369**, 253–287 (1921).

19. Roberts, J. E. & Schnitker, J. Boundary Conditions in Simulations of Aqueous Ionic Solutions: A Systematic Study. *J. Phys. Chem.* **99**, 1322–1331 (1995).
20. Hünenberger, P. H. & McCammon, J. A. Effect of artificial periodicity in simulations of biomolecules under Ewald boundary conditions: a continuum electrostatics study. *Biophys. Chem.* **78**, 69–88 (1999).
21. Luty, B. A. & van Gunsteren, W. F. Calculating Electrostatic Interactions Using the Particle–Particle Particle–Mesh Method with Nonperiodic Long-Range Interactions. *J. Phys. Chem.* **100**, 2581–2587 (1996).
22. Weber, W., Hünenberger, P. H. & McCammon, J. A. Molecular Dynamics Simulations of a Polyalanine Octapeptide under Ewald Boundary Conditions: Influence of Artificial Periodicity on Peptide Conformation. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3668–3675 (2000).
23. Carré, A., Berthier, L., Horbach, J., Ispas, S. & Kob, W. Amorphous silica modeled with truncated and screened Coulomb interactions: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.* **127**, 114512 (2007).
24. Brommer, P. *et al.* Direct Wolf summation of a polarizable force field for silica. *J. Chem. Phys.* **132**, 194109 (2010).
25. Demontis, P., Spanu, S. & Suffritti, G. B. Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: Aluminosilicates and water. *J. Chem. Phys.* **114**, 7980–7988 (2001).
26. Fennell, C. J. & Gezelter, J. D. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *J. Chem. Phys.* **124**, 234104–234104–12 (2006).
27. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
28. Downs, R. & Palmer, D. The pressure behavior of α -cristobalite. *Am. Mineral.* **79**, 9–14 (1994).
29. Kimizuka, H., Kaburaki, H. & Kogure, Y. Mechanism for Negative Poisson Ratios over the α - β Transition of Cristobalite, SiO₂: A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5548–5551 (2000).
30. Vollmayr, K., Kob, W. & Binder, K. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study. *Phys. Rev. B* **54**, 15808–15827 (1996).
31. Soules, T. F., Gilmer, G. H., Matthews, M. J., Stolken, J. S. & Feit, M. D. Silica molecular dynamic force fields—A practical assessment. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1564–1573 (2011).
32. Beck, P., Brommer, P., Roth, J. & Trebin, H.-R. Ab initio based polarizable force field generation and application to liquid silica and magnesia. *J. Chem. Phys.* **135**, 234512 (2011).
33. Wright, A. C. Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 84–115 (1994).
34. Mozzi, R. L. & Warren, B. E. The structure of vitreous silica. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164–172 (1969).
35. Yuan, X. & Cormack, A. . Si–O–Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **319**, 31–43 (2003).
36. Malfait, W. J., Halter, W. E. & Verel, R. ²⁹Si NMR spectroscopy of silica glass: T1 relaxation and constraints on the Si–O–Si bond angle distribution. *Chem. Geol.* **256**, 269–277 (2008).
37. Waasmaier, D. & Kirfel, A. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallogr. A* **51**, 416–431 (1995).

38. Nesbitt, H. W. *et al.* Bridging, non-bridging and free (O²⁻) oxygen in Na₂O-SiO₂ glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 170–180 (2011).
39. Nasu, H., Sugimoto, O., Matsuoka, J. & Kamiya, K. Non-resonant-type third-order optical non-linearity of alkali silicate and alkali aluminosilicate glasses — contribution of individual chemical species in the glasses to $\chi(3)$. *J. Non-Cryst. Solids* **182**, 321–327 (1995).
40. El-Diasty, F., Abdel-Baki, M. & Abdel-Wahab, F. A. Tuned intensity-dependent refractive index n_2 and two-photon absorption in oxide glasses: Role of non-bridging oxygen bonds in optical nonlinearity. *Opt. Mater.* **31**, 161–166 (2008).
41. Nesbitt, H. W., Henderson, G. S., Bancroft, G. M. & Ho, R. Experimental evidence for Na coordination to bridging oxygen in Na-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and for the modified random network model. *J. Non-Cryst. Solids* **409**, 139–148 (2015).
42. Mountjoy, G. The local atomic environment of oxygen in silicate glasses from molecular dynamics. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 1849–1853 (2007).
43. Chieux, P. Introduction to accurate structure factor measurements of disordered materials by neutron scattering. *J. Mol. Struct.* **296**, 177–198 (1993).
44. Davis, M. C., Sanders, K. J., Grandinetti, P. J., Gaudio, S. J. & Sen, S. Structural investigations of magnesium silicate glasses by ²⁹Si 2D Magic-Angle Flipping NMR. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2787–2795 (2011).
45. Mead, R. N. & Mountjoy, G. A Molecular Dynamics Study of the Atomic Structure of (CaO)_x(SiO₂)_{1-x} Glasses. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14273–14278 (2006).
46. Al-Hasni, B. M. & Mountjoy, G. A molecular dynamics study of the atomic structure of $x(\text{MgO})_{100-x}(\text{SiO}_2)$. *J. Non-Cryst. Solids* **400**, 33–44 (2014).
47. Mountjoy, G., Al-Hasni, B. M. & Storey, C. Structural organisation in oxide glasses from molecular dynamics modelling. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2522–2529 (2011).
48. Du, J. & Cormack, A. N. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation. *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 66–79 (2004).
49. Stebbins, J. F. & McMillan, P. Compositional and temperature effects on five-coordinated silicon in ambient pressure silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **160**, 116–125 (1993).
50. Dupree, R., Holland, D., Mortuza, M. G., Collins, J. A. & Lockyer, M. W. G. An MAS NMR study of network - cation coordination in phosphosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 403–407 (1988).
51. Li, D., Fleet, M. E., Bancroft, G. M., Kasrai, M. & Pan, Y. Local structure of Si and P in SiO₂-P₂O₅ and Na₂O-SiO₂-P₂O₅ glasses: A XANES study. *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 181–189 (1995).
52. Fleet, M. E., Muthupari, S., Kasrai, M. & Prabakar, S. Sixfold coordinated Si in alkali and alkali-CaO silicophosphate glasses by Si K-edge XANES spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **220**, 85–92 (1997).
53. Clayden, N. J., Esposito, S., Pernice, P. & Aronne, A. Solid state ²⁹Si and ³¹P NMR study of gel derived phosphosilicate glasses. *J. Mater. Chem.* **11**, 936–943 (2001).
54. Du, J. *et al.* Structure of Cerium Phosphate Glasses: Molecular Dynamics Simulation. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 2393–2401 (2011).

55. Yuan, X. & Cormack, A. N. Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks. *Comput. Mater. Sci.* **24**, 343–360 (2002).
56. Brückner, R. Properties and structure of vitreous silica. I. *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 123–175 (1970).
57. Angell, C. A. Perspective on the glass transition. *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 863–871 (1988).
58. Angell, C. A. Glass formation and glass transition in supercooled liquids, with insights from study of related phenomena in crystals. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 4703–4712 (2008).
59. Horbach, J. & Kob, W. Static and dynamic properties of a viscous silica melt. *Phys. Rev. B* **60**, 3169–3181 (1999).
60. Brebec, G., Seguin, R., Sella, C., Bevenot, J. & Martin, J. C. Diffusion du silicium dans la silice amorphe. *Acta Metall.* **28**, 327–333 (1980).
61. Mikkelsen Jr., J. C. Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1187–1189 (1984).
62. Lancry, M., Régnier, E. & Poumellec, B. Fictive temperature in silica-based glasses and its application to optical fiber manufacturing. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 63–94 (2012).
63. Shelby, J. E. Density of vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 331–336 (2004).
64. Huang, P. Y. *et al.* Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Lett.* **12**, 1081–1086 (2012).
65. Heyde, M., Simon, G. H. & Lichtenstein, L. Resolving oxide surfaces – From point and line defects to complex network structures. *Phys. Status Solidi B* **250**, 895–921 (2013).
66. Amore, S., Horbach, J. & Egry, I. Is there a relation between excess volume and miscibility in binary liquid mixtures? *J. Chem. Phys.* **134**, 044515 (2011).
67. Sarkar, S. & Bagchi, B. Inherent structures of phase-separating binary mixtures: Nucleation, spinodal decomposition, and pattern formation. *Phys. Rev. E* **83**, 031506 (2011).
68. Voigt, U., Lammert, H., Eckert, H. & Heuer, A. Cation clustering in lithium silicate glasses: Quantitative description by solid-state NMR and molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* **72**, 064207 (2005).
69. Du, J. & Cormack, A. N. The structure of erbium doped sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2263–2276 (2005).
70. Afify, N. D. & Mountjoy, G. Molecular-dynamics modeling of Eu³⁺-ion clustering in SiO₂ glass. *Phys. Rev. B* **79**, 024202 (2009).
71. Huang, C. & Cormack, A. N. Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses. *J. Chem. Phys.* **95**, 3634–3642 (1991).
72. Greaves, G. N. EXAFS and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 203–217 (1985).
73. Hageman, V. B. M. & Oonk, H. a. J. Liquid immiscibility in the SiO₂+MgO, SiO₂+SnO, SiO₂+La₂O₃, and SiO₂+Y₂O₃ systems. *Phys. Chem. Glas.* **27**, 194–198 (1986).
74. van Duin, A. C. T. *et al.* ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems. *J. Phys. Chem. A* **107**, 3803–3811 (2003).
75. Shan, T.-R. *et al.* Second-generation charge-optimized many-body potential for Si/SiO₂ and amorphous silica. *Phys. Rev. B* **82**, 235302 (2010).
76. Kieu, L.-H., Delaye, J.-M., Cormier, L. & Stolz, C. Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 3313–3321 (2011).

77. Huang, L. & Kieffer, J. Thermomechanical anomalies and polymorphism in B2O3 glass: A molecular dynamics simulation study. *Phys. Rev. B* **74**, 224107 (2006).
78. Pacchioni, G. & Illas, F. Does the electronegativity scale apply to ionic crystals as to molecules? A theoretical study of the bonding character in molecular and crystalline alkaline-earth oxides based on dipole moments. *Chem. Phys.* **199**, 155–162 (1995).
79. Birkenheuer, U., Boettger, J. C. & Rösch, N. Charge separation and covalent bonding in metal oxide surfaces: A local density functional study on the MgO(001) surface. *J. Chem. Phys.* **100**, 6826–6836 (1994).
80. Rappe, A. K. & Goddard III, W. A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem.* **95**, 3358–3363 (1991).
81. Gale, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 629–637 (1997).
82. Gale, J. D. & Rohl, A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). *Mol. Simul.* **29**, 291–341 (2003).
83. Wilding, M. C., Benmore, C. J., Tangeman, J. A. & Sampath, S. Evidence of different structures in magnesium silicate liquids: coordination changes in forsterite- to enstatite-composition glasses. *Chem. Geol.* **213**, 281–291 (2004).
84. Hanada, T., Soga, N. & Tachibana, T. Coordination state of magnesium ions in rf-sputtered amorphous films in the system MgO-SiO2. *J. Non-Cryst. Solids* **105**, 39–44 (1988).
85. Guignard, M. & Cormier, L. Environments of Mg and Al in MgO-Al2O3-SiO2 glasses: A study coupling neutron and X-ray diffraction and Reverse Monte Carlo modeling. *Chem. Geol.* **256**, 111–118 (2008).
86. Shimoda, K., Tobu, Y., Hatakeyama, M., Nemoto, T. & Saito, K. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field 25Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *Am. Mineral.* **92**, 695–698 (2007).
87. Sen, S., Maekawa, H. & Papatheodorou, G. N. Short-Range Structure of Invert Glasses along the Pseudo-Binary Join MgSiO3-Mg2SiO4: Results from 29Si and 25Mg MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **113**, 15243–15248 (2009).
88. Cormier, L. & Cuello, G. J. Mg coordination in a MgSiO3 glass using neutron diffraction coupled with isotopic substitution. *Phys. Rev. B* **83**, 224204 (2011).
89. Talbot, E., Lardé, R., Gourbilleau, F., Dufour, C. & Pareige, P. Si nanoparticles in SiO2 An atomic scale observation for optimization of optical devices. *EPL Europhys. Lett.* **87**, 26004 (2009).
90. Talbot, E. *et al.* Nanoscale evidence of erbium clustering in Er-doped silicon-rich silica. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1–8 (2013).
91. Rouha, M. & Nezbeda, I. Non-Lorentz-Berthelot Lennard-Jones mixtures: A systematic study. *Fluid Phase Equilibria* **277**, 42–48 (2009).
92. Moučka, F. & Nezbeda, I. Water-methanol mixtures with non-Lorentz-Berthelot combining rules: A feasibility study. *J. Mol. Liq.* **159**, 47–51 (2011).
93. Yang, H., Shibayama, M., Stein, R. S., Shimizu, N. & Hashimoto, T. Deuteration effects on the miscibility and phase separation kinetics of polymer blends. *Macromolecules* **19**, 1667–1674 (1986).
94. Bidault, X., Chaussedent, S. & Blanc, W. A simple transferable adaptive potential to study phase separation in large-scale xMgO-(1-x)SiO2 binary glasses. *J. Chem. Phys.* **143**, 154501 (2015).

95. Toropov, N. A., Galakhov, F. Y. & Konovalova, S. F. Silicates of the rare earth elements communication 5. phase diagrams of the Dy₂O₃-SiO₂ and Er₂O₃-SiO₂ systems. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **10**, 1271-1277 (1961).
96. Felsche, J. in *Rare Earths* 99-197 (Springer Berlin Heidelberg, 1973). at <http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F3-540-06125-8_3>
97. Marcus, M. A. & Polman, A. Local structure around Er in silica and sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 260-265 (1991).
98. Jiang, S. *et al.* Structural transformations in cubic Dy₂O₃ at high pressures. *Solid State Commun.* **169**, 37-41 (2013).
99. Guo, Q. *et al.* Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide Er₂O₃. *Inorg. Chem.* **46**, 6164-6169 (2007).
100. Sharif, A. A., Chu, F., Misra, A., Mitchell, T. E. & Petrovic, J. J. Elastic Constants of Erbia Single Crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2246-2250 (2000).
101. Pope, E. J. A. & Mackenzie, J. D. Nd-doped silica glass I: Structural evolution in the sol-gel state. *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 236-241 (1988).
102. Cormier, G., Capobianco, J. A. & Monteil, A. Molecular dynamics simulation of the trivalent europium ion doped in silica and sodium disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **152**, 225-236 (1993).
103. Monteil, A., Chaussedent, S. & Capobianco, J. A. Numerical Simulations of the Structure and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Doped Glasses. *Mol. Simul.* **20**, 127-140 (1997).
104. Rocca, F. *et al.* X-Ray Absorption and Diffraction Studies of Pr³⁺, Tb³⁺ and Er³⁺-Activated Silica Gels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 267-271 (2003).
105. Dimitriev, Y., Bursukova, M., Kashchieva, E., Chernev, V. & Samuneva, B. Microstructure of gel-glasses in the SiO₂-Nd₂O₃ system. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 937-940 (1997).
106. Jiang, Z.-H. & Zhang, Q.-Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. *Prog. Mater. Sci.* **61**, 144-215 (2014).
107. Brückner, R. Structural aspects of highly deformed glass melts. *J. Non-Cryst. Solids* **95-96, Part 2**, 961-968 (1987).
108. Dingwell, D. B. & Webb, S. L. Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes. *Phys. Chem. Miner.* **16**, 508-516 (1989).
109. Webb, S. L. & Dingwell, D. B. Non-Newtonian rheology of igneous melts at high stresses and strain rates: Experimental results for rhyolite, andesite, basalt, and nephelinite. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **95**, 15695-15701 (1990).
110. Webb, S. L. & Dingwell, D. B. The onset of non-Newtonian rheology of silicate melts. *Phys. Chem. Miner.* **17**, 125-132 (1990).
111. Simmons, J. H., Mohr, R. K. & Montrose, C. J. Non-Newtonian viscous flow in glass. *J. Appl. Phys.* **53**, 4075-4080 (1982).
112. Li, J. H. & Uhlmann, D. R. The flow of glass at high stress levels: I. Non-Newtonian behavior of homogeneous 0.08 Rb₂O-0.92 SiO₂ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **3**, 127-147 (1970).
113. Stockhorst, H. & Brückner, R. Structure sensitive measurements on e-glass fibers. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 471-484 (1982).

114. Champagnon, B., Degioanni, S. & Martinet, C. Anisotropic elastic deformation of silica glass under uniaxial stress. *J. Appl. Phys.* **116**, 123509 (2014).
115. Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, M. C., Segre, U. & Cormack, A. N. Molecular Dynamics Studies of Stress–Strain Behavior of Silica Glass under a Tensile Load. *Chem. Mater.* **20**, 4356–4366 (2008).
116. Yuan, F. & Huang, L. Molecular dynamics simulation of amorphous silica under uniaxial tension: From bulk to nanowire. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 3481–3487 (2012).
117. Rountree, C. L., Vandembroucq, D., Talamali, M., Bouchaud, E. & Roux, S. Plasticity-Induced Structural Anisotropy of Silica Glass. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 195501 (2009).
118. Sato, T., Funamori, N. & Yagi, T. Differential strain and residual anisotropy in silica glass. *J. Appl. Phys.* **114**, 103509 (2013).
119. Bidault, X., Chaussedent, S., Blanc, W. & Neuville, D. R. Deformation of silica glass studied by molecular dynamics: Structural origin of the anisotropy and non-Newtonian behavior. *J. Non-Cryst. Solids* **433**, 38–44 (2016).
120. Urbain, G., Bottinga, Y. & Richet, P. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1061–1072 (1982).
121. Vaskopoulos, T., Polymeropoulos, C. & Zebib, A. Cooling of optical fiber in aiding and opposing forced gas flow. *Int. J. Heat Mass Transf.* **38**, 1933–1944 (1995).
122. Wei, Z., Lee, K.-M., Tchikanda, S. W., Zhou, Z. & Hong, S.-P. Free Surface Flow in High Speed Fiber Drawing With Large-Diameter Glass Preforms. *J. Heat Transf.* **126**, 713–722 (2004).
123. Jones, R. E. & Mandadapu, K. K. Adaptive Green-Kubo estimates of transport coefficients from molecular dynamics based on robust error analysis. *J. Chem. Phys.* **136**, 154102–154102–16 (2012).
124. Alessi, A. *et al.* Influence of Drawing Conditions on the Properties and Radiation Sensitivities of Pure-Silica-Core Optical Fibers. *J. Light. Technol.* **30**, 1726–1732 (2012).
125. Ghemid, S., Monteil, A. & Guichaoua, D. Orientation of silica rings under uniaxial stress in simulated vitreous silica. *Comput. Mater. Sci.* **39**, 552–556 (2007).
126. Sastre, G. & Corma, A. Rings and Strain in Pure Silica Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **110**, 17949–17959 (2006).
127. Hwa, L.-G., Hsieh, K.-J. & Liu, L.-C. Elastic moduli of low-silica calcium alumino-silicate glasses. *Mater. Chem. Phys.* **78**, 105–110 (2003).
128. Fraser, D. B. Factors Influencing the Acoustic Properties of Vitreous Silica. *J. Appl. Phys.* **39**, 5868–5878 (1968).
129. Pedone, A., Malavasi, G., Cormack, A. N., Segre, U. & Menziani, M. C. Insight into Elastic Properties of Binary Alkali Silicate Glasses; Prediction and Interpretation through Atomistic Simulation Techniques. *Chem. Mater.* **19**, 3144–3154 (2007).
130. Muralidharan, K., Torras, J. & Trickey, S. B. Energetics and mechanical properties of silica nanotubes. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 386238 (2007).
131. Shackelford, J. F. & Davila, L. P. Probability distribution functions as descriptors for long range randomness in non-crystalline solids. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2444–2447 (2010).
132. Sharma, S. K., Mammone, J. F. & Nicol, M. F. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature* **292**, 140–141 (1981).

133. Galeener, F. L. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53–62 (1982).
134. Galeener, F. L. Planar rings in glasses. *Solid State Commun.* **44**, 1037–1040 (1982).
135. Sharma, S. K., Philpotts, J. A. & Matson, D. W. Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses- a raman spectroscopic study. *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 403–410 (1985).
136. McMillan, P. F., Poe, B. T., Gillet, P. H. & Reynard, B. A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3653–3664 (1994).
137. Pasquarello, A. & Car, R. Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145–5147 (1998).
138. Umari, P. & Pasquarello, A. Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica: concentration of small ring structures. *Phys. B Condens. Matter* **316–317**, 572–574 (2002).
139. Rahmani, A., Benoit, M. & Benoit, C. Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study. *Phys. Rev. B* **68**, (2003).
140. Kalampounias, A. G., Yannopoulos, S. N. & Papatheodorou, G. N. Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K. *J. Chem. Phys.* **124**, 014504 (2006).
141. Long, D. A. *Raman spectroscopy*. (McGraw-Hill, 1977).
142. Malinovsky, V. K. & Sokolov, A. P. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses. *Solid State Commun.* **57**, 757–761 (1986).
143. Dianoux, A. J., Buchenau, U., Prager, M. & Nücker, N. Low frequency excitations in vitreous silica. *Phys. BC* **138**, 264–268 (1986).
144. Hehlen, B. *et al.* Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5355–5358 (2000).
145. Hehlen, B., Courtens, E., Yamanaka, A. & Inoue, K. Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering. *J. Non-Cryst. Solids* **307–310**, 87–91 (2002).
146. Hehlen, B. Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 025401 (2010).
147. Kozanecki, M., Duval, E., Ulanski, J. & Boiteux, G. Determination of the molecular orientation in the polymeric liquid crystalline systems by low frequency Raman spectroscopy. *Polymer* **45**, 3781–3787 (2004).
148. Deschamps, T., Martinet, C., de Ligny, D. & Champagnon, B. Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure: In-situ Raman study. *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1095–1098 (2009).
149. Champagnon, B. *et al.* High pressure elastic and plastic deformations of silica: In situ diamond anvil cell Raman experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 569–573 (2008).
150. Masso, J. D., She, C. Y. & Edwards, D. F. Effects of Inherent Electric and Anisotropic Forces on Raman Spectra in α -Quartz. *Phys. Rev. B* **1**, 4179–4181 (1970).
151. Hudon, P., Jung, I.-H. & Baker, D. R. Effect of pressure on liquid-liquid miscibility gaps: A case study of the systems CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, and CaMgSi₂O₆-SiO₂. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **109**, B03207 (2004).

152. Wentzcovitch, R. M., Karki, B. B., Karato, S. & Da Silva, C. R. S. High pressure elastic anisotropy of MgSiO₃ perovskite and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 371–378 (1998).
153. Gebauer, D., Völkel, A. & Cölfen, H. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science* **322**, 1819–1822 (2008).

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 – DYNAMIQUE MOLECULAIRE – APPLICATION A LA MODELISATION D’UN VERRE DE SILICE.....	7
1. Algorithmes d’intégration des équations de Newton	7
1.1. Méthode standard de Störmer-Verlet	8
1.2. Variante Velocity-Störmer-Verlet.....	8
1.3. Echelle de simulation – Conditions aux limites périodiques.....	9
2. Contrôle des grandeurs thermodynamiques – Thermostats et barostats	9
2.1. Thermostats.....	10
2.1.1. Méthode de Nosé-Hoover	10
2.1.2. Implémentation dans l’algorithme Velocity-Störmer-Verlet	11
2.2. Barostats	11
2.2.1. Méthode de Nosé-Hoover	11
2.2.2. Implémentation dans l’algorithme Velocity-Störmer-Verlet	12
2.2.3. Contraintes anisotropes – Déformation	13
3. Modélisation des matériaux – Potentiels d’interaction atomique	13
3.1. Modèle de Pedone pour les matériaux silicatés.....	13
3.2. Calcul des interactions coulombiennes	14
3.2.1. Par la méthode d’Ewald	14
3.2.2. Par la méthode de Wolf	15
4. Application à la modélisation de structures en silice	16
4.1.1. Modélisation du α -quartz	17
4.1.2. Modélisation de la α -cristobalite	18
4.1.3. Modélisation d’un verre de silice	19
4.1.4. Choix du couple (α, rc) pour la méthode de Wolf	21
5. Analyses des structures	21
5.1. Corrélations de paires	22
5.1.1. Fonctions de distribution radiale	22
5.1.2. Comparaison des structures des polymorphes de la silice	22
a) Equivalence des méthodes d’Ewald et de Wolf	22
b) Comparaison des structures cristallines et vitreuses	23
5.2. Distributions angulaires	24
5.3. Reconstruction de diagrammes de diffraction.....	25
5.4. Différenciation des atomes en fonction de leur environnement	27
5.4.1. Différenciation des atomes d’Oxygène	27
5.4.2. Différenciation des atomes de Silicium - les « Q_n ».....	28
5.5. Structure à moyenne distance – Structure en anneaux.....	28
6. Modélisation du verre de silice à pression normale – influence de la vitesse de trempe	30
6.1. Transition vitreuse, température de vitrification T_g et température fictive T_f	31
6.2. Comportement anormal du verre de silice	33
6.3. Evolution de la statistique des anneaux de silice	35
7. Conclusion	36
CHAPITRE 2 – SIMULATION DU PHENOMENE DE SEPARATION DE PHASE DANS LES VERRES BINAIRES XMgO-(1-X)SiO₂.....	39
1. Développement du potentiel adaptatif	41
1.1. Prise en compte du caractère plus ionique de la liaison Mg-O	41
1.1.1. Détermination de la charge portée par le magnésium	41
1.1.2. Paramétrage de l’interaction Mg-O	42
1.2. Transférabilité globale et locale – Adaptation réactive des charges des atomes d’Oxygène	42
2. Modélisation de structures cristallines et vitreuses connues.....	46
2.1. Comparaison des densités	46
2.2. Comparaison des structures vitreuses issues des diagrammes de diffraction de rayons X	47
3. Séparation de phase dans le verre binaire xMgO-(1-x)SiO₂.....	50
3.1. Influence de la composition	50
3.2. Comparaison avec les potentiels à charge fixe	52

3.3.	Formation de nanoparticules dans le verre 0.1MgO-0.9SiO ₂	53
4.	Environnement des ions Magnésium dans les nanoparticules	56
4.1.	Etude globale	56
4.2.	Etude par taille de NP.....	58
5.	Conclusion	60
CHAPITRE 3 – SEPARATION DE PHASE DANS LES VERRES BINAIRES XRO_{3/2}-(1-X)SIO₂ AVEC LA TERRE RARE R = ER OU EU		61
1.	Potentiel adaptatif pour les ions de terres rares R³⁺	61
2.	Evaluation des paramètres du potentiel adaptatif avec les terres rares	63
3.	Modélisation des verres binaires xRO_{3/2}-(1-x)SiO₂	64
3.1.	Densités	64
3.2.	Structures et environnement des terres rares R ³⁺	65
3.2.1.	Dopage à 1% de RO _{3/2}	65
	a) Ion Er ³⁺	65
	b) Ion Eu ³⁺	66
	c) Agrégation des terres rares.....	68
3.2.2.	Mélange à 10 % et 50% de RO _{3/2}	69
3.3.	Séparation de phase dans les verres xRO _{3/2} -(1-x)SiO ₂	71
4.	Conclusion	73
CHAPITRE 4 – FORMATION DE NANOPARTICULES DOPEES TERRES RARES.....		75
1.	NP dopées formées par séparation de phase dans les verres 0.01RO_{3/2}-0.10MgO-0.89SiO₂ (avec R = Er ou Eu).....	75
1.1.	Séparation de phase et environnement global des ions Mg ²⁺	76
1.2.	Environnement global des ions R ³⁺	77
2.	Analyse des nanoparticules dopées terres rares	79
2.1.	Composition des NP en fonction de leur taille.....	79
2.2.	Distribution des NP en fonction de leur taille.....	81
2.3.	Modification de l'agrégation des terres rares.....	83
2.4.	Environnement des terres rares R ³⁺ en fonction de la taille de la NP	83
3.	Conclusion	85
CHAPITRE 5 – DEFORMATION DU VERRE DE SILICE ET ORIGINE STRUCTURELLE DE L'ANISOTROPIE DANS LES FIBRES		87
1.	Simulation du processus d'étirage à chaud pour obtenir une fibre	88
1.1.	Protocole de la simulation	88
1.2.	Pertinence et limitations du protocole proposé	89
2.	Anisotropie structurale due aux anneaux de petite taille.....	91
2.1.	Connexion du modèle aux comportements structurels connus	91
2.2.	Orientation persistante des petits anneaux dans la fibre	91
3.	Anisotropie élastique de la fibre.....	94
4.	Effet de la vitesse de déformation et implication sur le comportement non-Newtonien	95
5.	Discussion	96
5.1.	Origine de l'orientation différente des 3MR	96
5.2.	Exclusion d'une possible anisotropie de densité	97
5.3.	Exclusion d'une possible anisotropie d'orientation des liaisons Si-O-Si.....	97
6.	Mise en évidence par spectroscopie Raman polarisée de l'implication des petits anneaux dans l'anisotropie	98
6.1.	Aspects expérimentaux	98
6.2.	Résultats et Discussion.....	98
6.2.1.	Spectres VH	100
6.2.2.	Spectres VV	100
6.2.3.	Discussion.....	100
7.	Conclusion	101
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES		103
BIBLIOGRAPHIE		107
TABLE DES ILLUSTRATIONS		121

Table des illustrations

Figure 1.1 : tranche de 5 Å d'épaisseur de la structure du α -quartz (a) et de la α -cristobalite (b). Les tétraèdres jaunes représentent les atomes de Silicium, et les boules rouges représentent les atomes d'Oxygène.....	17
Figure 1.2 : tranche de 9 Å d'épaisseur de la structure du verre de silice modélisé. Les tétraèdres jaunes représentent les atomes de Silicium, et les boules rouges représentent les atomes d'Oxygène	19
Figure 1.3 : Evolution de l'énergie totale en fonction de la température pendant la trempe à 5 K/ps, par différentes méthodes	20
Figure 1.4 : potentiel d'interaction de Pedone pour la silice avec la méthode de Wolf ($\alpha = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ et $r_c = 7.5 \text{ \AA}$)	21
Figure 1.5 : RDF et CDF des paires Si-O, Si-Si et O-O du verre de silice modélisé avec les méthodes d'Ewald et de Wolf.....	23
Figure 1.6 : RDF et CDF des paires Si-O, Si-Si et O-O du α -quartz, de la α -cristobalite et du verre de silice ...	24
Figure 1.7 : ADF normalisées des liaisons O-Si-O et Si-O-Si dans le α -quartz, la α -cristobalite et le verre de silice (jaune : atome de Silicium ; rouge : atome d'Oxygène).....	25
Figure 1.8 : Diffraction de rayons X par un verre de silice SiO_2 de densité 2.20 g/cm^3 . (a) et (b) : fonctions expérimentales (Mozzi & Warren ³⁴) ; (c) et (d) : fonctions reconstruites à partir du modèle du verre.	26
Figure 1.9 : (a) Unité SiO_4 tétraédrique à la base des structures en silice ; (b) Oxygène « pontant » entre deux unités tétraédriques (jaune : atome de Silicium ; rouge : atome d'Oxygène).	27
Figure 1.10 : Anneaux de silice contenant n tétraèdres, notés nMR (n-membered rings). (a) Un 3MR ; (b) un 6MR ; (c) un 3MR et un 6MR interconnectés ; (d) une tranche de 9 Å d'épaisseur montrant la structure en anneaux du verre de silice (jaune : atome de Silicium ; rouge : atome d'Oxygène).	29
Figure 1.11 : distribution de la taille des anneaux dans le verre de silice	29
Figure 1.12 : Energie totale en fonction de la température pendant la trempe, à différentes vitesses. A gauche : toute la trempe de 4000 à 300 K ; à droite : zoom sur la zone 3000 K – 2000 K.	31
Figure 1.13 : Température de transition vitreuse T_g du modèle de verre de silice en fonction de la vitesse de trempe.	32
Figure 1.14 : Evolution pendant la trempe de la densité du verre modélisé en fonction de la température, pour différentes vitesses de trempe. Les courbes en tirets servent de guides.	34
Figure 1.15 : Densité du verre de silice à température ambiante en fonction de sa température fictive. Ronds noirs : modèle; carrés rouges : valeurs expérimentales de Shelby ⁶³	34
Figure 1.16 : Statistique d'anneaux dans les modèles de verres de silice trempés à différentes vitesses	35
Figure 1.17 : Distribution cumulée expérimentale des tailles d'anneaux dans un verre de silice en 2D. La courbe rouge est l'ajustement avec une distribution « log-normale » cumulée.	36
Figure 2.18 : Partie du diagramme de phase portant sur le domaine stable de non-miscibilité du système binaire MgO-SiO_2 (figure issue de l'étude expérimentale de Hageman & Oonk ⁷³).	39
Figure 2.19 : Illustrations de la fonction de pondération $f(r)$	43
Figure 2.20 : Evolution de la charge moyenne des Oxygène pendant la trempe NPT d'un verre de silice (rayon de coupure r_{cut} de $f(r)$ réglé à 7.5 \AA – électroneutralité non forcée).	44
Figure 2.21 : Effet du rayon de coupure r_{cut} de $f(r)$ sur la structure à moyenne distance du verre de silice. ..	44

Figure 2.22 : Distribution des charges des Oxygène dans un verre de silice (rayon de coupure r_{cut} de $f(r)$ réglé à 7.5 Å – électroneutralité forcée) ; <i>ligne rouge</i> : ajustement avec une distribution gaussienne.	45
Figure 2.23 : A <i>gauche</i> – Densité des verres binaires $xMgO-(1-x)SiO_2$; <i>carrés</i> : simulation avec la partie réactive du potentiel ; <i>ligne</i> : approximation linéaire du modèle ; <i>ronds</i> : densités référencées par Al-Hasni & Mountjoy ⁴⁶ (valeurs obtenues à partir des travaux expérimentaux de Wilding <i>et al.</i> ⁸³) ; <i>pointillés</i> : extrapolation expérimentale linéaire. A <i>droite</i> : linéarité observée expérimentalement par Hanada <i>et al.</i> ⁸⁴ pour des films amorphes préparés par pulvérisation (pour $xMgO$ compris entre 0.0 et 0.6)	47
Figure 2.24 : <i>Diffraction X</i> du verre de $MgSiO_3$: (a) facteur de structure $S(Q)$ expérimental (<i>pointillés</i>) et modélisé (<i>ligne pleine</i>) ; (c) fonction de corrélation totale $T(r)$ expérimentale (<i>pointillés</i>) et modélisée (<i>ligne pleine</i>). <i>Diffraction X</i> du verre de Mg_2SiO_4 : (b) facteur de structure $S(Q)$ expérimental (<i>pointillés</i>) et modélisé (<i>ligne pleine</i>) ; (d) fonction de corrélation totale $T(r)$ expérimentale (<i>pointillés</i>) et modélisée (<i>ligne pleine</i>). RDF et CDF des modèles de verres de (e) $MgSiO_3$ et (f) Mg_2SiO_4	48
Figure 2.25 : Structures de quelques verres $xMgO-(1-x)SiO_2$. <i>Code de couleur</i> : Mg (bleu) ; Si (orange) à une distance des Mg inférieure à 4.0 Å (1 ^{er} minimum de la RDF Mg-Si) ; Si (jaune) à une distance des Mg supérieure à 4.0 Å, c'est-à-dire les Si démixés. (a) $x = 0.1$ avec 9396 atomes (324 Mg), boîte finale de 50.31 Å de côté ; (b) $x = 0.2$ avec 10206 atomes (729 Mg), boîte finale de 50.87 Å de côté ; (c) $x = 0.3$ avec 11248 atomes (1250 Mg), boîte finale de 51.80 Å de côté ; (d) $x = 0.4$ avec 12636 atomes (1944 Mg), boîte finale de 53.03 Å de côté ; (e) $x = 0.5$ avec 14580 atomes (2916 Mg), boîte finale de 54.91 Å de côté.	50
Figure 2.26 : Pourcentage des Si à une distance des Mg supérieure à 4.0 Å (Si démixés) dans les verres $xMgO-(1-x)SiO_2$ trempés à 0.5 K/ps, à 5 K/ps, et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. Les courbes « Difference » mettent en évidence la séparation de phase, et l'amélioration avec une trempe plus lente.....	51
Figure 2.27 : Structures de verres binaires $0.1MgO-0.9SiO_2$. (a) Modèle à charge fixe de Mountjoy ⁴⁶ ; (b1) & (b2) modèle à charge fixe de Pedone ¹⁷ ; (c) notre modèle adaptatif. On ne montre que les atomes Mg, avec un code de couleur (détaillé Figure 2.28) servant à les discriminer en fonction de la taille de la phase qui les contient. Les Mg séparés par moins de 4.3 Å (1 ^{er} minimum de la RDF Mg-Mg, pour tous les potentiels cités ci-dessus) sont considérés comme appartenant à la même phase.	52
Figure 2.28 : Suivi de la formation de nanoparticules (NP) pendant la trempe lente du verre binaire $0.1MgO-0.9SiO_2$. On ne montre que les atomes Mg, avec un code de couleur servant à les discriminer en fonction de la taille de la NP qui les contient. Les Mg séparés par moins de 4.3 Å (1 ^{er} minimum de la RDF Mg-Mg) sont considérés comme appartenant à la même NP.	53
Figure 2.29 (tirée de la Réf. 9): Matrice de silice (<i>points bleus</i>) contenant des NP constituées entre autres de Mg (<i>points violets</i>).	54
Figure 2.30 : Evolution de la distribution de taille des NP pendant la trempe du verre binaire $0.1MgO-0.9SiO_2$	54
Figure 2.31 : Distribution de la charge des Oxygène dans le verre démixé $0.1MgO-0.9SiO_2$	55
Figure 2.32 : Structures à 300 K et 1 bar des verres binaires $xMgO-(1-x)SiO_2$ pour $x = 0.05$ (à <i>gauche</i>) et $x = 0.10$ (à <i>droite</i>) ; boîtes cubiques d'environ 150 Å de côté. Seuls les Mg sont montrés, avec un code de couleur lié à la taille de la NP les contenant.....	56
Figure 2.33 : Comparaison des RDF et CDF dans les verres $xMgO-(1-x)SiO_2$ pour $x = 0.05$ et 0.10.....	57

Figure 2.34 : Les différents types d'Oxygène : BO (Oxygène pontant divalent entre deux Si), NBO (Oxygène non pontant monovalent lié à un seul Si), BO* (Oxygène pontant trivalent lié à deux Si et un Mg), NBO* (Oxygène non pontant divalent lié à un Si et un Mg) ; NBO** (Oxygène non pontant trivalent lié à un Si et deux Mg) ; ONN (Oxygène uniquement lié à deux Mg ou plus). <i>Code de couleur</i> : Si (jaune), O (rouge), Mg (vert). 58	
Figure 2.35 : Evolution de la composition des NP en fonction de leur taille (évaluation à partir l'ajustement par une Gaussienne de la distribution des charges des Oxygène de la NP).....	59
Figure 3.36 : Diagramme de phase du système binaire $Er_2O_3-SiO_2$ (figure issue de l'étude expérimentale ⁹⁵ de Toropov <i>et al.</i>).....	61
Figure 3.37 : Densité des verres binaires $xRO_{3/2}-(1-x)SiO_2$; <i>carrés</i> : modèle avec Er ; <i>ronds</i> : modèle avec Eu ; <i>lignes</i> : approximation linéaire des modèles.	64
Figure 3.38 : RDF & CDF à 300 K et 1 bar du verre $0.01ErO_{3/2}-0.99SiO_2$ trempé à 0.5 K/ps (238221 atomes, dont 810 Er). <i>Encart</i> : RDF détaillant les liaisons Er avec les différents types d'Oxygène.	65
Figure 3.39 : Contributions des Oxygène dans la structure de la RDF Er-Si ; à <i>gauche</i> : contribution des types d'Oxygène ; à <i>droite</i> : contribution du nombre d'Oxygène.....	66
Figure 3.40 : RDF & CDF à 300 K et 1 bar du verre $0.01EuO_{3/2}-0.99SiO_2$ trempé à 0.5 K/ps (238221 atomes, dont 810 Eu). <i>Encart</i> : RDF détaillant les liaisons Eu avec les différents types d'Oxygène.	67
Figure 3.41 : Structures à 300 K et 1 bar des verres binaires $0.01EuO_{3/2}-0.99SiO_2$ trempés à 0.5 K/ps, pour R = Er (à <i>gauche</i>) et R = Eu (à <i>droite</i>) ; boîtes cubiques d'environ 150 Å de côté. Seules les terres rares R sont montrées, avec un code de couleur lié à la taille du cluster formé. Les Er (ou Eu) séparés par moins de 4.7 Å (ou 4.9 Å) forment un cluster.....	68
Figure 3.42 : Contributions du nombre d'Oxygène situés entre deux terres rares sur la structure de la RDF R-R dans les verres trempés à 0.5 K/ps ; à <i>gauche</i> : R = Er ; à <i>droite</i> : R = Eu. <i>Code de couleur</i> : R en vert et O en rouge.	69
Figure 3.43 : Comparaison des RDF & CDF à 300 K et 1 bar des verres $xRO_{3/2}-(1-x)SiO_2$ trempés à 0.5 K/ps, pour R = Eu ou Er et pour x = 0.01, 0.1 et 0.5.	70
Figure 3.44 : Structures à 300 K et 1 bar des verres $xRO_{3/2}-(1-x)SiO_2$ trempés à 0.5 K/ps pour x = 0.1, 0.2 et 0.3. <i>Code de couleur</i> : terres rares R = Er ou Eu (bleu) ; Si (orange) à une distance des terres rares inférieure à 4.1 Å (1 ^{er} minimum de la RDF Er-Si) ou 4.2 Å (1 ^{er} minimum de la RDF Eu-Si) ; Si (jaune) à une distance des terres rares supérieure à 4.1 Å (pour Er) et 4.2 Å (pour Eu), c'est-à-dire les Si démixés.....	71
Figure 3.45 : Différence entre les pourcentages des Si démixés dans les verres trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité.....	72
Figure 4.46 : Structures à 300 K et 1 bar des verres $0.01RO_{3/2}-0.10MgO-0.89SiO_2$, sans R (à <i>gauche</i>), pour R = Er (au <i>milieu</i>) ou Eu (à <i>droite</i>) ; boîtes cubiques d'environ 150 Å de côté. Seuls les Mg sont montrés, avec un code de couleur lié à la taille de la NP les contenant.	76
Figure 4.47 : RDF & CDF des paires MgO (à <i>gauche</i>) et MgMg (à <i>droite</i>) dans les verres dopés ou non.....	77
Figure 4.48 : RDF & CDF R-O (à <i>gauche</i>) dans le verre avec ou sans Mg (R = Er ou Eu) ; RDF & CDF R-Mg et R-Si (à <i>droite</i>) dans le verre binaire dopé Er ou Eu.	77
Figure 4.49 : Contributions de nombres d'Oxygène situés entre un Er et un Mg sur la structure de la RDF R-Mg.	78
Figure 4.50 : RDF & CDF R-R dans les verres binaires dopés R = Er ou Eu.....	79

Figure 4.51 : Nanoparticules (NP) dopées Er dans le verre $0.01\text{ErO}_{3/2}-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ classées par taille... 80	80
Figure 4.52 : Nanoparticules (NP) dopées Eu dans le verre $0.01\text{EuO}_{3/2}-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ classées par taille.. 81	81
Figure 4.53 : RDF des paires Mg-Mg pour les différentes tailles de NP dopées Er (à gauche) ou Eu (à droite), pour des distances Mg-Mg de 2-20 Å (en haut) ou de 15-75 Å (en bas)..... 82	82
Figure 5.54 : Protocole expérimental d'étirage et rendu 3D de trois étapes de la simulation : étape initiale (préforme), pendant l'étirage à haute température, et étape finale (fibre). 88	88
Figure 5.55 : Courbe contrainte-déformation durant le processus d'étirage. La contrainte pendant la déformation plastique est d'environ 1.5 GPa. Encart : domaine de déformation élastique suivi d'un petit dépassement de 7% par rapport à la moyenne. 90	90
Figure 5.56 : Distribution de la taille n des anneaux dans les modèles de préforme et de fibre en verre de silice. Etirage réalisé à 2700 K avec une vitesse de 10^9 s^{-1} . Les points sont reliés par une courbe arbitraire. 91	91
Figure 5.57 : Vecteur unitaire n normal à la surface moyenne d'un 3MR (Silicium en jaune et Oxygène en rouge). 92	92
Figure 5.58 : Orientation des anneaux induite par le processus d'étirage. (a) Pendant l'étirage à 2700 K avec une vitesse TSR de 10^9 s^{-1} ; (b) Influence de la vitesse de déformation (TSR) sur l'orientation à 300 K des anneaux dans les fibres tirées à 2700 K. La projection n_y de n sur l'axe de traction est simplement discriminée comme étant « inférieure » ou « supérieure » à 0.5, caractérisant respectivement un anneau ayant tendance à être parallèle ou perpendiculaire à l'axe de traction. Plus le segment reliant ces deux contributions est incliné, plus il y a d'anisotropie structurelle..... 93	93
Figure 5.59 : Comportement non-Newtonien du verre fondu. Evolution de (a) la contrainte uniaxiale σ et de (b) la viscosité apparente η en fonction de la vitesse de déformation v imposée. 96	96
Figure 5.60 : Spectres en Raman polarisé. (a) Le même petit volume situé sur le bord de la fibre est sondé dans deux directions différentes (les ellipsoïdes Raman sont surdimensionnés par soucis de clarté) ; spectres Raman VV (lignes continues) et VH (en pointillés) de la fibre sondée longitudinalement (en rouge) ou transversalement (en bleu). (b) Déconvolution du spectre VV Longitudinal ($R^2 = 0.99941$). (c) Déconvolution du spectre VV Transversal ($R^2 = 0.99936$). (d) Zoom sur les bandes D1. (e) Zoom sur les bandes D2. Les spectres ont été enregistrés les uns à la suite des autres dans les mêmes conditions. 99	99

Table des tableaux

Tableau 1.1 : paramètres du potentiel de Pedone ¹⁷ pour modéliser les matériaux en silice	14
Tableau 1.2 : Energie totale (en eV) de la boîte modélisée par différentes méthodes. Pour toutes les méthodes, l'écart-type est de 3 eV pour le α -quartz et la α -cristobalite, et de 5 eV pour le verre de silice. Cela représente une erreur relative inférieure à 10^{-4} . La précision de la méthode d'Ewald est l'erreur RMS relative par atome des forces évaluées dans l'espace réciproque.	18
Tableau 1.3 : Influence de la vitesse de trempe sur la température de vitrification T_g et sur la densité finale ρ	32
Tableau 2.4 : Charge partielle de chaque ion contenu dans une maille élémentaire d'un cristal d'enstatite $MgSiO_3$	41
Tableau 2.5 : Paramètres d'interactions atomiques (en gras : nouveaux paramètres pour l'interaction Mg-O ; en <i>italique</i> : paramètres de Pedone <i>et al.</i> ¹⁷). Charges q et q' : la charge partielle de chaque atome d'Oxygène dépend de son propre environnement cationique.	42
Tableau 2.6 : Densité (en g/cm^3) des modèles de cristaux à 300 K et 1 bar	46
Tableau 2.7 : Densité (en g/cm^3) des modèles de verres $xMgO-(1-x)SiO_2$ à 300 K et 1 bar	47
Tableau 2.8 : Pourcentages des espèces Q_n dans des verres de Mg-enstatite ($x = 0.5$) modélisés par le potentiel adaptatif ou par RMC (Réf. 88), ou obtenus expérimentalement par ²⁹ Si NMR (Réf. 87).	49
Tableau 2.9 : Pourcentage des Si à une distance des Mg supérieure à 4.0 Å (c'est-à-dire les Si démixés) dans les verres $xMgO-(1-x)SiO_2$ trempés à 0.5 K/ps, à 5 K/ps, et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps.	51
Tableau 2.10 : Détail des coordinences Mg-O en fonction de la fraction x de MgO dans le verre binaire (cutoff Mg-O de 2.9 Å).....	58
Tableau 2.11 : Environnement des ions Mg^{2+} et fraction x_{NP} de MgO dans les NP en fonction de leur taille.	59
Tableau 3.12 : Propriétés structurelles et élastiques expérimentales (en <i>italique</i>) servant à l'ajustement des paramètres des liaisons Er-O et Eu-O, et comparaison avec les propriétés modélisées avec les paramètres du Tableau 3.13 (charge des ions de terres rares fixée à +2.00e).	63
Tableau 3.13 : Paramètres d'interactions atomiques (en gras : nouveaux paramètres pour l'interaction R-O, avec $R = Eu$ ou Er ; en <i>italique</i> : paramètres de Pedone <i>et al.</i> ¹⁷). Pour q et q' : la charge partielle de chaque atome d'Oxygène dépend de son propre environnement cationique.	63
Tableau 3.14 : Densité (en g/cm^3) des modèles de cristaux à 300 K et 1 bar	63
Tableau 3.15 : Densité (en g/cm^3) des modèles de verres $xRO_{3/2}-(1-x)SiO_2$ à 300 K et 1 bar, avec $R = Er$ ou Eu	64
Tableau 3.16 : Détail des coordinences R-O dans les verres $0.01RO_{3/2}-0.99SiO_2$ pour $R = Er$ ou Eu (cutoff Er-O de 2.9 Å et cutoff Eu-O de 3.0 Å).	66
Tableau 3.17 : Environnement des terres rares R en fonction du nombre d'Oxygène réalisant la liaison R-O. ..	69
Tableau 3.18 : Détail des coordinences R-O pour $R = Er$ et Eu et pour différentes concentration dans le verre de silice (r_{R-O} est la position du maximum du 1 ^{er} pic de la RDF R-O ; le cutoff est de 2.9 Å pour Er-O et 3.0 Å pour Eu-O).	70

Tableau 3.19 : Pourcentage des Si à une distance des terres rares supérieure à 4.1 Å (pour R = Er) ou 4.2 Å (pour R = Eu) dans les verres $x\text{RO}_{3/2}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps, puis dans une distribution aléatoire de même densité, et la différence entre les structures trempées et aléatoires.	72
Tableau 4.20 : Détail des coordinences Mg-O dans les verres dopés ou non (cutoff Mg-O de 2.9 Å).	77
Tableau 4.21 : Composition des NP en fonction de leur taille.	80
Tableau 4.22 : Pourcentage de terres rares formant des clusters en fonction de la taille de la nanoparticule les contenant.	83
Tableau 4.23 : Environnement des ions Er^{3+} en fonction de la taille de NP les contenant (cutoff Er-O de 2.9 Å, cutoff Er-Si de 4.1 Å, cutoff Er-Mg de 4.6 Å et cutoff Er-Er de 4.7 Å).	84
Tableau 4.24 : Environnement des ions Eu^{3+} en fonction de la taille de NP les contenant (cutoff Eu-O de 3.0 Å, cutoff Eu-Si de 4.2 Å, cutoff Eu-Mg de 4.6 Å et cutoff Eu-Eu de 4.9 Å).	84
Tableau 5.25 : Constantes élastiques C_{ij} (en notation de Voigt) et modules d'Young E_x , E_y et E_z (en GPa) des modèles de préforme et de fibre. En gras : C_{22} diffère de C_{11} et C_{33} , C_{13} diffère de C_{12} et C_{23} , et C_{55} diffère de C_{44} et C_{66} , caractérisant une « isotropie transverse » autour de l'axe y , et E_y diffère de E_x et E_z	95

RÉSUMÉ

Les fibres optiques dont on façonne la réponse spectrale incorporent des ions luminescents, des ions de terres rares (TR), dans des nanoparticules (NP) formées *in situ* dans un verre de silice par séparation de phase. Cette ingénierie nécessite de comprendre le lien entre la composition des NP et l'environnement des TR.

En Dynamique Moléculaire, les potentiels interatomiques existants pechent à reproduire la séparation de phase observée expérimentalement. Le mélange $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ présente un domaine où coexistent deux phases mixtes, riches en Mg ou en Si. Une telle séparation de phase ne se modélise qu'avec un potentiel interatomique prenant en compte la ionicité des différentes liaisons cation-Oxygène, et la transférabilité est réalisée ici par l'ajustement des charges des Oxygène selon l'environnement local. Ce modèle adaptatif permet de suivre pour la 1^{ère} fois la formation de NP amorphes de quelques nanomètres. De composition mixte, riches en Mg, elles se séparent d'une matrice riche en Si.

Le dopage TR (Er^{3+} ou Eu^{3+}) montre que le voisinage de ces TR dépend de la taille des NP les contenant : plus les NP sont grosses, plus les fractions de TR et de Mg augmentent. Ce voisinage riche en Mg permet à ces TR d'augmenter leur coordination en Oxygène et, de fait, elles n'ont plus besoin de s'agréger entre elles pour satisfaire cette tendance naturelle.

Une simulation de l'étirage à chaud d'un verre de silice confirme l'existence d'une anisotropie dans la fibre optique, venant de l'orientation persistante des petits anneaux de silice, et se manifeste par une anisotropie élastique. Les effets que ces conditions extrêmes induisent sur les NP seront étudiés ultérieurement.

La mise en œuvre d'un modèle de champ cristallin corrélera les modifications de l'environnement des TR avec leur réponse spectrale.

mots-clés: Dynamique Moléculaire, séparation de phase, potentiel adaptatif, nanoparticule, verre de silice, dopage Erbium, dopage Europium, co-dopage Magnésium.

ABSTRACT

Optical fibers with tailored spectral response are doped with luminescent ions, rare-earth ions (RE), embedded in nanoparticles (NP) formed *in situ* in silica glass through a phase separation process. This engineering requires to understand the relation between the NP composition and the RE environment.

In Molecular Dynamics, the existing interatomic potentials fail to reproduce the phase separation as experimentally observed. The system $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ exhibits a domain inside of which two mixed phases coexist, Mg-rich either Si-rich. Such a phase separation can only be modeled by an interatomic potential that takes into account bond ionicity, and the transferability is enabled here by the adaptation of Oxygen charges according to the local environment. This adaptive model allows for the 1st time to track the formation of amorphous NP of few nanometers. Mixed and Mg-rich, they separate from a Si-rich matrix.

The RE doping (Er^{3+} or Eu^{3+}) shows that RE environment depends on the size of the containing NP: the bigger it is, the more the proportions of embedded RE and Mg increase. Thus, this Mg-rich environment enables RE ions to increase their Oxygen coordination and to no more aggregate to each other to satisfy this natural trend.

A simulation of the high-temperature drawing of silica-glass confirms the existence of an anisotropy in optical fiber, explained by the persistent orientation that small silica rings acquire in this fiber, and manifests itself by an elastic anisotropy. The non-trivial effects induced on NP by these extreme conditions of temperature and stress can be studied later.

The crystal-field model can be used to correlate the changes of the RE environment with their spectral response.

keywords: Molecular Dynamics, phase separation, adaptive potential, nanoparticle, silica glass, Erbium doping, Europium doping, Magnesium co-doping.