

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Thème

Étude par dynamique moléculaire des propriétés
structurales du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

Option : Physique de la matière condensée

Par

M^{elle} BOULEBNANE Yousra

Directeur de mémoire: M. Hafid BELKHIR

Prof. Univ. de Annaba

devant le jury :

Président: M. El-Bahi HANNECH

Prof. Univ. de Annaba

Examineurs: M. Badis BENNECER

M.C. Univ. de Guelma

M. Hocine MERADJI

M.C. Univ. de Annaba

Membre invité: M. Sebti GHEMID

C.C. Univ. de Annaba

Dédicace

A la mémoire de mon père.

A ma mère

A toute ma famille

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué dans le Laboratoire d'Étude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (L.E.S.I.M.S) du département de Physique, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, sous la direction conjointe du Professeur Hafid BELKHIR et du Dr. Sebti GHEMID. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde reconnaissance pour leur soutien et la confiance qui m'ont accordés tout le long de ces deux années de recherche.

Mon profond respect s'adresse à Monsieur le Professeur El-Bahi HANNECH Directeur du laboratoire LESIMS qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie vivement Messieurs Badis BENNECER Maître de Conférences à l'université de Guelma, Hocine MERADJI Maître de Conférences à l'université de Annaba d'avoir accepter de s'intéresser à mon travail de recherche et de faire partie de ce jury.

Je suis extrêmement reconnaissante envers mesdemoiselles Samia DRABLIA Enseignante-Chercheur à l'université de Skikda, Djamila HECIRI et Lilia BELDI Chercheurs dans notre équipe de leurs aides désintéressées et avec lesquelles l'échange constant des idées a été les plus fructueux.

Je tiens à remercier tous les Enseignants-Chercheurs qui m'ont entouré tout le long de ce travail en particulier Dr. N.E DERRADJI, Pr. Mokhtar GHERS et mes collègues thésards B. TELGHEMTI, A BOULOUMA, M. Tahar. KADRI et O. BOULAKOUD.

Résumé

La structure du verre est caractérisée par l'absence de l'ordre à longue distance, les techniques expérimentales ne peuvent fournir qu'une représentation partielle de leurs propriétés structurales et par conséquent le recours à des simulations peut aider à mieux représenter les verres par les modèles structuraux existants.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ à l'aide de la dynamique moléculaire, cette méthode de simulation numérique que nous utilisons est la mieux adaptée pour l'étude de la structure locale des verres

La dynamique moléculaire repose en effet sur un modèle décrivant les interactions entre atomes et d'une configuration initiale, il est possible en résolvant les équations de *Newton* de déterminer l'état du système à un instant antérieur.

Concernant la simulation de la structure de verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, les résultats obtenus indiquent que :

- Le verre est composé de tétraèdre SiO_4 reliés par un sommet.
- Les atomes de sodium brisent la liaison Si-O et créent ainsi des oxygènes non-pontants, ce qui confirme le rôle de modificateur de réseau dans la matrice silicatée.

Malgré la difficulté à définir une première sphère de coordination pour le sodium, nos résultats concernant la coordination Na-O et les angles O-Na-O vont dans le sens d'un environnement octaédrique.

L'introduction de l'oxyde de sodium dans la matrice de silice entraîne une modification de réseau de verre. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

ملخص

إن المواد الزجاجية تتميز بفقدان تنظيم وحداتها البنوية على مسافات بعيدة مما يصعب نسبياً دراستها بالطرق التجريبية مما يجعلنا نلجأ إلى الطرق الحسابية التي هي إحدى الوسائل لدراسة البنية ومختلف الخصائص. في هذا العمل تطرقنا إلى دراسة الخصائص البنوية للزجاج (sodo-silicate) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ بطريقة الديناميكا الجزيئية، وهذه الطريقة الحسابية هي الملائمة في دراسة البنية المحلية للزجاج.

* طريقة الديناميكا الجزيئية تعتمد على نموذج كمون التبادل بين ذرات النمط الابتدائي باستعمال معادلات الحركة لنيوتن. يتم حساب القوى المطبقة على كل ذرة وبالتالي تحديد مواقع كل الذرات. النتائج المتحصل عليها والمتعلقة بالزجاج (sodo-silicate) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ تدل على أن:

- الزجاج $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ يتألف من وحدات رباعية SiO_4 مرتبطة برأس.
- ذرات الصوديوم تكسر الرابطة Si-O وتنتج ذرات (أكسجين غير معلقة) والذي هو مغير للشبكة في دعامة السيليس SiO_2 .
- توجد صعوبات في تحديد الكرة التناسقية الأولى للصوديوم. أما بالنسبة للرابطة Na-O والزوايا O-Na-O فإن نتائجها تؤول إلى الوحدة السداسية.
- إن إضافة أكسيد الصوديوم إلى دعامة السيليس SiO_2 يؤدي إلى تغيير شبكة الزجاج والنتائج المتحصل عليها موافقة لتلك المحصل عليها تجريبياً.

Abstract

The structure of glass is characterised by the absence of long range order, the experimental techniques can provide a potential representation of their structural properties and therefore the resort to the simulations can help representing the glasses by the existing structural models.

In this work, we have studied the structural properties of the sodosilicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass by means of the molecular dynamics method, this numerical method of simulation that we use is the most suitable for the study of the local structure of the glasses.

The molecular dynamics is based in fact on a model describing the interactions between atoms and an initial configuration; it is possible by solving the Newton's equations to determine the state of the system at an anterior instant.

For the simulation of the structure of the sodosilicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass, the obtained results indicate that:

- The glass is composed of SiO_4 tetrahedral linked by the tops.
- The sodium atoms break the Si-O liaison and create the non-bridging oxygens, which confirm the role of the lattice modifier in the silicate matrix.

Despite the difficulty of defining a first coordination sphere for the sodium, our results for the coordination Na-O and the angle O-Na-O go in the side of octahedral environment.

The introduction of sodium oxide in the matrix of silicate leads to a modification of the glass lattice.

The results obtained are in good agreement with the experimental results.

Sommaire

Introduction générale	1
I. Généralités sur les verres	
I-1. Historique du verre.....	3
I-2. Caractéristiques macroscopiques d'un verre	3
I-3. Définition d'un verre.....	3
I-4. Transition vitreuse.....	4
I-5. Les propriétés du verre.....	5
I-5.1. Les propriétés physiques.....	5
I-5.2. Les propriétés thermiques.....	6
I-5.3. Les propriétés chimiques.....	6
I-6. La composition du verre.....	6
I-6-1. Les oxydes formateurs (les vitrifiants).....	7
I-6-2. Les oxydes modificateurs.....	8
I-7. Les différents types de verres.....	10
I-8. Hypothèse sur la formation des verres.....	13
I-8-1. Modèles structuraux.....	13
I-8-2. Modèles cristallochimiques.....	14
I-8-3. Modèle de l'empilement compact désordonné.....	15
Références.....	16
II. La dynamique moléculaire	
II-1. Introduction.....	17
II-2. Principes.....	17
II-3. Algorithmes d'intégration des équations du mouvement.....	18
II-3-a Algorithme de Verlet.....	19
II-3-b Algorithme de Verlet Leapfrog.....	20
II-4. Pas de temps.....	21
II-5. Forces et potentiels.....	22
II-5-1. Les potentiels à deux corps.....	23
i). Modèle de Born Mayer Huygins(BMH).....	23
ii) Modèle de Garofalini.....	23

II-5-2. Le potentiel à trois corps.....	25
II-6. Conditions aux limites périodiques.....	27
II-7. Convention d'image minimale et troncature du potentiel.....	28
II-8. Configuration initiale.....	29
II-9. Température et énergie.....	29
II-10. Outils d'analyse de la structure simulée par la dynamique moléculaire.....	32
II-10-1. Fonction de distribution radiale et cumulée.....	32
II-10-2. Fonction de distribution angulaire.....	34
II-10-3. Représentation graphique des structures simulées.....	35
II-11. Logiciel de dynamique moléculaire et moyens de calculs.....	35
Références.....	36
III. Application de la dynamique moléculaire :	
Etude des propriétés structurales du verre binaire Na₂O 2SiO₂	
III-1 Introduction.....	37
III-2 Préparation de la configuration initiale.....	38
III-3 Choix de la configuration initiale.....	38
III-4 Choix du potentiel et paramètres d'interaction.....	39
III-5 Simulation de la formation du verre.....	41
III-6 Dépouillement et interprétation des résultats.....	44
III-6-1. Dépouillement des fonctions de distributions.....	44
III-6-2. Connectivité du réseau sodosilicaté.....	59
III-6-2-1. Statistique des espèces Q _n	59
III-6-2-2. Statistique de coordination.....	60
Références.....	63
Conclusion générale.....	64

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau I-1	Les différents types d'oxydes.	10
Tableau I-2	Type de cavités.	13
Tableau III-1	Composition du verre simulé et paramètres de simulation.	39
Tableau III-2	Paramètres du potentiel à deux corps $V^{(2)}$ pour le verre $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$.	40
Tableau III-3	Paramètres du potentiel à trois corps dans le verre $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$.	41
Tableau III-4	Différentes étapes de simulation et leurs durées.	42
Tableau III-5	Paramètres décrivant la structure du verre $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$ obtenus à partir des fonctions de distributions (a): notre étude, (b): simulation de Cormier, (c): simulation de Bernard et (d): expérience de Wright.	48
Tableau III-6	Valeurs des angles O-Na-O pour différentes valeurs du rayon de coupure de la liaison Na-O.	55
Tableau III-7	Paramètres décrivant la structure du verre $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$ obtenus à partir des fonctions de distributions angulaires (a): notre étude, (c) simulation de Bernard.	59
Tableau III-8	Comparaison du pourcentage des espèces Q_n pour la silice pure et le verre sodosilicaté.	60

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure I-1	Phénomène de transition vitreuse.	5
Figure I-2	Création d'un oxygène non-pontant dans un verre silicaté par l'introduction d'oxyde modificateur Na ₂ O.	8
Figure I-3	Représentation schématique de la structure de silice.	11
Figure II-1	Représentation des vitesses avec des temps demi entiers.	20
Figure II-2	Allure des potentiels à deux corps pour le verre B ₂ O ₃ SiO ₂ .	24
Figure II-3	Illustration des variables utilisées dans les termes à deux corps (gauche) et à trois corps (droite) du potentiel de Garofalini.	25
Figure II-4	Potentiel à trois corps calculé pour trois valeurs de rayon de coupure.	26
Figure II-5	La boîte de simulation.	27
Figure II-6	Application de conditions aux limites périodiques à un système à deux dimensions.	28
Figure II-7	Image minimale conventionnelle à deux dimensions.	29
Figure II-8	Exemple d'évolution temporelle des grandeurs thermodynamiques cas d'un verre de silice SiO ₂ .	31
Figure II-9	Principe pour le calcul de la fonction g _{ij} (r).	32
Figure II-10	Exemple de la fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire dans le cas d'un verre silicaté.	33
Figure II-11	Exemple de la fonction de distribution angulaire pour l'angle O-Si-O cas de la silice.	34
Figure III-1	Boîte de simulation.	39
Figure III-2	Evolution temporelle thermodynamiques du verre Na ₂ O2SiO ₂	43
FigureIII-3	Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-O.	45

Figure III-4	Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-Si.	45
Figure III-5	Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire O-O.	46
Figure III-6	Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Na-Si	46
Figure III-7	Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Na-O.	47
Figure III-8	Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Na-Na.	47
Figure III-9	Unité tétraédrique SiO ₄ constituant le verre.	49
Figure III-10	Fonctions de distribution radiale pour la paire O-O dans le cas des verres Na ₂ O 2SiO ₂ , .SiO ₂ TiO ₂ et SiO ₂ GeO ₂ .	51
Figure III-11	Fonctions de distribution radiale pour la paire O-O en fonction de la nature des oxygènes: pontants (Op) et non-pontants (Onp) dans le verre sodosilicaté Na ₂ O2SiO ₂ .	52
Figure III-12	Fonctions de distribution radiale pour la paire Si-O dans le cas des verres Na ₂ O 2SiO ₂ , .SiO ₂ TiO ₂ et SiO ₂ GeO ₂ .	53
Figure III-13	Fonctions de distribution radiale pour la paire Si-O en fonction de la nature des oxygènes: pontants (Op) et non-pontants (Onp) dans le verre sodosilicaté Na ₂ O 2SiO ₂ .	54
Figure III-14	Fonctions de distribution angulaire pour la liaison O-Na-O pour trois valeurs de rayon de coupure de la liaison Na-O.	55
Figure III-15-a	Représentation schématique de la position des atomes d'oxygène (rouges) autour d'un ion de sodium (gris) et donnant lieu à un angle O-Na-O de 60° environ.	56
Figure III-15-a	Représentation schématique de la variation de l'angle O-Na-O en fonction du rayon de coupure. L'angle décroît avec la croissance de r _c .	56
Figure III-16	Fonction de distribution angulaire pour la liaison O-Si-O	57
Figure III-17	Fonction de distribution angulaire pour la liaison Na-O-Na.	57
Figure III-18	Fonction de distribution angulaire pour la liaison Si-O-Si.	58
Figure III-19	Fonction de distribution angulaire pour la liaison Na-O-Si.	58

Figure III-20	Statistique d'espèces pour le verre sodosilicaté simulé	60
Figure III-21	Statistiques des coordinations pour le sodium dans le verre sodosilicaté simulé.	61
Figure III-22	Statistiques des coordinations pour le silicium dans le verre sodosilicaté simulé.	61
Figure III-23	Statistiques des coordinations pour l'oxygène dans le verre sodosilicaté simulé	62

Introduction générale

Les matériaux vitreux, notamment ceux qui sont à base de silice (SiO_2), sont largement utilisés dans divers secteurs industriels et technologiques. De ce fait, ils ont reçu une attention particulière par la communauté scientifique et c'est ainsi que plusieurs investigations sur leurs propriétés structurales et leur comportement sous l'effet de la température et de la pression leur ont été sacrifiées.

Le fait que la structure des verres est caractérisée par l'absence de l'ordre à longue distance, les techniques expérimentales ne peuvent fournir qu'une représentation partielle de leurs propriétés structurales et par conséquent le recours à des simulations peut aider à mieux représenter les verres par les modèles structuraux existants .

Notre étude s'insère dans ce cadre, elle a pour but l'étude des propriétés structurales du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ à l'aide de la dynamique moléculaire.

Le choix de cette approche théorique est justifié par le fait qu'elle est la mieux adaptée pour l'étude de la structure locale des verres. Elle permet de suivre en fonction du temps et pour différentes température, les mouvements d'un ensemble d'atomes en interaction au moyen d'un potentiel donné. Nous obtenons ainsi des informations sur la dynamique du système, sur son comportement lors de la transition vitreuse ou sur la structure du verre, elle a été déjà appliquée à un grand nombre de verres.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre a été consacré à la présentation de la famille des verres et en particulier les verres de silice. Nous avons essayé de les présenter selon la classification universelle en précisant l'essentiel de leurs propriétés physiques et structurales.

Dans le second chapitre, nous avons décrit le modèle théorique utilisé dans ce travail et qui est la dynamique moléculaire (M.D) classique. Tout d'abord nous avons présenté son principe de base, ensuite nous avons fait une description détaillée des différentes parties qui composent cette approche, tout en signalant à chaque fois les avantages et les inconvénients de chacune.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation de l'étude du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Nous avons commencé par la présentation des diverses opérations de préparation, qui ont servi comme données de base à la simulation. Ensuite, il y a la présentation de l'ensemble des résultats obtenus relatifs aux propriétés structurales de ce verre. A la fin des différents dépouillements, nous avons suggéré des interprétations soutenues par des confrontations avec des travaux antérieurs théoriques et expérimentaux, dans le but de dégager des idées crédibles qui peuvent être exploitées comme éléments de prédiction.

La conclusion générale est une récapitulation des différentes démarches empruntées dans cette investigation avec un résumé de l'essentiel des résultats obtenus et quelques perspectives qui peuvent être un prolongement de cette étude.

Chapitre I

Généralités sur les verres

I-1. Histoire du verre

Le verre existe déjà naturellement depuis plusieurs centaines de milliers d'années. L'homme l'utilisa pour la première fois il y a 100.000 ans sous forme d'obsidienne (verre naturel d'origine éruptive) pour fabriquer des outils, des armes coupantes et des bijoux. Les premiers verres fabriqués par l'homme sont originaires de Syrie ou d'Égypte. Ils ne sont pas encore transparents ou translucides mais opaques, de couleur verte ou bleue. L'apparition du verre soufflé, lui donne la translucidité et la pureté des sables le rend transparent. Cette découverte a entraîné la naissance d'une forte industrie de verre.

I-2. Caractéristiques macroscopiques d'un verre

Nous observons régulièrement dans notre environnement de nombreux solides amorphes sans compter ceux dont la structure complexe est intermédiaire entre le cristal et l'amorphe.

L'exemple le plus commun est ce que l'on appelle en langage courant le verre. On sait qu'un morceau de verre est dur, qu'il est indéformable, même par forte pression ou traction. On ne peut pas sensiblement en changer la forme à moins de le briser, ce qui est par contre assez facile : on dit que le verre est fragile. À l'examen, à l'œil nu ou même à l'aide d'un fort microscope le verre apparaît comme une substance homogène, continue, ce qui est important du fait qu'il reflète à notre échelle la nature de sa structure atomique.

I-3. Définition d'un verre

On nomme verre tout matériau solide, non cristallisé, ayant des propriétés isotropes et présentant des phénomènes de fusion pâteuse. Cet état est si caractéristique que l'on nomme état vitreux. Il présente à la fois des propriétés de l'état liquide et d'autres de l'état solide, sans pouvoir être exactement placé dans l'un ou l'autre de ces états.

Du point de vue mécanique, comme il n'existe pas d'ordre à grande distance dans l'assemblage des atomes, les dislocations ne peuvent pas se propager, et toute déformation plastique est impossible à la température ambiante. Il en résulte une très grande fragilité au choc.

Cependant, dans certaines conditions de température et de contrainte, le verre peut se déformer par un processus visqueux. Au fur et à mesure que la température s'élève, les chaînes des atomes qui le constituent se désolidarisent par rupture des liaisons les plus faibles, et ce matériau passe par un état pâteux avant de se liquéfier.

Une autre caractéristique des verres est leur sensibilité au choc thermique. Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi rapidement, il s'établit des différences de température entre ses diverses parties, par exemple entre la surface et l'intérieur, il en résulte des inégalités de dilatation ou de contraction qui provoquent des tensions internes conduisant à la rupture, c'est le cas de bon nombre de verres.

On modifie avantageusement les propriétés des verres en provoquant la formation d'un squelette dans leur structure amorphe grâce à l'adjonction d'une impureté qui favorise la formation de germes, on provoque volontairement la dévitrification du verre. La structure obtenue partiellement cristalline, donne au matériau des propriétés exceptionnelles, il peut être opaque translucide, ou transparent, aussi bon isolant que les meilleures céramiques, plus légers que l'aluminium, aussi plus dur que le silex ou l'acier; sa résistance mécanique ne diminue que vers 700 °C [1].

La transparence des verres résulte à la fois de leur nature de céramique et de l'état amorphe. Les verres n'ont pas d'électrons libres qui absorbent ou émettent de l'énergie lumineuse. D'autre part comme ils ne sont pas cristallins, ils ne possèdent pas de surface interne tels que les joints de grains ou défauts qui diffusent la lumière.

I-4. La transition vitreuse

Le verre, au sens industriel du terme, est un matériau minéral obtenu, à partir d'un liquide, par un refroidissement suffisamment rapide (trempe) pour éviter la cristallisation. Si l'on mesure une propriété physique comme le volume spécifique V_0 au cours de la trempe, on constate qu'en général V_0 diminue avec la température de façon continue. A la température de cristallisation T_C , V_0 décroît encore dans le liquide surfondu. Par contre à la température de transition vitreuse T_g , la pente prend une valeur plus faible qui reste conservée jusqu'aux plus basses températures. En dessous de T_g le matériau ne coule plus il se comporte comme un solide, on l'appelle un verre (Figure I.1).

En général, pour un composé donné, la valeur de T_g , dépend de la vitesse de trempe. La transition ne semble pas apparaître comme un phénomène critique provoquant un changement

de phase à une température donnée. Il s'agit plutôt d'une transition dynamique, traduisant l'impossibilité pour le système de réorganiser sa structure pour obtenir une configuration d'équilibre. Le domaine de viscosité permet de mieux définir le phénomène de la transition vitreuse.

Par convention, on admet que le verre se forme lorsque la viscosité atteint 10^{13} poises. Certaines grandeurs comme le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique ou la conductivité thermique présentent une nette discontinuité en traversant T_g . Il en résulte que la transition vitreuse peut être déterminée par de nombreuses méthodes dont les plus employées étant l'analyse thermique différentielle et la dilatométrie.

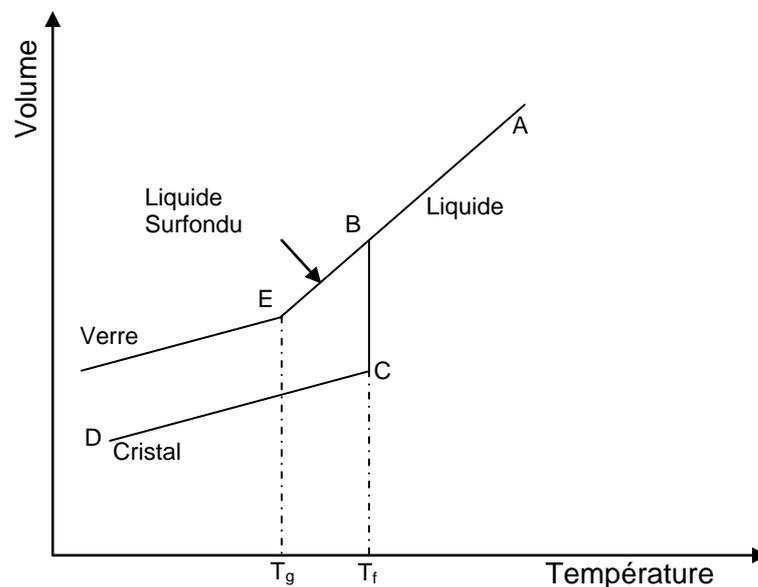


Figure I-1: Phénomène de transition vitreuse.

I-5. Les propriétés du verre

Le verre est la seule matière minérale solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous des formes quelconques tout en conservant sa transparence.

I-5.1. Propriétés physiques

- i) La transparence : le verre est en général transparent mais il peut être opaque ou opalescent.
- ii) La dureté : le verre est connu par sa forte dureté, seuls les diamants et le carbure de tungstène le rayent. Le verre le plus dur est le verre de bohème et le cristal est le plus tendre.

iii) La densité : elle dépend des composants ; elle est d'environ 2.5. Cela signifie qu'un mètre cube pèse environ deux tonnes et demi ou qu'une feuille d'un mètre carré et d'un millimètre d'épaisseur pèse 2.5 Kg.

iv) La résistance et l'élasticité : la cassure du verre est liée à sa flexion et à sa résistance au choc. Il casse là où le métal se tord. Contrairement, sa résistance à la compression est importante : il faut une pression de 10 tonnes pour briser un centimètre cube de verre.

v) L'imputrescibilité : il ne se putréfie pas.

vi) L'imperméabilité : elle est extrêmement grande mais le verre reste poreux pour certains liquides comme le kérosène : on dit « qu'il sue »

I-5.2. Propriétés thermiques

i) La dilatation: étant donné que le verre est un très mauvais conducteur de chaleur, il se brise s'il subit un brusque changement de température car les différentes parties du verre ne se réchauffent pas en même temps.

Son coefficient de dilatation est faible, ce qui lui confère de nombreuses applications : il sert d'isolant thermique (laine de verre). On retrouve presque les mêmes coefficients que certains métaux d'où l'exécution de soudures verre-métal. Ce coefficient varie selon la composition.

ii) La conductivité : il est mauvais conducteur (environ 500 fois moins que le cuivre), on l'utilise comme isolant électrique. C'est aussi un bon isolant acoustique suivant l'épaisseur de la feuille.

Ceci n'est pas le cas à chaud car il devient conducteur à partir de 250C° il est ininflammable et incombustible.

I-5.3. Propriétés chimiques

i) L'action de l'eau : l'eau agit sur les silicates qui, en se décomposant, forment un dépôt en surface qui devient peu à peu opaque : le verre perd de sa transparence.

ii) L'action de l'air : les silicates alcalins se combinent avec l'acide carbonique contenue dans l'air ce qui donne un dépôt.

I-6. La composition du verre [2]

Certains éléments comme le silicium et le bore peuvent former un verre par leur seule combinaison avec de l'oxygène (l'oxyde de ...) et par élévation à une très haute température.

Ces oxydes sont appelés oxydes *formateurs* car ils forment le squelette du verre. On les combine avec d'autres éléments dits « *modificateurs* » qui sont :

-Les fondants qui abaissent la température de fusion des oxydes formateurs (silice=1730°C).

-Les stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant.

1-6.1. Les oxydes formateurs (les vitrifiants)

Ce sont les oxydes simples qui par refroidissement conduisent à un verre $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{...etc}$. Les entités structurales sont des motifs relativement réguliers. L'arrangement des voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène situé au sommet et qui est commun à deux tétraèdres, c'est la raison pour laquelle Zacharaisen a appelé cet oxygène pontant.

i) La silice : (dioxyde de silicium SiO_2)

C'est le composant principal du verre qui représente environ 70 % de la masse. Elle est l'élément formateur du réseau. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est à 1730°C. Elle entre dans la fabrication sous forme de sable dont les plus purs contiennent 99.5 % (les sables quartzeux). Plus le pourcentage de la silice est élevé et plus le coefficient de dilatation est faible; donc plus le verre est résistant.

ii) L'anhydride Borique : (le bore ou borax anhydre B_2O_3)

Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques; il est aussi plus résistant à l'eau. Son point de fusion est à 2300°C. Il sert pour le travail de laboratoire (verre thermorésistant comme le pyrex). Il possède aussi les propriétés d'un fondant.

iii) L'anhydride phosphorique : (le phosphore P_2O_5)

Employé dans le domaine de l'optique.

iv) L'oxyde de germanium : (dioxyde de germanium GeO_2)

Présente des propriétés physiques analogues à celle de la silice.

Cependant en raison de sa faible réfractarité, d'une résistance moindre aux agents corrosifs; et surtout de son prix élevé, il est rarement utilisé dans les compositions verrière.

-L'oxyde de sodium (la soude Na_2O) : il entrerait autrefois dans les compositions sous forme de cendres de plantes marines (ex : la salicorne) ou de nitre (natron). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation.

Il est plus utilisé pour le verre industriel que pour le verre soufflé car il doit être constamment réchauffé lors du façonnage.

-L'oxyde de potassium (K_2O) : Il entrerait autrefois dans la composition sous forme de cendres des plantes terrestres comme la fougère, aujourd'hui, on utilise du salpêtre.

Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, mais il diminue sa résistance chimique. Il avantage le soufflage du verre car il augmente le temps de travail lors du façonnage.

-L'oxyde de magnésium (MgO) : Il est utilisé sous forme de dolomite (calcium+magnésium). Il n'est pas indispensable pour tous les verres, sauf le verre flotté, le verre à vitre et en gobeletterie.

Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

ii) Les stabilisants : (oxydes alcalino-terreux)

Ils augmentent la résistance mécanique du verre, sa dureté et sa brillance et diminuent sa solubilité. Par contre, ils rendent le verre plus difficile à travailler et freinent les mouvements des fondants.

L'oxyde de calcium (CaO) : Se trouve sous forme de chaux (qui est le stabilisant le plus employé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de la magnésie). Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité, mais en excès il provoque une dévitrification.

Il a été utilisé au moyen âge pour les verres sodiques.

L'oxyde de zinc (ZnO) : Il augmente l'éclat et l'élasticité.

L'oxyde de fer (Fe_2O_3) : (c'est un stabilisant et un colorant).

Souvent contenu dans les roches naturelles, il donne teinte verdâtre. Il faut donc procéder à une décoloration de cette teinte. Pour cela, on peut ajouter du bioxyde de manganèse (MnO_2).

L'oxyde de plomb (PbO) : entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre, il est plus agréable à couper et à travailler.

iii) Les colorants

Les verres sont les plus souvent teintés dans la masse : cela signifie que l'on ajoute des oxydes métalliques pendant la fusion. Ils entrent en très faible proportion du mélange (ex: oxydes de cuivre pour du vert).

Remarque: suivant la composition du verre, certains oxydes se comportent soit comme des formateurs du réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont Al_2O_3 , PbO , TiO_2 et ZnO pour les plus connus.

Le tableau I-1 résume les différents oxydes

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
SiO_2	Al_2O_3	Li_2O
GeO_2	PbO	Na_2O
B_2O_3	ZnO	K_2O
As_2O_3	CdO	CaO
As_2O_5	TiO_2	BaO

Tableau I-1: Les différents types d'oxydes

I-7. Les différents types de verres

i) Le verre de silice

Il contient au moins 96% de silice. La silice fondue est obtenue par fusion de quartz à la température 1730°C . A cette température, son coefficient de viscosité est 10^8 fois plus grand que celui de l'eau. Cette grande viscosité est due à la nature des liaisons interatomiques. La silice cristallisée est faite de tétraèdres SiO_4 , liés entre eux par des liaisons covalentes fortes O-Si-O. Dans le liquide, certaines de ces liaisons sont coupées et d'autres distordues; l'ensemble garde néanmoins de la rigidité. Donc les embryons cristallins ont beaucoup de difficultés à grossir, et ainsi la silice au cours de son refroidissement, traverse sans qu'il n'y ait apparition de germes l'intervalle de température en dessous de T_f ou les germes ont une probabilité appréciable d'apparaître. Il n'y a pas de cristallisation, mais la viscosité augmente

à mesure que la température décroît et atteint une telle valeur que la matière se comporte comme un solide puisque pratiquement elle ne peut pas couler: c'est le verre de silice.

La silice vitreuse est caractérisée par :

-Sa qualité optique, sa masse volumique très faible elle possède par ailleurs une excellente transparence dans le domaine de l'ultraviolet.

-La température de transition vitreuse T_g est de l'ordre de 1200°C .

-Le coefficient de dilatation est très faible $5,6 \cdot 10^{-7}$ (de 0 à 300°C), donc la silice est un verre très réfractaire qui supporte les chocs thermiques.

On l'utilise pour la fabrication de tube de lampe à halogène, des éléments d'optique et des miroirs de télescope. Le verre de la silice est souvent considéré comme le modèle des verres.

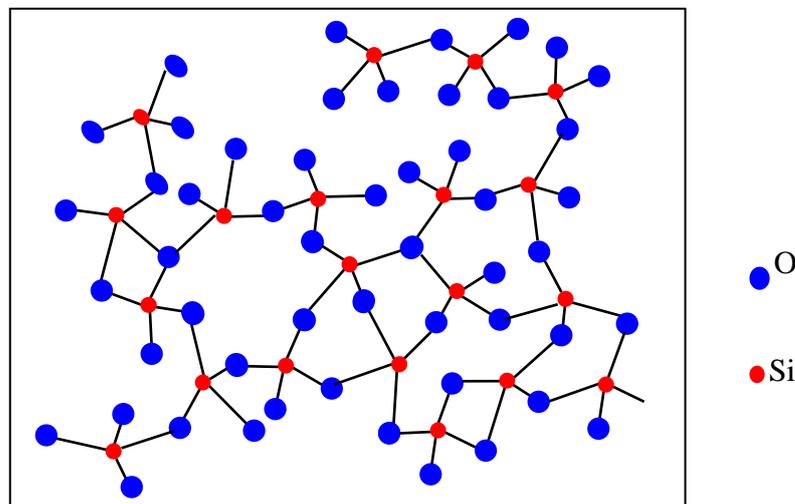


Figure I.3: Représentation schématique de la structure de silice.

ii) Les verres sodocalciques

Exemple de composition : silice (72 %) + soude (13 %) + chaux (5 %).

C'est le plus commun des verres. Il a une bonne stabilité chimique mais il est sensible aux chocs thermiques. Il est utilisé pour la fabrication des verres plats et creux, des ampoules électriques et en bouteillerie. Son coefficient de dilatation est élevé : $86 \cdot 10^{-7}$ (de 0 à 300°C).

iii) Les verres borosilicatés

Exemple de composition : silice (80 %) + anhydride borique (13 %) + soude (4 %) + alumine (3 %).

Le plus connu est le pyrex fabriqué depuis (1915) qui possède une bonne résistance aux chocs thermiques et aux températures plus élevées. Il a également une excellente résistance à l'attaque chimique.

Le verre de borosilicate a un très bas coefficient de dilatation thermique faisant de lui un matériau populaire pour des objets comme des miroirs de télescope, il sert aussi pour l'isolation (fibre de verre) et le stockage de déchets radioactifs.

Optiquement les verres de borosilicate sont des verres de couronne avec la basse dispersion et les indices de réfraction relativement bas (1.51-1.54 à travers la gamme du visible).

En outre, parce que ce verre peut résister au choc thermique, il est employé dans des articles de four et de laboratoire, des objectifs de phare, et des verres de mesure de chaudière. La plus part des verres de borosilicates ont une meilleure résistance aux acides que les verres à chaux sodée, mais une résistance faible aux alcalis. Les fibres de verre utilisées en renforçant les composés en plastique sont un verre modifié de borosilicate.

Son coefficient de dilatation est très faible : $32 \cdot 10^{-7}$ (de 0 à 300°C).

iv) Le verre d'aluminosilicate

Dans lequel se trouve une portion d'alumine, Al_2O_3 en plus de la silice. Il est caractérisé par sa résistance élevée à l'attaque chimique et peut être un bon isolateur électrique. Il a de multiples applications à rendement élevé tels que les thermomètres, et les tubes à hautes températures d'allumage. Il est aussi utilisé comme enduit des films électroniquement conducteur. Il est employé comme résistance dans les circuits électroniques critiques.

Il est sensiblement plus difficile à fabriquer du fait que le coût d'aluminosilicates est environ trois fois plus élevé que celui des borosilicates.

v) Les verres de phosphate

Ayant une teneur appréciable en P_2O_5 , industriellement peu utilisés du fait qu'ils sont relativement sensibles à la vapeur d'eau. Les phosphates ont généralement un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible. Ces deux propriétés sont mises à profit dans le domaine optique.

vi) Les verres d'halogénure (fluorures et chlorures)

Forment une autre famille de verre. Les verres constitués à partir de BeF_2 sont connus depuis longtemps. Les composés ZrF_4 , AlF_3 et GaF_3 se sont révélés essentiels à l'obtention du verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Certains mélanges de métaux à l'état

liquide peuvent être transformés en verre par trempe rapide. Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur caractère légèrement ductile qui les différenciaient des verres usuels qui présentent un comportement fragile.

I-8.Hypothèse sur la formation des verres

Il existe plusieurs approches, très empiriques qui expliquent la formation des verres. Elles sont basées sur des critères cristallographiques, thermodynamiques, ou sur des considérations sur la nature des liaisons.

I-8.1. Modèles structuraux

i) Critère de Goldsmith [4]

A_mO_n est un oxyde formateur si le rapport de rayon ionique de A sur celui de O est compris entre 0.2 et 0.4. Donc, une cavité octaédrique est pré-requise pour la formation d'un verre.

Type de cavité	coordinnence	Rayon interne
Triangle équilatéral	3	0.155
Tétraèdre	4	0.225
Pyramide	5	0.414
Octaèdre	6	0.414
Cube	8	0.732

Tableau I-2: Types de cavités.

Il existe des exceptions à cette règle : dans BeO, le rapport des rayons vaut 0.22, mais ce composé ne forme pas de verre. Cette approche est nettement insuffisante.

ii) Hypothèse de Zacharaisen [5]

En 1932 W.H. Zacharaisen proposait une théorie aléatoire de réseau pour la structure des verres d'oxyde. L'idée fondamentale a été inspirée de l'observation que le verre et le cristal possèdent des propriétés voisines, seul l'agencement des unités constitutives varie. Les règles de Zacharaisen pour qu'un oxyde simple A_mO_n donne naissance à un verre, sont alors :

- i) Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A.
- ii) Le nombre atomes d'oxygène entourant l'atome A doit être petit (3 ou 4).

- iii) Les polyèdres constitutifs ne doivent avoir que des sommets en commun et pas une arête ou une face.
- iv) Au minimum trois sommets de chaque tétraèdre doivent être mis en commun.

1.8.2. Modèles cristallochimiques

Une autre approche consiste à prendre en compte la nature de la liaison cation-anion.

i) Critère de Sun [6]

Les forces de liaisons des formateurs de réseau sont particulièrement élevées (supérieures à 80Kcal/mol). Donc pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faudrait que :

- Le matériau contienne un grand pourcentage de cations situés au centre de tétraèdres d'oxygène.
- Ces éléments structuraux mettent en commun des sommets.
- Certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations, et que certains ne forment pas les nouvelles liaisons avec des cations.
- Les verres d'oxydes devraient contenir une proportion notable de cations aptes à former des oxydes vitrifiants seuls, et contenir d'autres cations pour les remplacer de façon isomorphe dans certaines proportions.

ii) Électronégativité

Stanworth [7] a recherché une relation entre le degré de covalence et l'ionicté de la liaison cation-anion et l'amplitude à vitrifier. Il estime l'ionicté de la liaison en faisant la différence entre l'électronégativité de l'oxygène et celle de l'élément associé. En effet selon les idées de Pauling [8], cette différence est représentative de la nature de la liaison : si elle est faible, on aura un fort taux de covalence et si elle est élevée, la liaison sera essentiellement ionique.

iii) Critère thermo-cristallochimique

Portier et *al.* [9,10] ont constaté que les formateurs possèdent deux caractéristiques communes à savoir :

- i) La chaleur de formation est élevée.
- ii) Le rayon ionique du cation est faible et par conséquent la formation du verre doit répondre à ces deux critères.

iv) Hypothèse de Smekal [11]

Smekal s'est inspiré des modèles précédents pour proposer la nécessité d'existence des liaisons chimiques mixtes, en d'autres mots les liaisons doivent avoir les deux caractères covalent et ionique.

I-8.3. Modèle de l'empilement compact désordonné

Dans une étude faite par Poulain [12] sur les verres multi composants halogénés, il ressort un ensemble des conditions qui gouvernent la formation du verre à savoir :

- i) La configuration énergétique doit être la plus faible possible pour qu'elle soit proche à celle du cristal
- ii) Le type d'arrangement des atomes doit atténuer la mobilité ionique pour empêcher la cristallisation, ce qui engendre l'absence d'ordre cristallographique à longue distance.

Suite à ces conditions Poulain a suggéré que la formation du verre se fait suivant un empilement compact mixte : anionique et cationique. En raison des répulsions électrostatiques, les cavités qui se trouvent au voisinage des cations restent vides, du fait que ces derniers empêchent la diffusion des autres atomes et les repoussent. L'auteur propose le critère suivant : $2.5 < F_c / F_a < 10$, avec F_c est la force ionique du cation et F_a la force ionique de l'anion.

Après cette présentation exhaustive des verres et en particulier les sodosilicates qui ont fait l'objet de cette étude nous passerons maintenant à la présentation de la méthode (Chap. II) qui a servi à l'étude des propriétés structurales de ce verre et qui est la dynamique moléculaire.

Références

- [1] Axe « Génie des procédés », centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne « Méthode d'analyse des composés amorphes » Elisabeth Adam, Pascal Bouffandeau, Alexandre Darraspen, Romuald Fix, Sébastien Jouve, Olivier Welker
- [2] <http://www.Infovitrail.com/Verre/Composition.php>. *La culture du vitrail et du verre de A à Z*.
- [3] C.A. Jouanne, traité de céramique et matériaux.
- [4] Goldsmith V (1962), Skrifter Norske Videnskaps Akad (Oslo), Mat-natur .1 (8) 7.
- [5] Zacharaisen (W.H), *J. Am. Chem. Soc*: 54(1932), 3841-3851.
- [6] SUN (K.H), *J.Amer. Ceram.Soc*: 30(1947), 277-281.
- [7] Stanworth J.E (1948), *J.Soc. Glass Techn* .32.P.366.
- [8] Pauling L. (1960), the nature of chemical bond, coromell Ithaca.
- [9] Portier J, Tnodguy B, Videau J.J., (1988) C.R; Acad. Sci -Paris. P1221-1224.
- [10] Portier J, Tnodguy B, Videau J.J, Poulain M (1989), C.R.Acad. Sci .Paris, P 1039-1042.
- [11] <http://www.Généralité sur les verres.com/> Introduction aux verres.
- [12] Poulin M (1989), *in glass systems and structures*, A Comyns éd. Wiley & sons, P.11-48.

Chapitre II

Dynamique moléculaire

II-1. Introduction

La dynamique moléculaire classique est une simulation du mouvement des atomes et des molécules d'un système donné. Cette technique est largement utilisée pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz. Elle est utilisée dans l'étude de la diffusion d'éléments dopants pour les matériaux dans l'industrie de la microélectronique. En biologie, elle est employée pour étudier les conformations des macromolécules et la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques. Dans les sciences des matériaux, elle est utilisée dans la détermination des propriétés structurales et optiques en particulier dans les verres.

Pour simuler le mouvement des atomes il est préférable d'utiliser la mécanique quantique du fait qu'elle est la plus précise et par conséquent la plus proche de la réalité. Néanmoins les calculs sont excessivement lourds, même pour les machines les plus puissantes, il est donc logique d'utiliser les équations de la mécanique classique.

La technique de la dynamique moléculaire que nous utilisons dans ce travail est une méthode standard pour la modélisation des matériaux vitreux. Elle permet de modéliser des systèmes de taille importante sur des échelles de temps plus larges. Dans les paragraphes qui suivent, nous décrirons le formalisme sur lequel repose la dynamique moléculaire et les outils utilisés au cours de la simulation.

II-2. Principe

La dynamique moléculaire simule le mouvement des atomes en calculant la succession au cours du temps, des positions des atomes d'un système donné. Dans ce modèle, les atomes sont considérés comme des points matériels caractérisés par des données connues: une masse, une charge électronique et un type (Bore, Silicium, Oxygène.....etc.).

On associe également à l'atome une position dans l'espace et un vecteur vitesse.

Le mouvement de ces atomes est régi par l'équation du mouvement de Newton $F_i = m_i \ddot{r}_i$. Le calcul du mouvement d'un ensemble de particules est analogue à l'étude du mouvement d'un ensemble d'étoiles, c'est un problème à N corps. Dans un tel problème dès que le nombre de particules augmente dans le système, on ne connaît pas de solution exacte pour décrire leur mouvement. Pour calculer le mouvement des atomes d'un tel système, on effectue itérativement une intégration numérique des équations du mouvement. Et ainsi, de proche en proche, on calcule leurs évolutions dans le temps. Ces paramètres sont des données du problème.

II-3. Algorithmes d'intégration des équations du mouvement

D'une manière générale, la dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations de Newton du mouvement:

$$F_i(r_i) = m_i \ddot{r}_i \quad (\text{II-1})$$

Où F_i , m_i et \ddot{r}_i sont respectivement la force, la masse et l'accélération de l'atome i .

La force appliquée sur un atome i est obtenue à partir de la dérivée de l'énergie potentielle U par rapport aux coordonnées r_i .

$$-\frac{\partial U}{\partial r_i} = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (\text{II-2})$$

Il est à noter que les équations du mouvement sont *déterministes*. Si on connaît les coordonnées et les vitesses initiales, il est possible de déterminer quelles seront les coordonnées et les vitesses ultérieurement. L'ensemble des coordonnées et des vitesses pour une dynamique moléculaire complète est appelé trajectoire.

A partir de la force $F_i(r_i)$, on détermine la position de l'atome i en utilisant l'équation

de Newton : $F_i = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}$ Pour résoudre numériquement cette équation pour

l'ensemble de N atomes, on a recours à des algorithmes tels que: l'algorithme de Verlet, Verlet Leapfrog et Prédicteur-Correcteur.

L'algorithme d'intégration doit satisfaire les principaux critères suivants :

- i) Etre le plus précis possible et le plus simple en formulation mathématique.
- ii) Etre stable durant tout le processus d'intégration pas de divergence.
- iii) Satisfaire les lois de conservation de l'énergie et des moments.
- iv) Etre le moins coûteux en temps de calcul.

II-3.a. Algorithme de Verlet

Après la résolution numérique des équations classiques du mouvement pour un échantillon de N particules, Verlet [1] a introduit un algorithme simple qui est basé sur deux développements en série de Taylor du troisième ordre des positions à l'instant $(t + \Delta t)$ et $(t - \Delta t)$. Cette technique implique l'utilisation d'un pas de temps constant et l'équation différentielle classique de Newton s'écrit:

$$F_i = m_i \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} \quad (\text{II.3})$$

Un développement en série de Taylor au voisinage de $r_i(t)$ à l'instant $(t \pm \Delta t)$ s'écrit:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\Delta t}{1!} \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.4})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{\Delta t}{1!} \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.5})$$

La somme des équations (II.4) et (II.5) fait disparaître les termes du premier et du troisième ordre et donne :

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \Delta t^2 \ddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.6})$$

qui donne et compte tenu de l'équation (II.1).

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) + F_i \frac{\Delta t^2}{m_i} - r_i(t - \Delta t) \quad (\text{II.7})$$

De la même manière la différence entre les mêmes équations (II.4) et (II.5) et après avoir négligé les termes du 3^{ème} ordre donne:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \dot{r}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{II.8})$$

d'ou

$$V_i(t) = \dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{II.9})$$

Avantages

- L'algorithme de Verlet est à la fois simple à programmer et offre une bonne stabilité pour des valeurs de Δt peu élevées (de l'ordre du femtoseconde).

Inconvénients

- Il accorde moins d'importance aux vitesses qu'aux positions.
- Il est non réversible.

II-3.b. Algorithme de Verlet Leapfrog

Afin d'obtenir une meilleure précision, il est utile d'écrire les vitesses avec des pas de temps demi-entier. La première étape de cet algorithme consiste à calculer les nouvelles vitesses à l'instant $\left(t \pm \frac{1}{2} \Delta t\right)$.

En utilisant le schéma de la figure (II-1) on tire les relations suivantes:

$$V_i(t + \Delta t/2) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad \text{à } (t + \Delta t/2) \quad (\text{II.10})$$

$$V_i(t - \Delta t/2) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad \text{à } (t - \Delta t/2) \quad (\text{II.11})$$

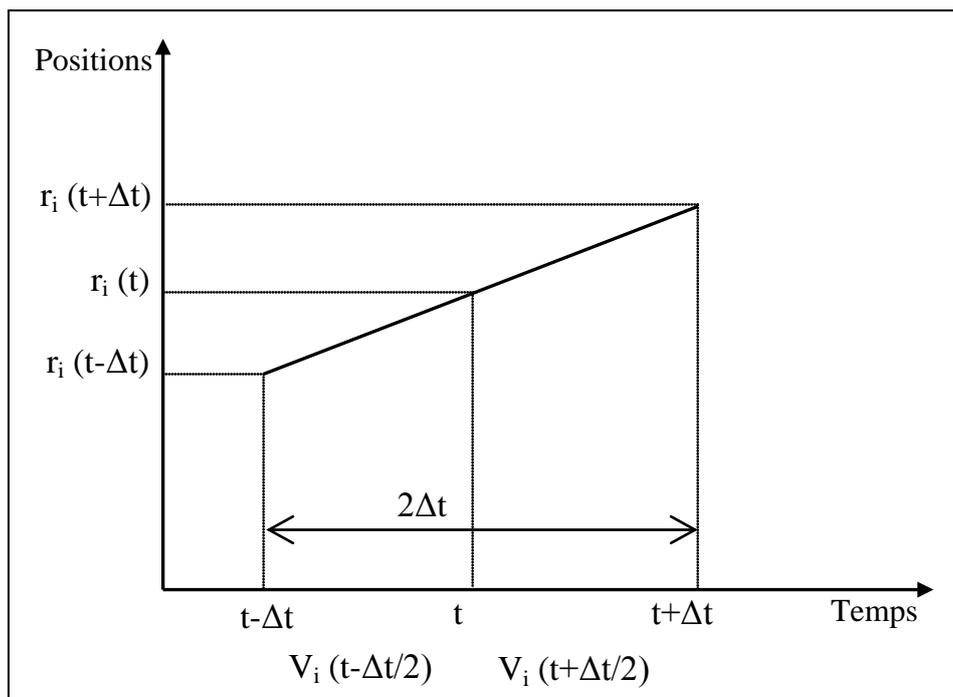


Figure II-1: Représentation des vitesses avec des temps demi entiers

En utilisant l'équation (II-7) et en divisant par Δt on obtient:

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = \frac{[r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]}{\Delta t} + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{II.12})$$

Par identification avec (II.10) et (II.11) on aura :

$$V_i(t + \Delta t/2) = V_i(t - \Delta t/2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{II.13})$$

Et pour la vitesse au temps t :

$$V_i(t) = \frac{V_i(t - \Delta t/2) - V_i(t + \Delta t/2)}{2} \quad (\text{II.14})$$

L'algorithme de Verlet Leapfrog [2] utilisé dans l'intégration des équations de Newton donne de l'importance à la détermination de la vitesse qu'à la position ce qui est plus réaliste et la convergence est bonne.

Avantages:

- L'évaluation de l'énergie se fait par pas de temps pour qu'on puisse la considérée constante.
- Il nécessite peu de mémoire.
- Permet l'utilisation des pas d'intégration relativement larges.

Inconvénients:

- Les vitesses et les positions ne sont pas synchrones (décalage de $\frac{\Delta t}{2}$)

II-4. Le pas de temps

Le choix du pas de temps est très important dans une simulation de dynamique moléculaire. Il doit être choisi:

- i) Suffisamment petit pour prendre en compte tous les évènements et phénomènes microscopiques possibles, ainsi que la conservation de l'énergie.
- ii) Le plus grand possible pour réduire le nombre de pas d'intégration nécessaire pour faire évoluer le système.

II-5. Forces et potentiels

La connaissance des différents modèles de potentiel facilite énormément la simulation des systèmes avec différents types de liaisons. Ainsi de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts pour la détermination de l'expression adéquate du potentiel. L'information ainsi obtenue peut être utilisée pour faire d'avantage de prédictions sur les propriétés macroscopiques.

Dans la partie précédente nous avons vu que la résolution des équations de Newton nécessite la connaissance des forces qui agissent sur chaque atome. Ces forces $F_i(r_i)$ sont déterminées à partir de la position des atomes et du potentiel utilisé pour représenter les interactions entre eux.

L'énergie potentielle totale U d'un système à N atomes en interaction est une somme de potentiels à 1, 2, 3, ..., N corps exprimée par l'équation suivante:

$$U(r_1, \dots, r_n) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (\text{II.15})$$

$\sum_i \sum_{j>i}$: représente la sommation sur toutes les paires (i, j) avec i et j différents.

$\sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i}$: indique la sommation sur tous les triplets (i, j, k) avec i, j, k différents.

Le terme $U_1(r_i)$ représente le potentiel externe, alors que les autres termes représentent les interactions entre les différents atomes.

La force $F_{ij}(r_{ij})$ exercée par l'atome j sur l'atome i est égale au gradient de l'énergie potentielle par rapport à la position de cet atome. Elle est donnée par:

$$F_{ij}(r_{ij}) = -\nabla U_{ij}(r_{ij}).$$

$U_{ij}(r_{ij})$: représente le potentiel d'interaction entre les atomes i et j séparés par la distance r_{ij} .

Différents modèles de potentiels d'interactions sont employés actuellement pour simuler les matériaux amorphes d'une manière générale et en particulier les verres.

Parmi ces modèles, nous citons les potentiels à deux corps et à trois corps.

L'objectif est alors d'utiliser la dynamique moléculaire pour générer des ensembles de configurations statistiquement représentatifs et caractéristiques de la structure des verres étudiés. C'est pour cette raison que nous avons choisi le potentiel de Garofalini qui permet de décrire correctement ces structures, et notamment les verres silicatés.

II-5.1. Les potentiels à deux corps

i) Modèle de Born Mayer Huggins (BMH) [3]

Le potentiel à deux corps décrit généralement l'interaction électrostatique entre les ions. Il est composé d'un terme répulsif à courte distance modélisant les interactions entre les proches voisins et un terme Coulombien qui exprime les interactions à grande distance.

Il est exprimé par l'expression suivante :

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \left[1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j} \right] \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j + r}{\rho_{ij}} \right) \quad (\text{II.16})$$

ou :

q : est la charge électrique.

e : est la charge de l'électron.

r : représente la distance de localisation de la charge.

ϵ_0 : est la constante diélectrique.

n : est le nombre d'électrons dans la couche externe de l'ion.

σ_i : est un paramètre qui dépend de la taille de l'ion.

ρ_{ij} : est un paramètre empirique.

ii) Modèle de Garofalini [4]

C'est une forme modifiée du potentiel Born-Mayer-Huggins. Il a été introduit par Garofalini pour décrire la structure des matériaux vitreux, il est donné par l'expression suivante:

$$U_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}} \right) \quad (\text{II.17})$$

Ou r_{ij} : est la distance entre les atomes i et j .

q_i et q_j : sont les charges ioniques.

β_{ij} et ρ_{ij} : sont des paramètres ajustables .

A_{ij} est le paramètre utilisé pour décrire la répulsion entre les atomes, il s'exprime par la relation suivante:

$$A_{ij} = \left(1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j} \right) b \exp\left(\frac{r_i + r_j}{\rho_{ij}} \right) \quad (\text{II.18})$$

où

n_i : le nombre d'électrons de valence de l'atome i .

r_i : le rayon ionique de l'atome i .

b : une constante de valeur $0.33 \cdot 10^{-19} \text{J}$.

Cependant, il est parfois nécessaire d'ajuster la valeur de A_{ij} par rapport à sa valeur calculée afin de reproduire le plus fidèlement possible la distance expérimentale.

La fonction erfc est définie par:

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-x^2) dx \quad (\text{II.19})$$

Cette fonction est introduite dans le second terme pour tenir compte de l'effet d'écrantage des charges à longue distance en considérant que la charge d'un ion i vue par un ion j diminue quand r augmente, comme il est indiqué sur la figure (II-2).

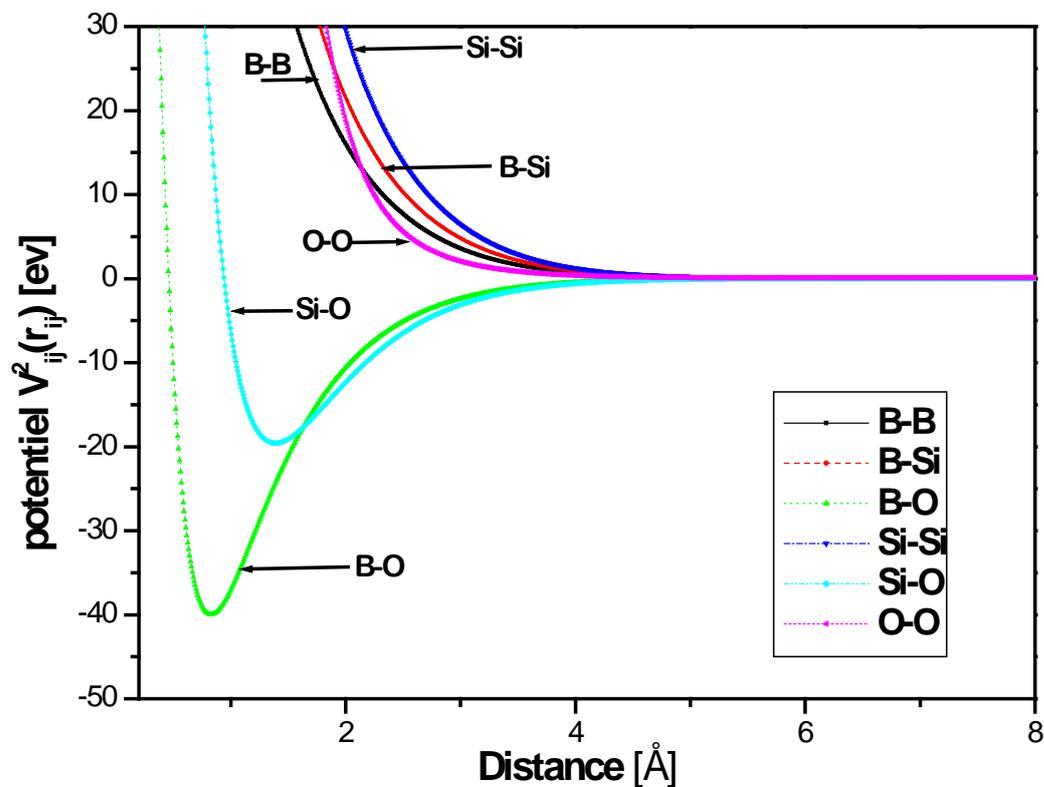


Figure II-2: Allure des potentiels à deux corps pour le verre $B_2O_3 SiO_2$.

L'introduction de cette fonction ne modifie pas la forme du potentiel, mais il apparaît clairement que ce potentiel tend beaucoup plus rapidement vers 0 pour certaine distance r_c , par conséquent seulement les atomes j situés à une distance $r \leq r_c$ de l'atome i vont apporter une contribution non nulle au calcul de U et F_{ij} . r_c est appelé rayon de coupure.

Les potentiels à deux corps se révèlent incapables de modéliser tous les types de structures cristallines, c'est le cas des structures tétraédriques. A titre d'exemple dans la silice SiO_2 , les atomes de silicium se retrouvent avec 5 voisins d'oxygène liés à 3 siliciums, ainsi qu'une distribution angulaire Si-O-Si trop large.

Les potentiels à deux corps ne prennent en compte ni la directivité de la liaison chimique, ni sa nature. Pour palier à cette lacune des modèles plus élaborés appelés «potentiels à trois corps» ont été introduits avec lesquels les propriétés des verres ont été simulées d'une manière satisfaisante.

Le modèle que nous allons détailler dans ce qui suit est celui de Garofalini, nous l'avons utilisé dans la partie calcul de notre travail.

II-5.2. Le potentiel à trois corps

Garofalini et ses collaborateurs ont ajouté au potentiel $U^{(2)}$ à deux corps un terme à trois corps qui dépend non seulement des distances entre les atomes mais également de l'angle entre eux, comme il est indiqué sur la figure (II-3).

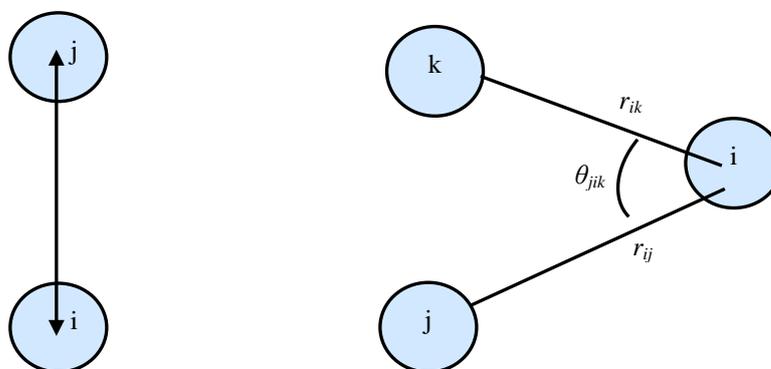


Figure II-3: Illustration des variables utilisées dans les termes à deux corps (à gauche) et à trois corps (à droite) du potentiel de Garofalini.

Ce terme s'écrit sous la forme suivante :

$$U^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_{jik} \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_i^c} + \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_i^c}\right) \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2 \quad (\text{II.20})$$

ou i est l'atome central ayant les atomes j et k comme voisins.

λ_{jik} , γ_{ij} , γ_{ik} et r_i^c sont des constantes qui servent à ajuster la valeur de l'angle θ_{jik} entre r_{ij} et r_{ik} , θ_0 est un angle de référence.

La connaissance précise de ces paramètres est fondamentale, puisque leurs valeurs conditionnent les résultats de simulation. La figure II-4 présente l'allure de ce potentiel pour le triplet O-Si-O en fonction de l'angle $\theta_{\text{O-Si-O}}$ pour trois valeurs de la distance r_{ij} (en choisissant $r_{ik}=r_{ij}$).

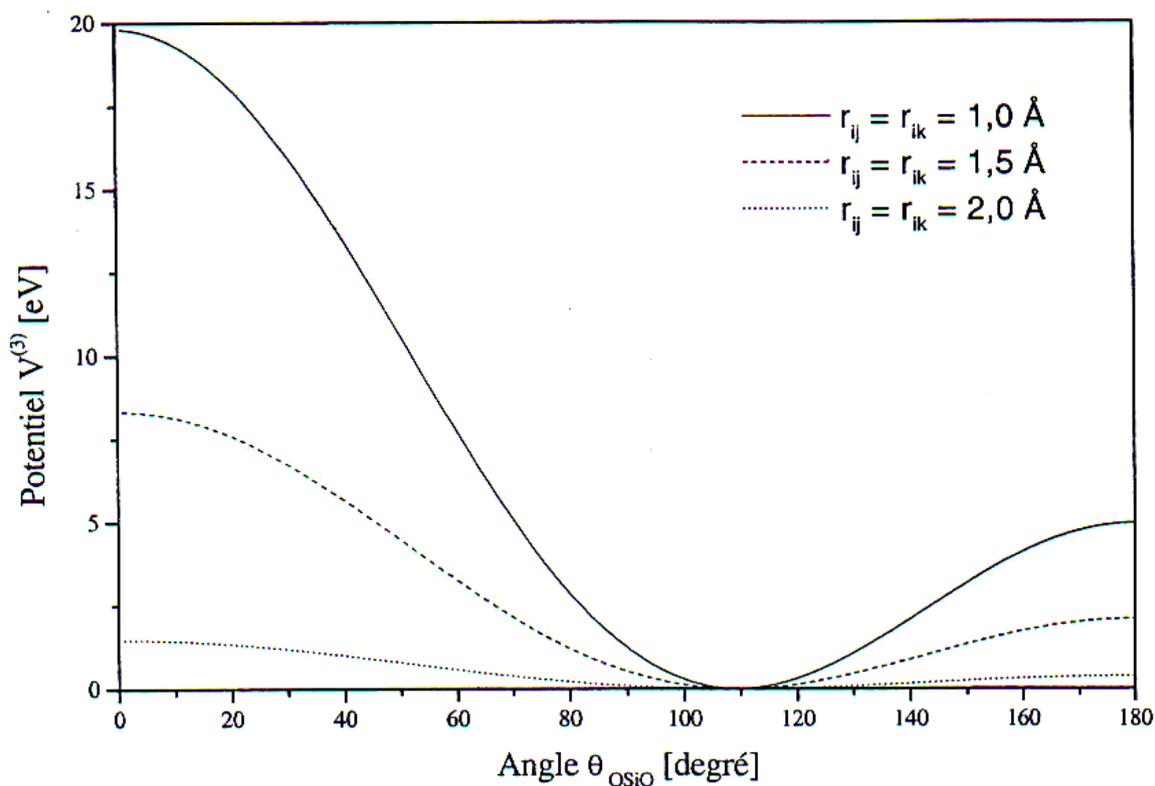


Figure II-4: Potentiel à trois corps calculé pour trois valeurs de rayon de coupure.

Comme on peut observer, ce terme a pour effet d'augmenter légèrement l'énergie potentielle du système si l'angle θ_{jik} s'éloigne de la valeur θ_0 . On remarquera également que ce terme agit à très courte portée, de l'ordre de 2 Å, et que son effet tend rapidement vers 0 quand r augmente, ce qui limite l'effet de ce terme à trois corps aux seuls atomes de la première sphère de coordination.

II-6. Conditions aux limites périodiques

L'intégration des équations de mouvement d'un échantillon réel est malheureusement impossible, vu les nombres impressionnants d'atomes qu'il peut contenir. Le système réel apparaît vis-à-vis du système simulé comme infini. Pour nous affranchir de la différence entre le système simulé et le système réel nous utilisons les conditions aux limites périodiques [5], celles ci permettent de simuler un système infini avec des moyens finis. Pour cela on se propose de modéliser tout le système par un nombre relativement réduit d'atomes (de 70 à 10 000). Ce système est confiné dans une boîte de simulation (figure II-5), qui est en général de forme cubique de côté L et de volume $V=L^3$.

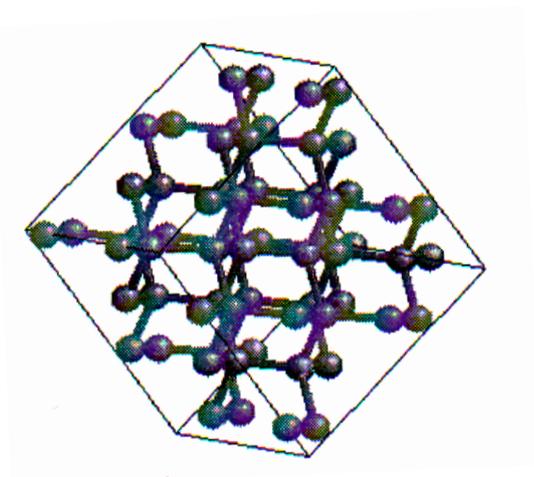


Figure II-5: La boîte de simulation.

La réduction de la taille de l'échantillon permet d'accélérer les calculs, néanmoins elle introduit des effets de surfaces dus aux six faces de la boîte de simulation. Pour réduire la contribution de ces faces, on introduit des conditions aux limites périodiques. C'est à dire, on duplique, dans les trois directions, notre boîte de simulation un nombre infini de fois, ceci permet de retrouver les diverses propriétés du système modélisé.

Pour éliminer les effets de surfaces indésirables, on utilise l'artifice suivant: si une particule venait de sortir par l'une des faces de notre boîte, son image entrerait au même moment par l'autre face, comme il est schématisé sur la figure II-6. De cette façon, on aura créé un volume quasi-infini pour représenter notre système.

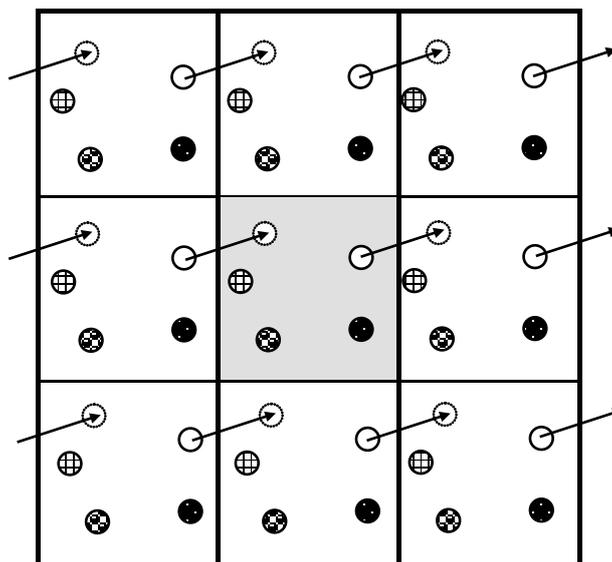


Figure II-6: Application des conditions aux limites périodiques à un système à deux dimensions.

II-7. Convention d'image minimale et troncature du potentiel

La convention d'image minimum consiste à calculer les interactions pour chaque particule de la boîte de simulation en supposant une cellule imaginaire centrée sur la particule considérée, de même taille et de même géométrie que la boîte centrale. Cette cellule comprend ainsi à la fois des particules de la boîte de simulation et des particules images appartenant aux cellules, comme il est illustré sur la figure (II-7).

Les interactions sont calculées entre la particule choisie et chacune des (N-1) particules situées dans la boîte fictive y compris les particules images. Ce procédé revient à effectuer une troncature du potentiel à la surface de la boîte fictive.

La convention de troncature sphérique consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_c , rayon de troncature, autour de chacune des particules et à ne prendre en considération que les particules ou images situées à l'intérieur de cette sphère. Typiquement, r_c est choisi de l'ordre de $L/2$ ou inférieur, correspondant à environ trois diamètres moléculaires, jamais supérieurs à $L/2$ pour garantir qu'il n'y ait pas plus d'une image de chaque particule prise en compte.

Le cercle représente la sphère de troncature et le carré représente la convention de l'image la plus proche.

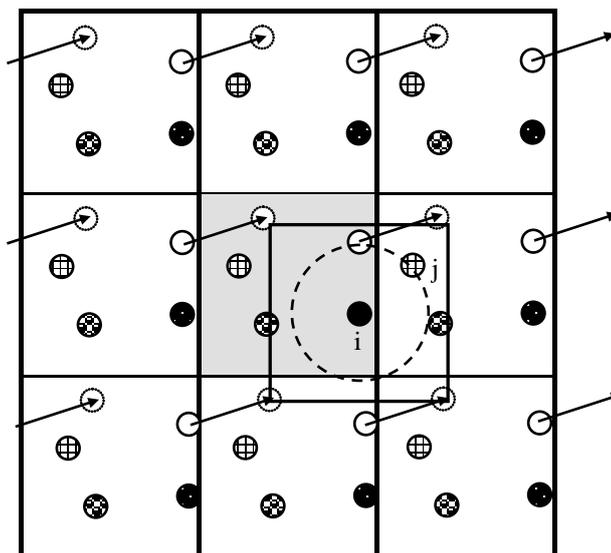


Figure II-7: Image minimale conventionnelle à deux dimensions.

II-8. Configuration initiale

Pour effectuer une simulation par dynamique moléculaire, il faut donner un modèle d'interaction, une configuration initiale à partir de laquelle seront effectués plusieurs traitements: chauffe et trempe. Depuis une dizaine d'années, de nouveaux algorithmes ont permis de bien adaptés le traitement de configurations à l'équilibre ou proche de l'équilibre.

Le choix d'une configuration de départ doit donc faire l'objet d'une attention particulière, parce que le choix d'une configuration initiale très éloignée risque d'engendrer des forces d'interactions très importantes ou de mettre en défaut l'algorithme de calcul, ce qui peut conduire le système à un état plus éloigné de l'équilibre.

Afin d'initialiser exactement le processus, il reste à donner à chaque atome une vitesse initiale. Ces vitesses sont choisies aléatoirement à partir d'une distribution de Maxwell- Boltzmann correspondant à la température choisie pour la simulation.

II-9. Température et énergie

La production d'une structure amorphe à partir d'une configuration correspondant à un cristal nécessite différentes étapes. La première consiste à faire fondre le matériau à haute température. On réalise alors une trempe depuis cette température jusqu'à la température ambiante. La réalisation de cette «trempe» se compose d'une succession de thermalisation (trajectoire calculée dans l'ensemble thermodynamique NVT, c'est-à-dire avec un nombre de particules N , un volume V et

une température T constants) et de relaxation (ensemble microcanonique NVE, nombre de particules, volume et énergie totale E constants).

L'algorithme de Verlet décrit précédemment permet de calculer les trajectoires dans l'ensemble NVE. En effet, cet algorithme permet de déterminer l'évolution d'un système isolé puisque l'énergie totale $E=E_c+E_p$ ou E_p est l'énergie potentielle totale du système et E_c son énergie cinétique totale, se conserve. Pour effectuer un calcul à température constante, l'algorithme d'intégration des équations du mouvement doit être légèrement modifié pour tenir compte de la contrainte sur la température. Soit T ,

la température instantanée du système, définie par $T = \frac{\sum_{i=1}^N m_i V_i^2}{3Nk_B}$

Où la somme est réalisée sur les N atomes composant le système, m_i est la masse de l'atome i et V_i sa vitesse. Cette dernière est obtenue à partir d'une intégration des équations du mouvement par l'algorithme de Verlet. Notons que T_{ext} la température de consigne désirée. Le calcul des nouvelles vitesses et positions tenant compte de la contrainte sur la température est réalisé en évaluant le facteur η défini par: $\eta = \sqrt{\frac{T_{ext}}{T}}$.

On détermine alors la vitesse $V\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right)$ et la position $r(t + \Delta t)$ par :

$$V\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) = (2\eta - 1) V\left(t - \frac{1}{2} \Delta t\right) + \eta \Delta t \frac{f}{m}$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + V\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) \Delta t$$

Cette modification de l'algorithme d'intégration permet ainsi de corriger de façon instantanée les vitesses et par voie de conséquence la température globale T du système pour la faire tendre vers la température souhaitée T_{ext} .

Un des objectifs de ce travail est de comprendre les liens qui existent entre la structure des matériaux et leurs propriétés. La figure (II-8) présente l'évolution temporelle de l'énergie et de la température dans le cas d'un verre de silice soumis à une trempe de 12000 °K jusqu'à la température ambiante. Partant de notre configuration initiale, la première chauffe est effectuée à 12000 °K afin d'obtenir un mélange efficace et "effacer" de la mémoire la configuration initiale. Cette chauffe est réalisée dans l'ensemble thermodynamique NVT et est suivie d'une étape à énergie constante afin de permettre la relaxation de la structure à cette température puisque

alors on n'impose plus de contraintes sur les vitesses des atomes. Pendant cette relaxation, des configurations sont régulièrement enregistrées afin de disposer d'un ensemble de configurations permettant d'améliorer la statistique des grandeurs calculées. Pour chacune des configurations ainsi obtenues, on réalise alors le processus de trempe jusqu'à 300 °K présenté sur la figure (II-8).

Cette trempe consiste en 9 étapes successives à 8000, 7000, 6000, 5000, 4000, 3000, 2000, 1000 et 300 °K. Pour chaque étape, le système est d'abord maintenu à température constante (calcul mené dans l'ensemble thermodynamique NVT) puis il est laissé libre pour une relaxation à énergie constante (ensemble microcanonique NVE). On détermine alors les caractéristiques structurales du matériau en calculant les fonctions de distribution.

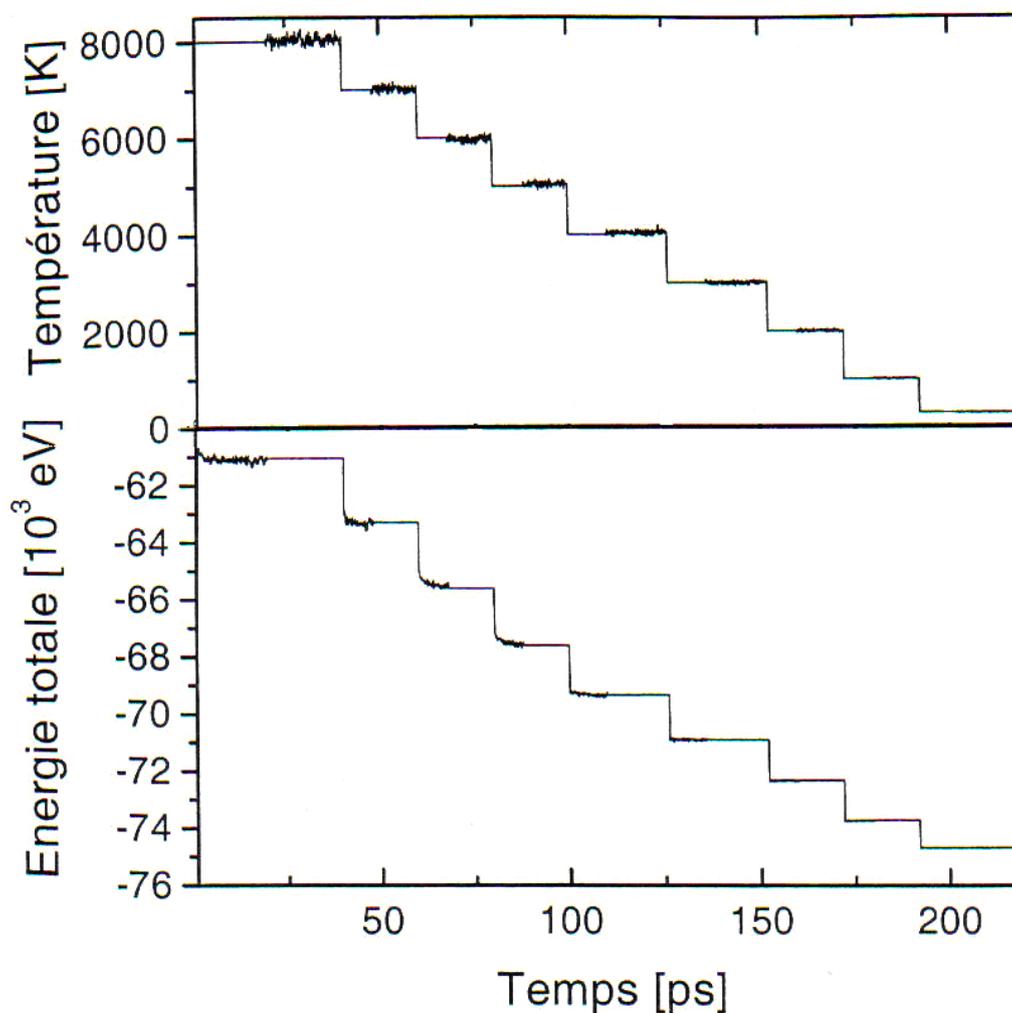


Figure II-8: Exemple d'évolution temporelle des grandeurs thermodynamiques cas d'un verre de silice SiO_2 .

II-10. Outils d'analyse de la structure simulée par la dynamique moléculaire

Dans la section précédente, nous avons décrit la technique de dynamique moléculaire qui permet d'obtenir un ensemble de configurations statistiques qui représente la structure du matériau que l'on souhaite étudier.

Pour décrire la structure statistique du matériau, on utilise les grandeurs telles que les fonctions de distribution, qui permettent la description des atomes.

II-10.1. Fonction de distribution radiale et cumulée

La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ donne une information sur la structure locale de la matière en caractérisant la probabilité de trouver un atome i à la distance r de l'atome j . La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ est exprimée par la formule

$$\left(\frac{dN_{ij}}{dV} \right)_r = \frac{N_j}{V} g_{ij}(r) \quad (\text{II.21})$$

où $dN_{ij}(r)$ représente le nombre d'atomes de types j contenus dans une coquille sphérique de volume ΔV compris entre les sphères de rayons r et $r+dr$ centrées sur un atome i comme il est indiqué sur la figure (II-9)

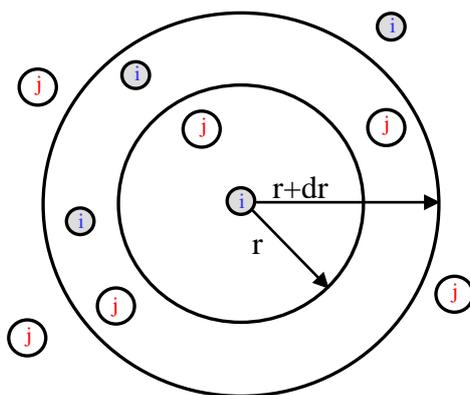


Figure II-9: Schéma de principe pour le calcul de la fonction radiale $g_{ij}(r)$.

N_{ij} représente le nombre total d'atomes j contenus dans la boîte de simulation de volume V . Le dénominateur de l'expression sert à normaliser la moyenne de cette quantité de manière à ce que $g(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow \infty$. Ce qui signifie que l'accroissement du nombre d'atomes dN_{ij} avec le volume est constant et

l'accroissement égal à la densité moyenne $\rho_{ij} = \frac{N_j}{V}$ de l'espèce j considérée.

dV s'exprime comme :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.22})$$

On trouve l'expression de $g_{ij}(r)$ sous la forme

$$g_{ij}(r) = \frac{dN_{ij}}{4\pi r^2 \rho_j dr} \quad (\text{II.23})$$

L'intégration de la fonction $g_{ij}(r)$ donne le nombre de proches voisins.

$$n_{ij}(r) = \int_0^r dN_{ij}(r) \quad (\text{II.24})$$

Où $n_{ij}(r)$ est la fonction de distribution cumulée qui est la somme du nombre d'atomes $dN_{ij}(r)$ contenus dans chaque coquille d'épaisseur dr .

Ce qui conduit à:

$$n_{ij}(r) = \int_0^r \rho_j g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.25})$$

La fonction de distribution cumulée permet de calculer le nombre de coordination relatif à la première couche d'atomes autour du site origine en intégrant jusqu'à une distance r_0 correspondante au premier minimum de la fonction $g_{ij}(r)$.

La figure (II-10) montre une fonction de distribution cumulée pour la paire Si-O.

La valeur de $n_{\text{Si-O}}(r)$ sur le plateau de cette distribution détermine le nombre de coordinations du silicium. La position du maximum du premier pic des fonctions de distribution radiale indique la distance entre la paire considérée.

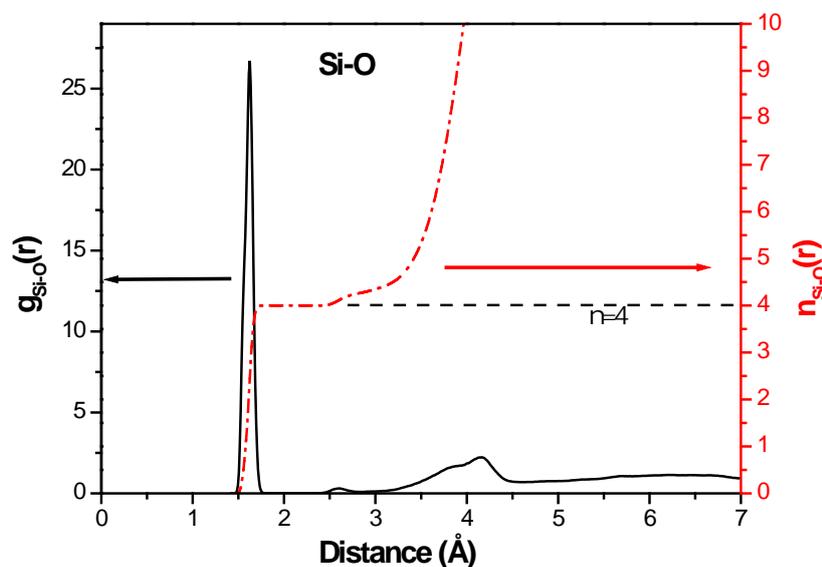


Figure II-10: Exemple de la fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-O dans le cas d'un verre silicaté.

II-10.2 Fonction de distribution angulaire

Les fonctions de distribution angulaire donnent l'information sur la représentation statistique de la valeur de l'angle θ_{jik} entre les atomes j , i et k comme indiqué sur la figure (II.11).

Les angles θ_{jik} seront pris en compte dans la répartition statistique uniquement pour des distances r_{ij} et r_{ik} inférieures à la valeur de rayon de coupure r_c défini précédemment, et qui dépend de la paire considérée.

L'angle θ_{jik} est simplement obtenu à partir des positions des atomes en calculant:

$$\text{Cos } \theta_{jik} = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij} \cdot r_{ik}} \quad (\text{II.26})$$

La fonction de distribution angulaire $a_{jik}(\theta)$ déterminée par:

$$a_{jik}(\theta) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\theta - (\theta_{jik})_i) \quad (\text{II.27})$$

Où: N_α est le nombre total d'angles considérés, dépendant du nombre d'atomes dans la simulation et du nombre de configurations pris en compte, et permet de normaliser la fonction de distribution du fait que: $\int_0^\pi a_{jik}(\theta) d\theta = 1$. A titre d'exemple cette distribution angulaire caractérise l'arrangement des atomes d'oxygène autour du silicium.

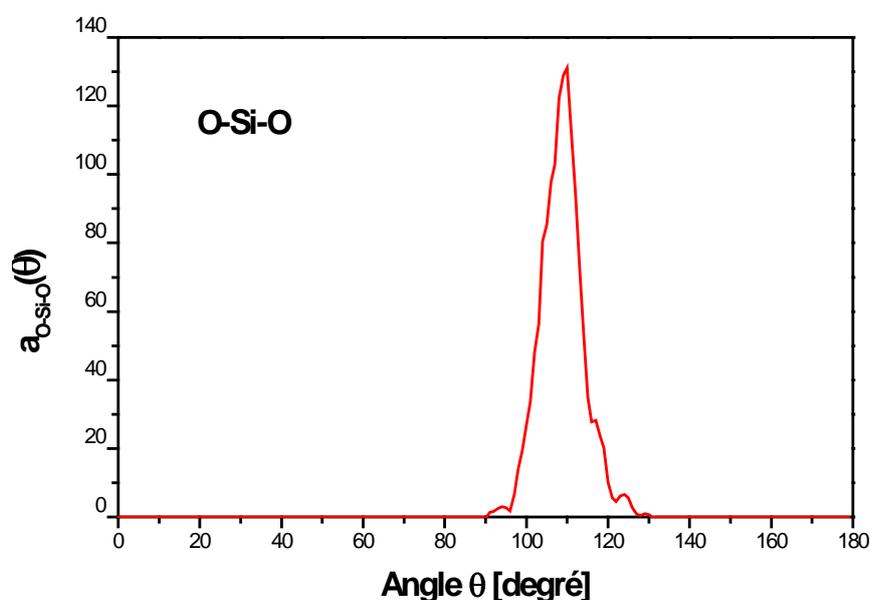


Figure II-11: Exemple de fonction de distribution angulaire pour l'angle O-Si-O cas de la silice.

II-10.3. Représentation graphique des structures simulées

Partant des fichiers contenant les positions des atomes, il peut être intéressant de représenter graphiquement ces positions afin d'obtenir une vue générale ou détaillée de la structure du matériau. Cette visualisation est effectuée à l'aide du logiciel «Pc Molécule 2» [6] qui permet entre autres, d'affecter des caractéristiques différentes (taille, couleur) à chaque type d'atomes présents dans le système, ou de représenter visuellement les liaisons. Cette visualisation permet ainsi de distinguer aisément des regroupements d'atomes ou des phases cristallines. Bien entendu, cette représentation graphique ne constitue pas une mesure «quantifiable» de la structure mais elle permet bien souvent d'orienter les recherches en révélant des grandes tendances. Elle constitue dans tous les cas un complément fort utile aux fonctions de distribution en donnant notamment une image concrète de la structure.

II-11. Logiciel de dynamique moléculaire et moyens de calculs

L'implémentation de la méthode de la dynamique moléculaire se fait par plusieurs programmes, nous citons les plus utilisées:

GROMOS [7], AMBER [8], X-PLOR [9], moldy [10]. Nous avons utilisé pour réaliser cette étude le programme **DL_poly** [11], qui est un paquet moléculaire parallèle de simulation de dynamique moléculaire développé au laboratoire de CCLRC's par W. Smith et T.r. Forester du laboratoire Daresbury en Grande-Bretagne. La relative souplesse d'utilisation de ce logiciel nous a permis de l'adapter à nos besoins, notamment en ce qui concerne l'utilisation d'un terme à trois corps dans l'expression du potentiel d'interaction.

DL_poly peut être employé pour simuler une grande variété de systèmes moléculaires comprenant.

- *Liquide simples*
- *Liquide et solides ioniques*
- *Petits systèmes de molécules*
- *Petites molécules polaires*
- *Biopolymères*
- *Polymères synthétiques*
- *Polymères ioniques et verres*
- *Solutions*
- *Métaux et alliages simples.*

Références

- [1] G. Cormier, *Molecular Dynamics Simulation and Crystal-Field Theory: Predicting the Optical Spectra and Structure of Rare-Earth Doped Inorganic Glasses* (1993), Ph.D., Concordia University, Montréal, Canada.
- [2] G. Cormier, J.A. Capobianco and A. Monteil, *J. Non-Cryst. Solids* 152 (1993), 225.
- [3] S.K. Mitra, M. Amini, D.Fincham and R.W. Hockney, *Phil. Mag. B* **43**(2) (1981), 365.
- [4] S.K. Mitra, *Phil. Mag. B* **45**(5) (1982), 529.
- [5] H.Melman and S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991), 107.
- [6] P. Vashista, R.K. Kalia, J.P. Rino and I. Ebbsjo, *Phys. Rev B* **41**(17) (1990), 12197.
- [7] J.M. Delaye and D.Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* **195** (1996), 239.
- [8] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 4570.
- [9] A.C. Wright, A.G. Clare, A. Bachra, R.N. Sinclair, A.C.Hannon and B. Vessal, *Trans.Am. Cryst. Assoc.* 27 (1991), 239.
- [10] W. Smith, G.N. Greaves and M.J. Gillan, *J. Chem. Phys.* 103(8) (1995), 3091.
- [11] J.S. Jen and M.R. Kainowski, *J. Non-Cryst. Solids* 38 & 39 (1979), 21.

Chapitre III

Application de la dynamique moléculaire: Étude des propriétés structurales du verre binaire sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

III-1. Introduction

Les matériaux vitreux et en particulier ceux qui sont à base de silice sont très utilisés dans la réalisation des matrices permettant le guidage et l'amplification de la lumière. Parmi les oxydes utilisés on cite l'oxyde de sodium qui possède des potentialités énormes entre autres:

- Il réduit la connectivité du réseau de verre.
- Il abaisse le point de fusion.
- Il augmente l'éclat du verre.
- Il croit la résistance du verre aux agents atmosphériques et engendre l'augmentation du coefficient de dilatation.

Il semble paradoxal qu'un tel matériau avec toutes ces propriétés prometteuses pour diverses applications, ne soit totalement connu. La structure du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ est assez mal connue, jusqu'à présent cette lacune rend délicate l'optimisation de ce système. Un des problèmes posés est de savoir comment s'organisent leurs blocs fonctionnels de base pour former la majeure partie du matériau vitreux.

Dans ce qui suit nous présentons l'étude que nous avons menée sur la structure du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ à l'aide de la dynamique moléculaire.

Dans un premier temps nous préciserons les données utilisées dans la constitution de la configuration initiale, ensuite nous présenterons les différents résultats issus de la simulation notamment les fonctions de distributions radiales et cumulées. Pour donner plus de crédibilité à nos interprétations, nous avons jugé utile de confronter nos résultats aux résultats des travaux antérieurs obtenus soit par simulation soit expérimentalement.

III-2. Préparation de la configuration initiale

L'amorçage d'une simulation nécessite une configuration initiale plus ou moins proche de la structure réelle du fait que les algorithmes sont bien adaptés pour le traitement des configurations à l'équilibre ou proche de l'équilibre. Si la configuration du départ est mal choisie, il y a le risque d'engendrer des forces d'interaction très importante ou de mettre en défauts l'algorithme de calcul. Sa mise en place nécessite un ensemble de données telles que:

- i) Le nombre d'atomes de chaque type rentrant dans la constitution du verre, dans notre cas le Si, Na et O.
- ii) Le volume de la boîte de simulation, déterminé généralement à partir de la valeur expérimentale de la densité du verre.
- iii) Les paramètres d'interactions relatifs aux doublets et aux triplets atomiques selon le type du potentiel adopté.

Notre recherche bibliographique nous a conduit à choisir ces données, tout en alliant, d'une part la récence des travaux et d'autre part leur concordance avec les résultats expérimentaux.

III-3. Choix de la configuration initiale

La configuration initiale utilisée dans cette simulation a été inspirée du travail de *Cormier* [1,2].

- L'ajustement du nombre d'atomes de chaque type a été fait sur la base de la neutralité électrique du verre: $\sum Q = 0$.
- L'ensemble des atomes qui sont au nombre de 606 sont confinés dans une boîte cubique dont le volume a été ajusté afin de reproduire la valeur expérimentale de la densité du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ qui est égale à 2.51g/cm^3 .
- On associe à ces atomes des vitesses et des positions choisies à partir d'une configuration correspondante à une structure cristalline de la silice pure (la cristobalite pure).
- Etant donné que la silice SiO_2 n'est pas un système purement ionique, le potentiel utilisé ici (relation II.17) tend rapidement vers zéro, et ainsi seuls les atomes situés à une distance n'excédant pas 8\AA ont une contribution non nulle, de ce fait nous avons pris un rayon de coupure $r_c = 8\text{\AA}$.

Les paramètres introduits dans la configuration initiale sont portés dans le tableau III-1.

Nombre d'atomes de Si	136
Nombre d'atomes de Na	132
Nombre d'atomes de O	338
Taille de la boîte	20.08Å
Densité expérimentale	2.51g/cm ³
Pas de temps	10 ⁻³ ps=1fs
Rayon de coupure	8 Å

Tableau III-1: Composition du verre simulé et paramètres de simulation.

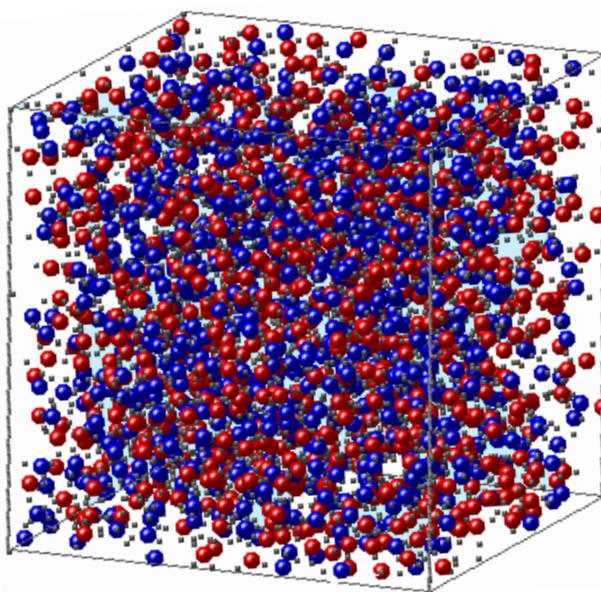


Figure III-1: Boîte de simulation réalisée pour le calcul.

III-4. Choix du potentiel et paramètres d'interaction

Pour mener cette étude nous avons opté pour le potentiel développé par *Garofalini et al.* [3,4]. Ce potentiel est une forme modifiée du potentiel à deux corps de *Born-Mayer-Huggins* (BMH), il englobe un nouveau terme à trois corps. L'ajout de ce terme qui prend en considération le caractère directionnel des liaisons a permis la réduction des défauts, d'une manière significative, qui apparaissent dans les structures obtenues à l'aide du potentiel BHM

Les valeurs des paramètres utilisés pour décrire les interactions entre les atomes de sodium, de silicium et d'oxygène intervenant dans le potentiel à deux corps (relation II.17) sont celles déterminées par *Melman* dans son étude du système sodosilicaté [4], elles sont reportées dans le tableau III-2.

Paire i-j	A_{ij} (eV)	β_{ij} (Å)	ρ_{ij} (Å)
Na-Na	1347.69	2.20	0.29
Na-Si	1249.25	2.20	0.29
Na-O	1994.63	2.34	0.29
Si -Si	1171.66	2.29	0.29
Si-O	1848.94	2.34	0.29
O-O	452.81	2.34	0.29

Tableau III-2: Paramètres du potentiel à deux corps $V^{(2)}$ pour le verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [4].

En ce qui concerne les paramètres qui se trouvent dans le terme à trois corps, défini par l'équation II.20, ils sont au nombre de quatre et sont inhérents aux interactions suivantes:

- i) Si-O-Si. ii) O-Si-O. iii) Si-O-Na. iv) Na-O-Na.

Pour ces quatre triplets, l'angle de référence θ_0 a été choisi égal à l'angle d'un tétraèdre idéal c'est-à-dire à 109.47° . Néanmoins, lorsque l'atome d'oxygène occupe la position centrale du triplet, par exemple dans Si-O-Si-, l'angle de référence n'est plus 109.47° , mais il est gouverné par la compétition entre l'angle de 109.47° formé par les orbitales moléculaires de l'oxygène responsables de la structure tétraédrique dans la molécule d'eau et les recouvrements axiaux (angle de 180°) entre les atomes O-O et Si-Si. Cet antagonisme engendre un angle intermédiaire du triplet Si-O-Si proche de 150° .

Une autre remarque, liée toujours à l'angle de référence θ_0 , mérite d'être citée: il y a des travaux qui ont été effectués avec un angle $\theta_0=141^\circ$ [5] et d'autres avec $\theta_0=160^\circ$ et même avec $\theta_0=109.47^\circ$ [6] et il a été constaté qu'il n'y a pas de différences significatives entre les résultats obtenus. Ceci semble provenir de la faible valeur du

paramètre $\lambda_{\text{Si-O-Si}}$ et par conséquent son influence sur la structure du verre simulé est minime. Les valeurs des paramètres du potentiel à trois corps retenues dans cette étude sont celles établies par *Melman et al.* [4] et rapportées par *C. Bernard* [7], elles sont indiquées dans le tableau III-3.

Triplet j-i-k	θ_0 (°)	λ_{jik} (eV)	r_i^c (Å)	γ_{ij} (Å)	γ_{ik} (Å)
O-Si-O	109.47	150.0	2.6	2.6	2.6
Si-O-Si	109.47	6.242	3.0	2.0	2.0
Na-O-Na	109.47	6.242	3.0	2.0	2.0
Si-O-Na	109.47	6.242	3.0	2.0	2.0

Tableau III-3: Paramètres pour le terme à trois corps dans le verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

Après avoir défini la configuration initiale et l'injection des paramètres d'interaction, on attribue enfin à chaque atome une vitesse initiale aléatoire conformément à la distribution de Maxwell-Boltzmann tout en imposant la température désirée pour l'étude. A ce stade on peut entreprendre la simulation en laissant le système évoluer à énergie totale constante.

III-5. Simulation de la formation du verre

Avant d'entamer l'étude des propriétés structurales du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, il faut tout d'abord procéder à son élaboration par simulation. La procédure qui permet l'obtention d'une structure amorphe et qui a été appliquée sur la configuration initiale est comme suit: On chauffe notre système jusqu'à la température de 8000°K dans le but d'obtenir un mélange efficace des différentes espèces et en même temps effacer la mémoire de la configuration initiale.

On fixe la température dans un premier temps à 8000°K pendant 20 ps et on laisse l'énergie totale fluctuer librement, c'est l'ensemble canonique NVT, et cette procédure est appelée *la thermalisation*.

Ensuite et afin de permettre à la structure de se relaxer à cette température on fixe l'énergie pendant 20 autres ps, c'est l'évolution du système dans l'ensemble microcanonique NVE et cette phase est appelé *l'équilibrage*.

Après cette première procédure, on effectue une trempe par palier qui porte le système jusqu'à 300°K, en passant par les paliers suivants: 4000, 3000, 2000, 1000, 700 et 300°K. Pour chaque palier, dans un premier temps le système est maintenu à température constante pendant 10 ps, puis il est laissé libre d'évoluer à une énergie totale constante pendant 10 ps, aussi. C'est au cours des 20 dernières picosecondes et à la température 300°K que nous avons enregistré les données statistiques qui vont nous permettre de calculer les diverses fonctions de distribution.

Les différentes étapes de la simulation et leurs durées sont illustrées dans le tableau (III-4).

Température [°K]	Nombre de pas (NVT)	Nombre de pas (NVE)
8000	20000	20000
4000	10000	10000
3000	10000	10000
2000	10000	10000
1000	10000	10000
700	10000	10000
300	10000	10000

Tableau III-4: Différentes étapes de simulation et leurs durées.

Les différentes étapes de l'évolution temporelle des grandeurs thermodynamiques du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ sont illustrées sur la figure III-2.

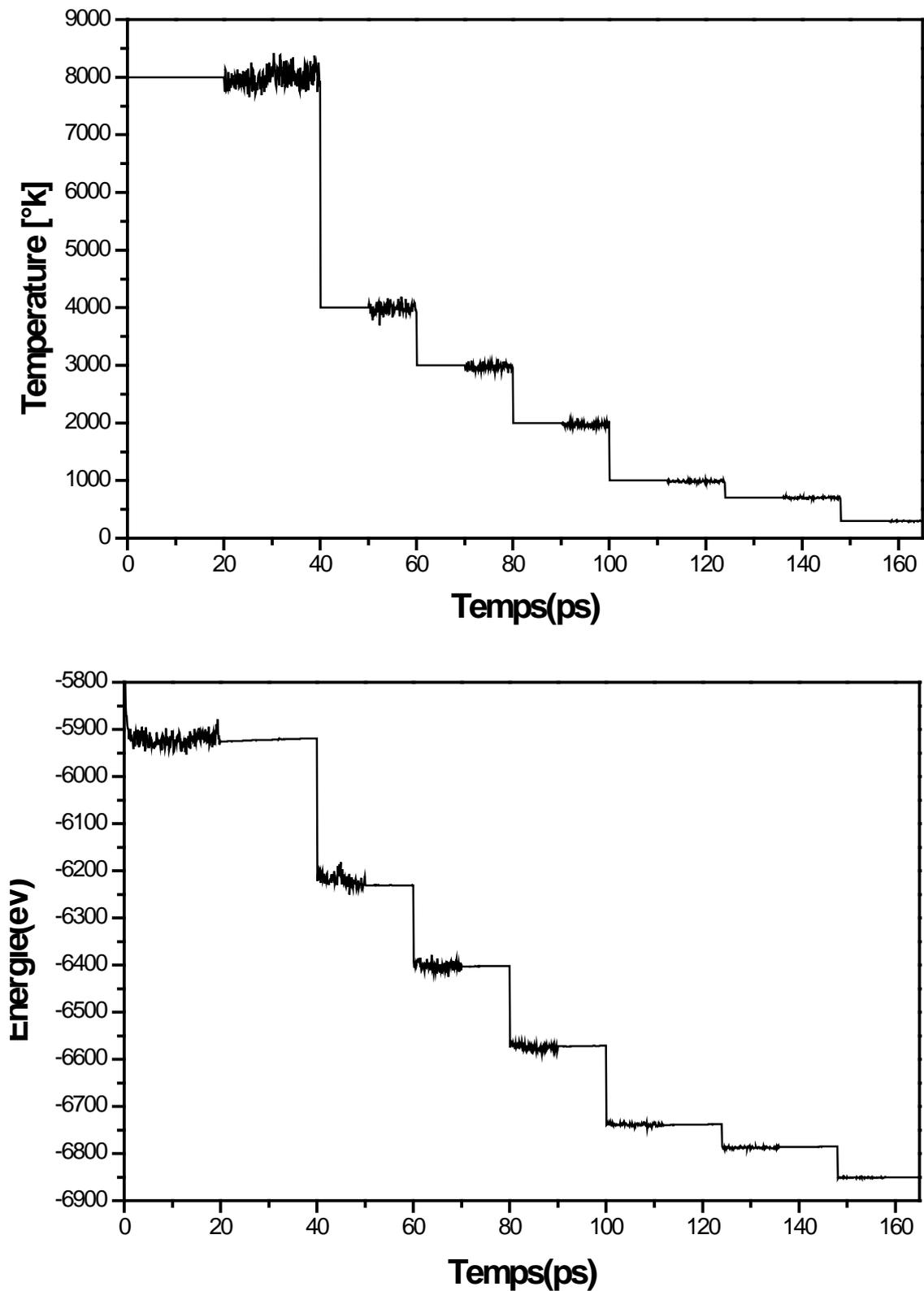


Figure III-2: Evolution temporelle des grandeurs thermodynamiques du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

III-6. Dépouillement et interprétation des résultats

III-6-1. Dépouillement des fonctions de distribution

Nous avons jugé utile de rappeler brièvement les informations qui peuvent être tirées des courbes des fonctions de distribution radiale, cumulée et angulaire.

1) Fonction de distribution radiales $g_{ij}(r)$

- i) Le premier pic de la fonction de distribution radiale correspond aux atomes de la première sphère de coordination.
- ii) Sa largeur à mi-hauteur reflète le taux d'arrangement des atomes.
- iii) La position de son maximum correspond à la longueur de la liaison de la paire atomique considérée.
- iv) Le minimum d'intensité qui arrive juste après ce pic correspond à la valeur de rayon de coupure r_c utilisé pour définir les limites de la première sphère de coordination.

2) Fonction de distribution cumulée $n_{ij}(r)$

- i) À partir de la fonction de distribution cumulée il est possible de déterminer le nombre d'atomes de type j contenus dans une sphère de rayon r_c autour d'un atome i .
- ii) Cette fonction permet notamment de calculer le nombre de coordination relatif à la première couche d'atomes autour du site origine en intégrant jusqu'à une distance r_0 correspondant au premier minimum de la fonction $g_{ij}(r)$.
- iii) Le plateau de cette distribution indique le nombre de coordination moyenne.

3) Fonction de distribution angulaire

- i) Elle caractérise la répartition statistique de la valeur de l'angle θ_{jik} entre les atomes j , i et k . Cette information complète les informations tirées à partir de la fonction de distribution radiale. En effet la position du maximum de cette fonction correspond à la valeur de l'angle θ_{jik} entre le triplet d'atome considéré.
- ii) Ces fonctions sont également employées afin d'ajuster les paramètres du potentiel à trois corps en les comparant avec les résultats expérimentaux. Avec cette correction on arrive à reproduire la structure des matériaux.

Néanmoins, ces fonctions sont indicatives dans un intervalle réduit aux premières sphères de coordination, puisque on considère uniquement l'angle formé par trois atomes voisins.

Après ce bref rappel nous entamons le dépouillement de nos spectres.

III-6-1.a Dépouillement des fonctions de distribution radiales et cumulées

Les fonctions de distribution radiale $g_{ij}(r)$ et cumulée $n_{ij}(r)$ des six paires Si-O, Si-Si, O-O, Na-Si, Na-O et Na-Na sont présentées sur les figures allant de III-3 à III-8.

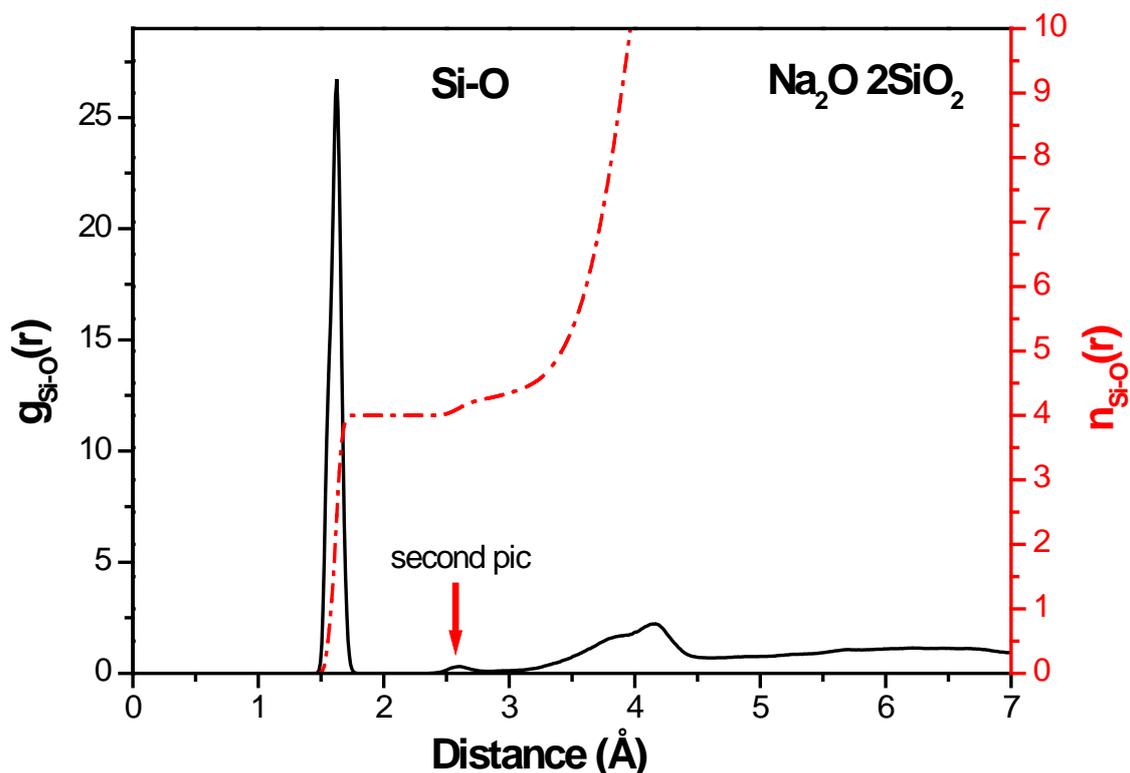


Figure III-3: Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-O.

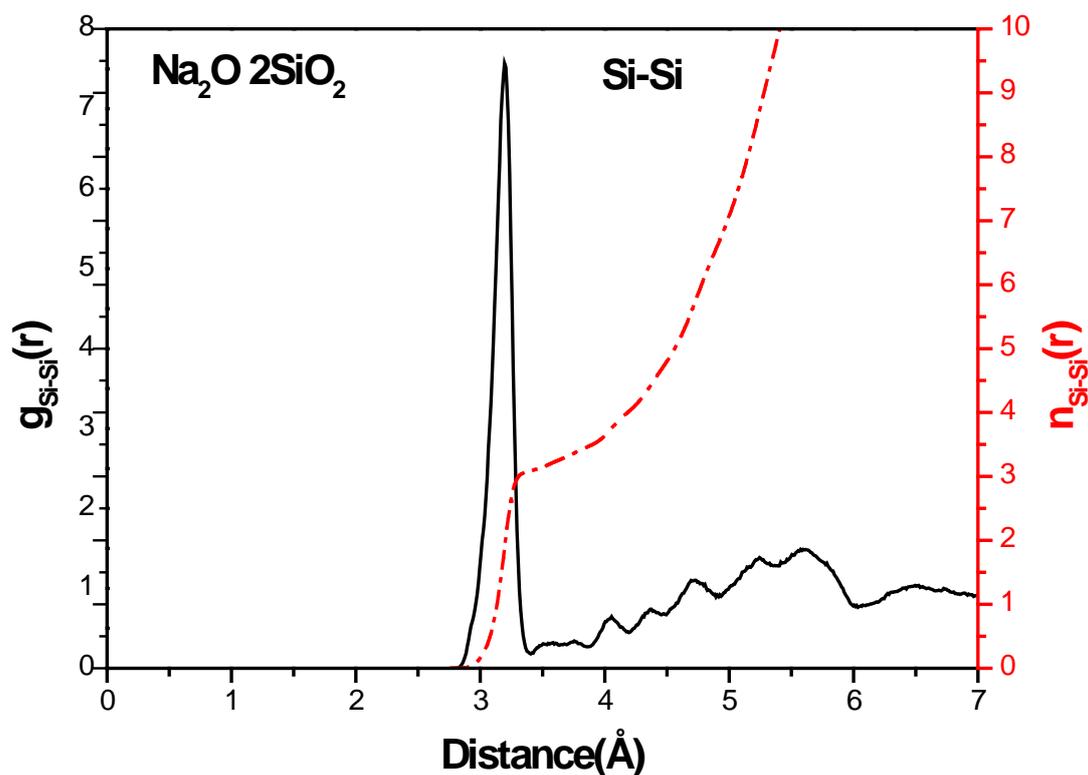


Figure III-4: Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-Si.

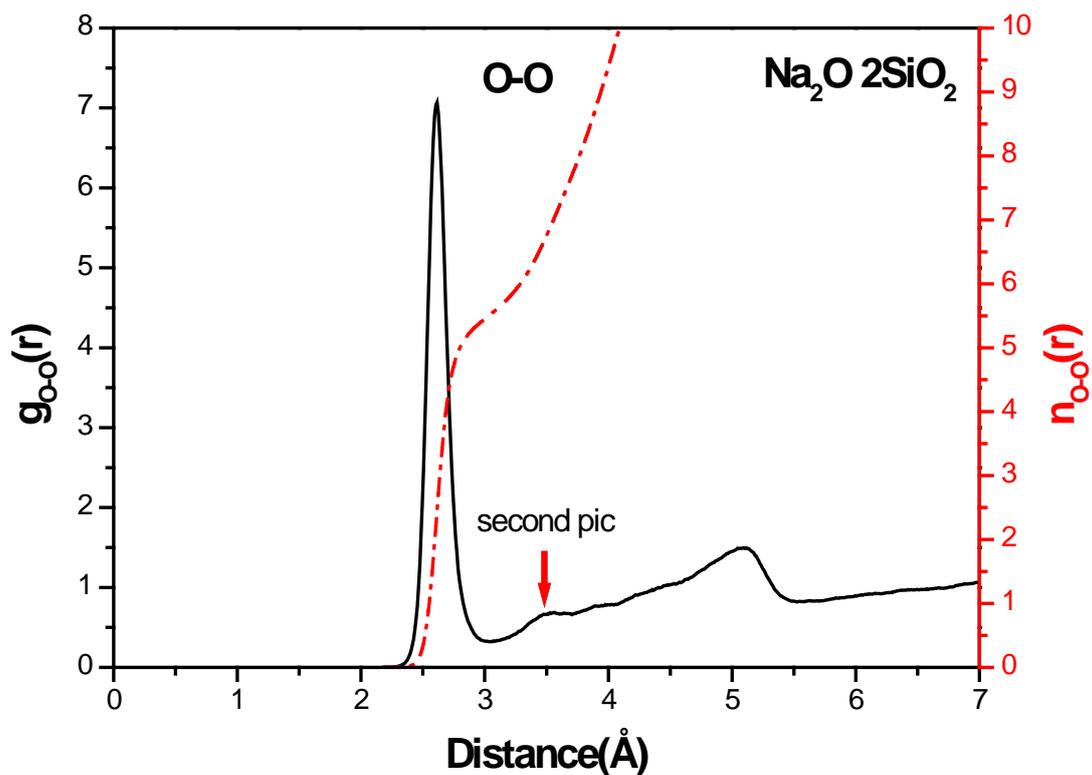


Figure III-5: Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire O-O.

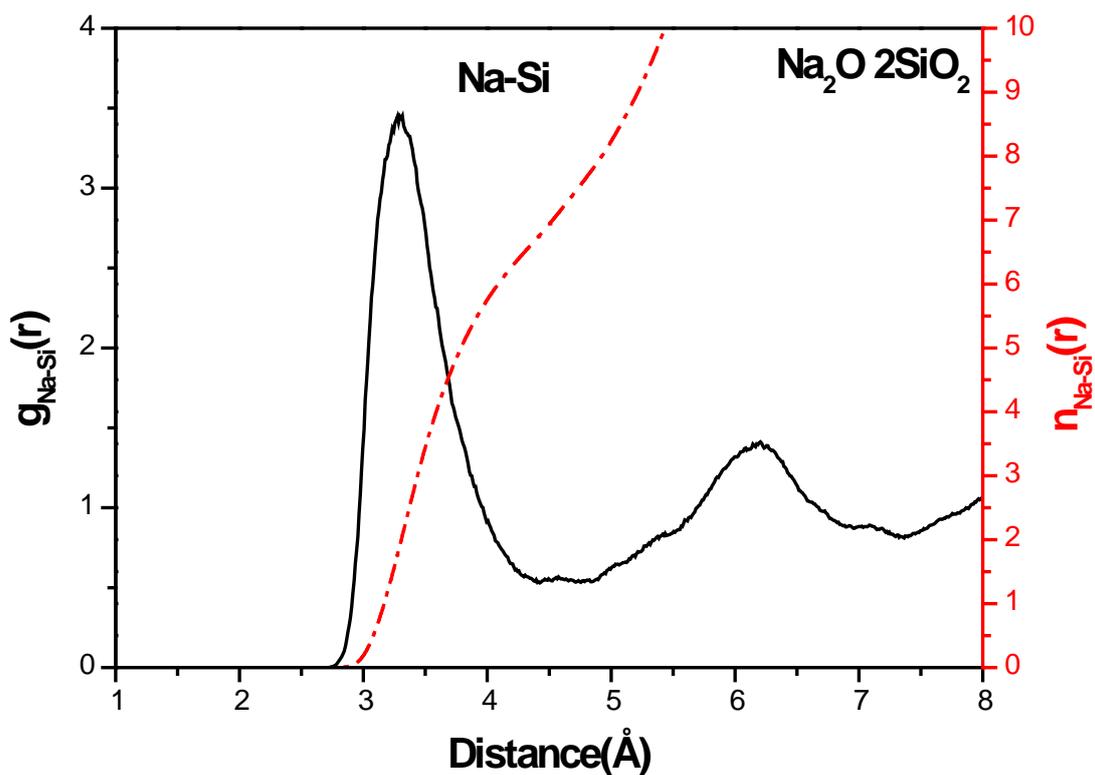


Figure III-6: Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Na-Si.

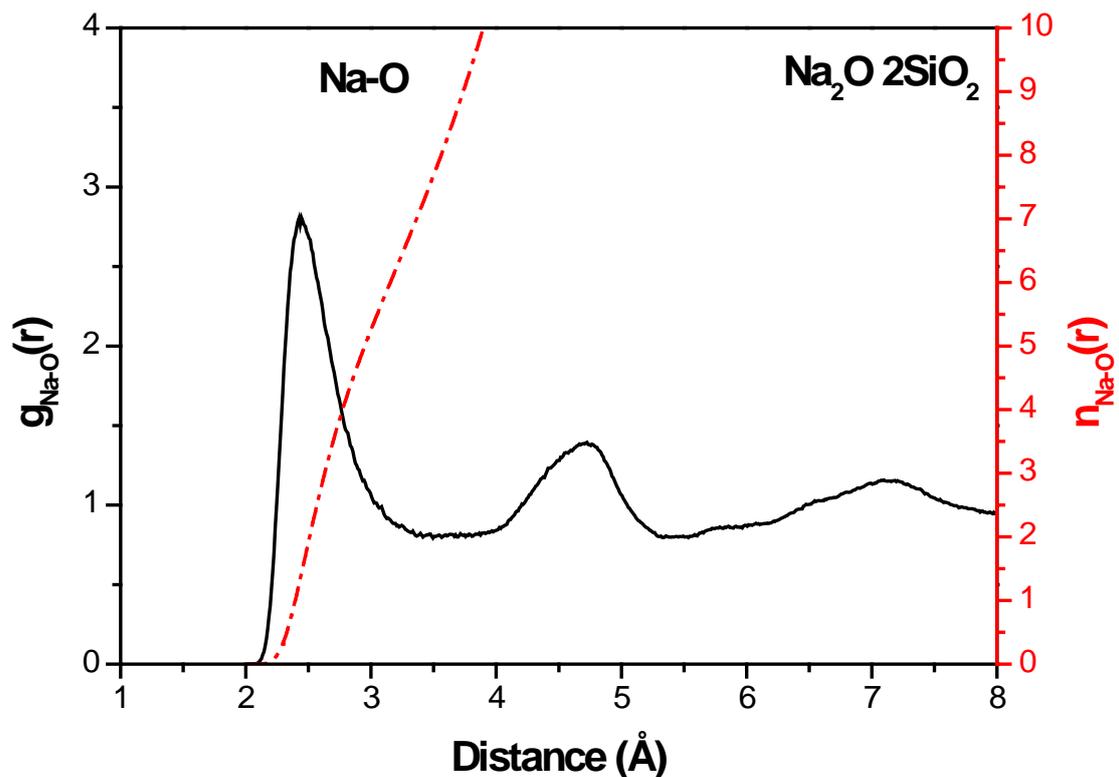


Figure III-7: Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Na-O.

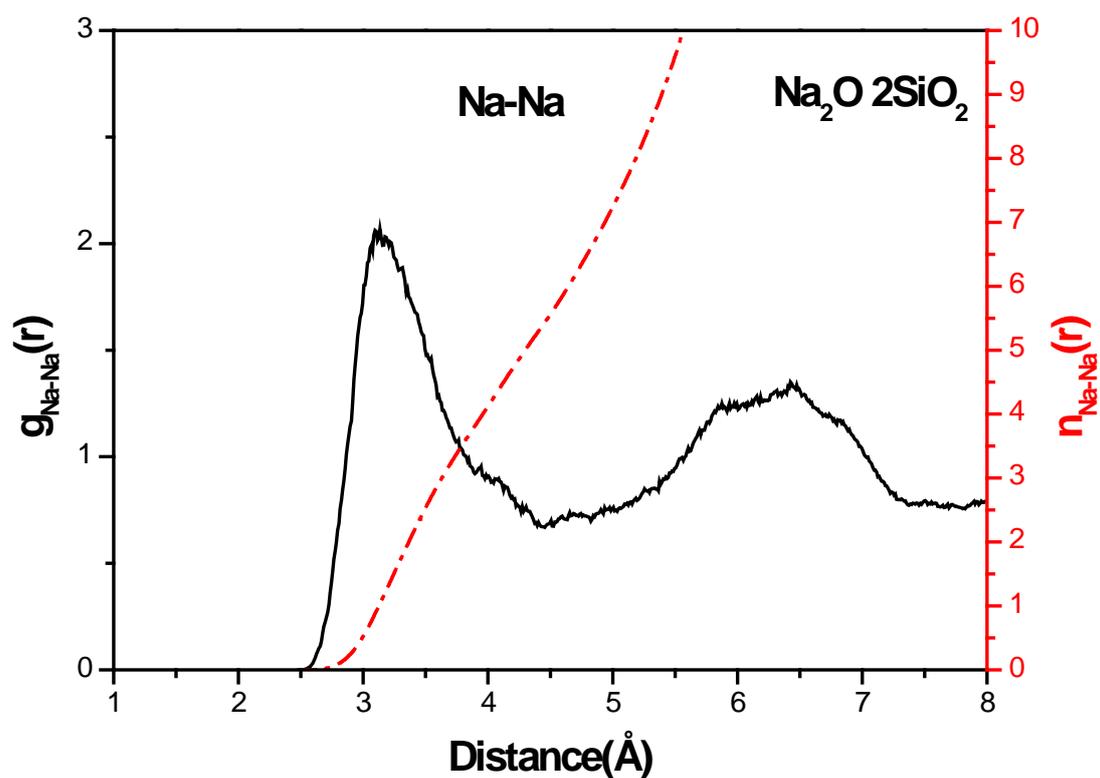


Figure III-8: Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Na-Na.

Les données issues de ces fonctions de distribution sont résumées dans le tableau (III-5) comparées aux résultats issus des études antérieures expérimentale et simulations sur le même système.

Paire i-j	source	Position du maximum $g_{ij}(r)$ (Å)	Largeur à mi-hauteur (Å)	Coordination moyenne
Si-O	(a)	1,62	0,11	4,00
	(b)	1,61	-	4,00
	(c)	1,62	0,1	4,00
	(d)	1,619±0,008	-	-
Si-Si	(a)	3,19	0,16	3,2
	(b)	3,12	-	3,99
	(c)	3,18	0,19	3,2
	(d)	3,08	-	-
O-O	(a)	2,61	0,18	5,5
	(b)	2,59	-	6,39
	(c)	2,60	0,2	5,2
	(d)	2,63	-	-
Na-Si	(a)	3,31	0,68	5,8
	(b)	3,28	-	4,5
	(c)	3,27	0,7	5,8
	(d)			
Na-O	(a)	2,44	0,56	5,9
	(b)	3,15	-	3,6
	(c)	2,24	0,55	5,7
	(d)	2,36±0.06	-	3,6
Na-Na	(a)	3,13	0,92	4,2
	(b)	3,15	-	3,6
	(c)	3,17	1,0	4,2
	(d)			

Tableau III. 5: Paramètres décrivant la structure du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ obtenus à partir des fonctions de distributions. (a): notre étude, (b): simulation de Cormier [1], (c): simulation de Bernard [7] et (d): expérience de Wright [9].

On peut immédiatement constater que les six figures peuvent être regroupées en deux catégories: la première regroupe les courbes dont le pic principal est assez étroit avec des minimums quasi-nuls après le premier pic, c'est le cas des courbes correspondantes aux trois paires Si-O, Si-Si et O-O.

Tandis que les trois autres où le sodium est impliqué (Na-Si, Na-O et Na-Na) montrent des pics moins bien définis avec des minimums moins bien localisés.

A partir des courbes de la première catégorie nous pouvons déduire les données suivantes:

Le maximum du premier pic de la fonction de distribution radiale de la paire Si-O est situé à 1,62 Å avec une largeur à mi-hauteur égale à 0,11 Å. La fonction cumulée montre que le nombre moyen d'atomes d'oxygène qui entoure l'atome du Si est exactement quatre.

Ce dernier résultat, en plus de l'aspect des fonctions (finesse des pics et minimums quasi-nuls) signifie que la structure des unités SiO_4 , illustrée sur la figure III-9, est correctement ordonnée.

En revanche, ce genre d'informations est moins évident sur les courbes de l'autre catégorie. Par exemple sur la courbe Na-O le minimum peut être pris soit à 2,9 Å ou à 3,1 Å et de ce fait la coordination varie de 4,7 à 5,9.

Il est donc très difficile de déterminer une première sphère de coordination pour le sodium.

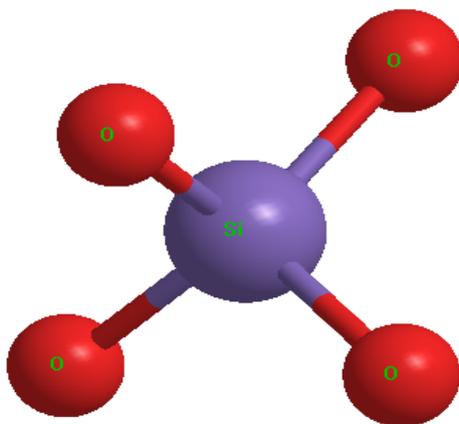


Figure III-9: Unité tétraédrique SiO_4 constituant le verre

Il est ainsi plus pertinent de représenter les coordinations en fonction de la distance (fonction de distribution cumulée) que de donner une valeur fixe choisie avec un rayon de coupure arbitraire.

Le spectre de la fonction radiale de la paire O-O se distingue par rapport aux autres par l'existence d'un second pic légèrement prononcé et situé autour de 3.5 Å. Ce pic a été observé par *Wright et al.* [9] dans leur étude expérimentale par diffraction de neutrons et a été aussi signalé par *Smith et al.* [10] dans leur simulation par dynamique moléculaire.

Comme la distance de 3,5 Å ne correspond pas à la distance qui sépare deux atomes d'oxygène (O-O) appartenant à deux tétraèdres voisins (liés par un oxygène), l'origine de ce pic restait inconnue jusqu'à où *Smith* [10] a proposé une explication qui semble plausible et qui est comme suit:

Dans le verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, l'atome Na agit sur le réseau de silice comme un « *modificateur de réseau* ». Il brise des liaisons Si-O et laisse ainsi de nombreux oxygènes liés à un seul atome de silicium. Ils sont appelés les atomes d'oxygène « *non-pontants* » et ce sont eux qui sont responsables de l'apparition de ce second pic.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué une vérification semblable à celle qui a été faite par *Bernard* dans sa thèse [7].

i) Dans un premier temps nous avons représenté la fonction de distribution radiale pour la paire O-O dans trois verres silicatés différents :

- *Le sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (notre simulation)*
- *Le titanosilicaté $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ [7]*
- *Le germanosilicaté $\text{SiO}_2 \cdot \text{GeO}_2$ [7]*

Les trois fonctions sont représentées sur la figure III-10. On peut constater immédiatement que le second pic sous forme d'une structure mal prononcée apparaît uniquement sur la fonction du verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ et il se trouve dans l'intervalle compris entre 3.3 et 3.7 Å.

Cette constatation nous permet de dire que l'atome du sodium est responsable d'une manière ou d'une autre de l'apparition de ce second pic.

ii) Ensuite, nous avons déterminé la fraction des atomes d'oxygène *non-pontants* O_{np} .

- Si la concentration en oxyde de sodium (Na_2O) est x, la concentration en silice (SiO_2) est donc 1-x. De la formule chimique du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ on tire le nombre total d'atomes d'oxygène N_O : $N_O = x + 2(1-x) = 2-x$

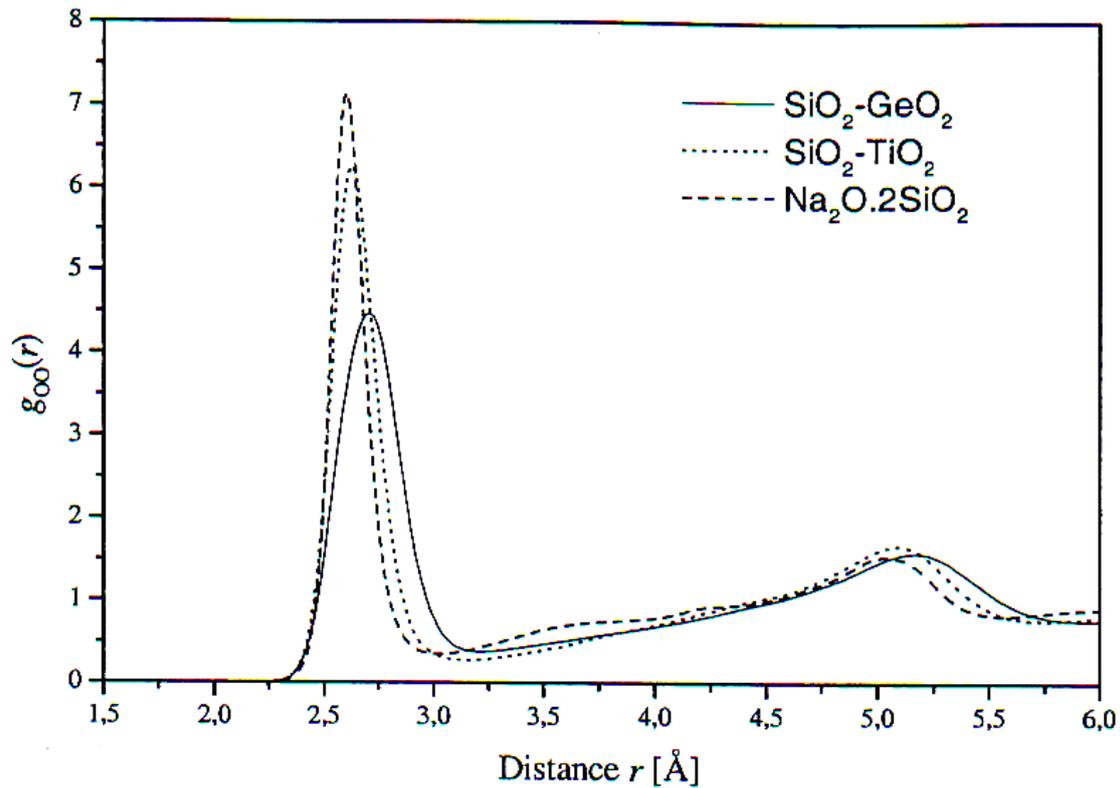


Figure III-10: Fonctions de distribution radiale pour la paire O-O dans le cas des verres $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2 \cdot \text{GeO}_2$.

- Comme chaque atome de sodium brise une liaison Si-O et crée ainsi un atome d'oxygène non pontant (O_{np}) donc le nombre de O_{np} est égal au nombre d'atomes de Na d'où :

$N_{\text{O}_{\text{np}}} = N_{\text{Na}} = 2x$ et d'où on déduit le nombre d'atomes d'oxygène « pontants » :

$$N_{\text{O}_{\text{p}}} = N_{\text{O}} - N_{\text{O}_{\text{np}}} = (2-x) - 2x = 2-3x.$$

Pour le verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ la concentration $x = \frac{1}{3} = 0.333$ et par conséquent la fraction

d'oxygène non-pontants $\text{O}_{\text{np}} \% = \frac{2 \times \frac{1}{3}}{2 - \frac{1}{3}} = \frac{2}{5}$ soit 40% du nombre total d'atomes

d'oxygène formant le verre.

iii) Après cette évaluation nous avons tracé la fonction de distribution radiale des paires de chaque fraction ($\text{O}_{\text{np}}\text{-O}_{\text{np}}$) et ($\text{O}_{\text{p}}\text{-O}_{\text{p}}$) afin de vérifier la contribution de chaque type dans le second pic.

A partir des courbes qui sont présentées sur la figure III-11, on peut constater facilement que le second pic situé à 3.5 Å apparaît uniquement sur la fonction qui

correspond aux oxygènes non pontants. Avec ces deux tests nous pouvons dire que l'hypothèse de Smith est bien vérifiée.

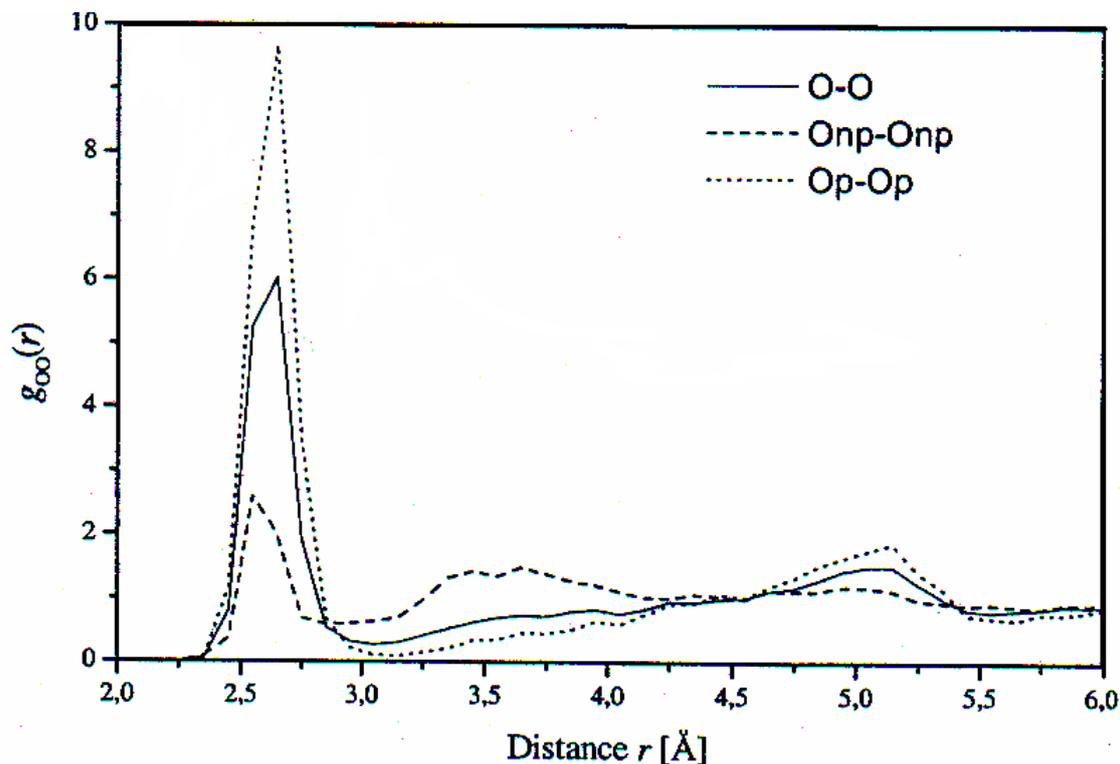


Figure III-11: Fonctions de distribution radiale pour la paire O-O en fonction de la nature des oxygènes: pontants (Op) et non-pontants (Onp) dans le verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

La signature des oxygènes non pontants et qui est une caractéristique propre au verre sodosilicaté apparaît aussi sur la fonction de distribution radiale $g_{\text{Si-O}}(r)$ de la paire Si-O.

Nous avons présenté cette fonction sur la figure III-12 avec un agrandissement de l'épaule qui se trouve dans l'intervalle de 2 à 3 Å. Pour donner à notre dépouillement plus de crédibilité nous avons inséré les courbes des deux autres verres. Il est clair que la courbe du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ se distingue par deux structures qui ne se trouvent pas sur les deux autres courbes.

- i) Un épaulement sur le premier pic situé aux basses valeurs de r .
- ii) Un second pic qui est nettement plus intense que les structures qui sont légèrement visibles sur les deux autres courbes. Il est situé à une distance proche de 2.6 Å. On peut supposer qu'il est dû à l'existence d'un nombre non négligeable d'atomes d'oxygène.

Deux récentes études celle de *Melman* [4] et de *Monteil* [11] ont signalé l'existence de ces structures et leurs valeurs les auteur ont attribuées à la présence des oxygènes non-pontants (O_{np})

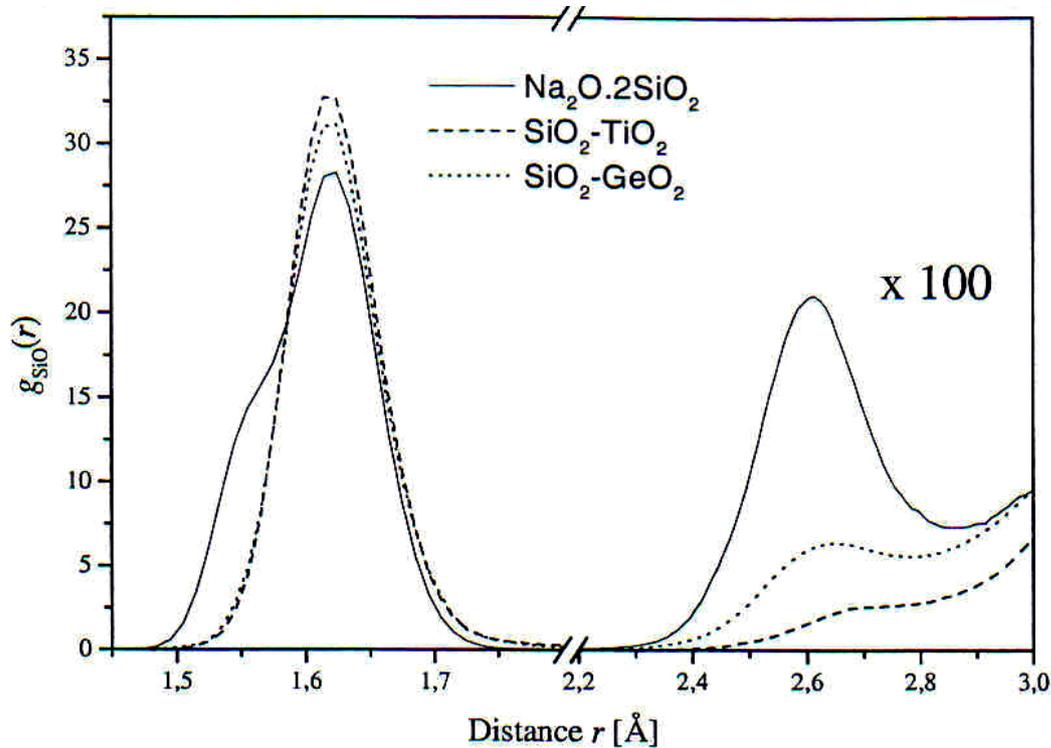


Figure II-12: Fonctions de distribution radiale pour la paire Si-O dans le cas des verres $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2 \cdot \text{GeO}_2$.

En suivant les démarches empruntées par *Bernard* [7], nous avons tracé la fonction $g_{\text{Si-O}}(r)$ relative aux deux types d'oxygènes pontants et non-pontants dans le but de vérifier les origines de ces structures.

Sur les figures III-13 nous avons présenté les trois courbes $g_{\text{Si-Op}}$, $g_{\text{Si-Onp}}$ et $g_{\text{Si-O}}$

Le maximum du premier pic est situé à 1.56 Å, il est clair qu'il est dû aux oxygènes non pontants qui sont situés à 1.56 Å du silicium, car les oxygènes pontants sont situés à 1.62 Å du silicium, on retrouve cette valeur, elle coïncide avec le maximum du premier pic de $g_{\text{Si-Op}}$.

On peut raisonner de la même manière sur l'origine du second pic situé à 2.6 Å en l'attribuant aux oxygènes non-pontants et qui ont tendance à s'approcher des tétraèdres SiO_4 .

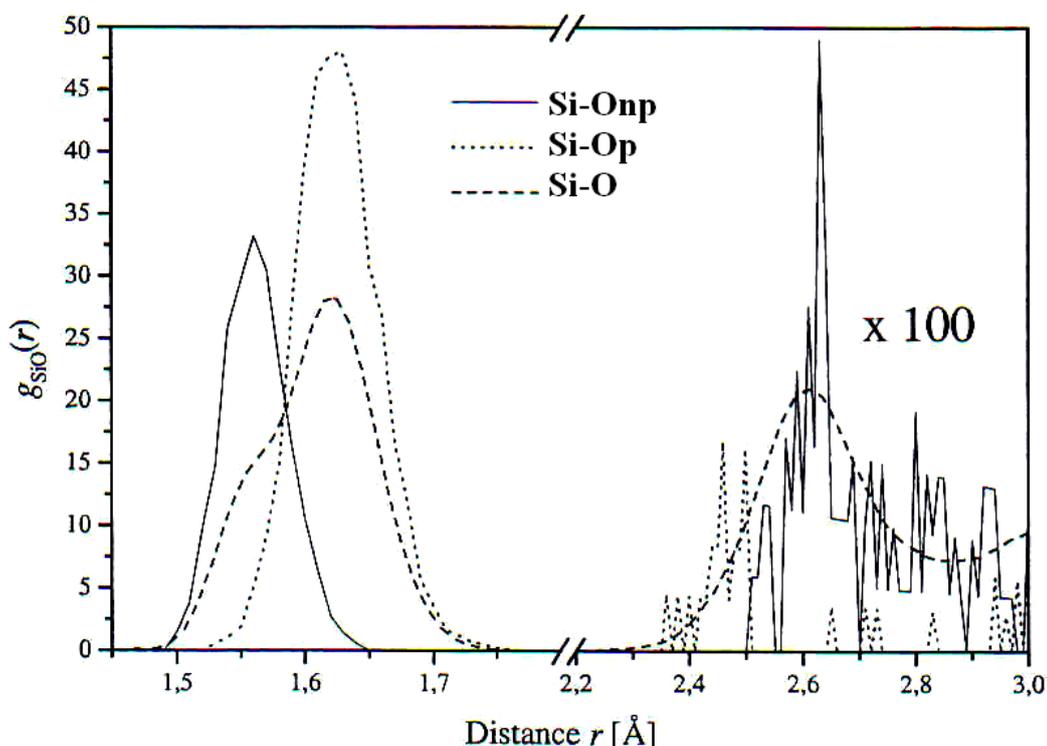


Figure III-13: Fonctions de distribution radiale pour la paire Si-O en fonction de la nature des oxygènes: pontants (Op) et non-pontants (Onp) dans le verre sodosilicaté $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

III-6-1.b Dépouillement des fonctions de distribution angulaires

Lors du dépouillement des spectres des fonctions de distribution radiales et cumulées de la deuxième catégorie, où l'atome de Na est impliqué, nous avons signalé la difficulté de déterminer avec précision la position du maximum du premier pic et par suite la difficulté de déterminer avec exactitude la distance Na-O.

Nous avons aussi rencontré le même problème dans la détermination de la position exacte du minimum de la fonction et par suite la valeur du rayon de coupure. Pour avoir une idée sur l'arrangement des oxygènes autour du Na selon un octaèdre, nous avons pris, à titre d'exemple une valeur de $r_c = 3.10 \text{ \AA}$, on trouve qu'elle correspond à un nombre de coordination moyen égal à 5.7.

Pour contourner cette difficulté, nous étions contraints à tracer la fonction de distribution angulaire O-Na-O pour trois différentes valeurs de rayon de coupure de la liaison Na-O. Le résultat de la simulation est présenté sur la figure III-14.

Chaque courbe montre deux pics, l'un large est situé au voisinage de 100° . Comme il ne varie pas avec la variation du rayon de coupure, il est fort probable qu'il soit un site octaédrique mais déformé. Par contre l'autre pic évolue en fonction de r_c de telle

sorte que sa valeur passe de 61° à 46° pour des rayons de coupure égaux à 2.75 \AA et 4 \AA respectivement

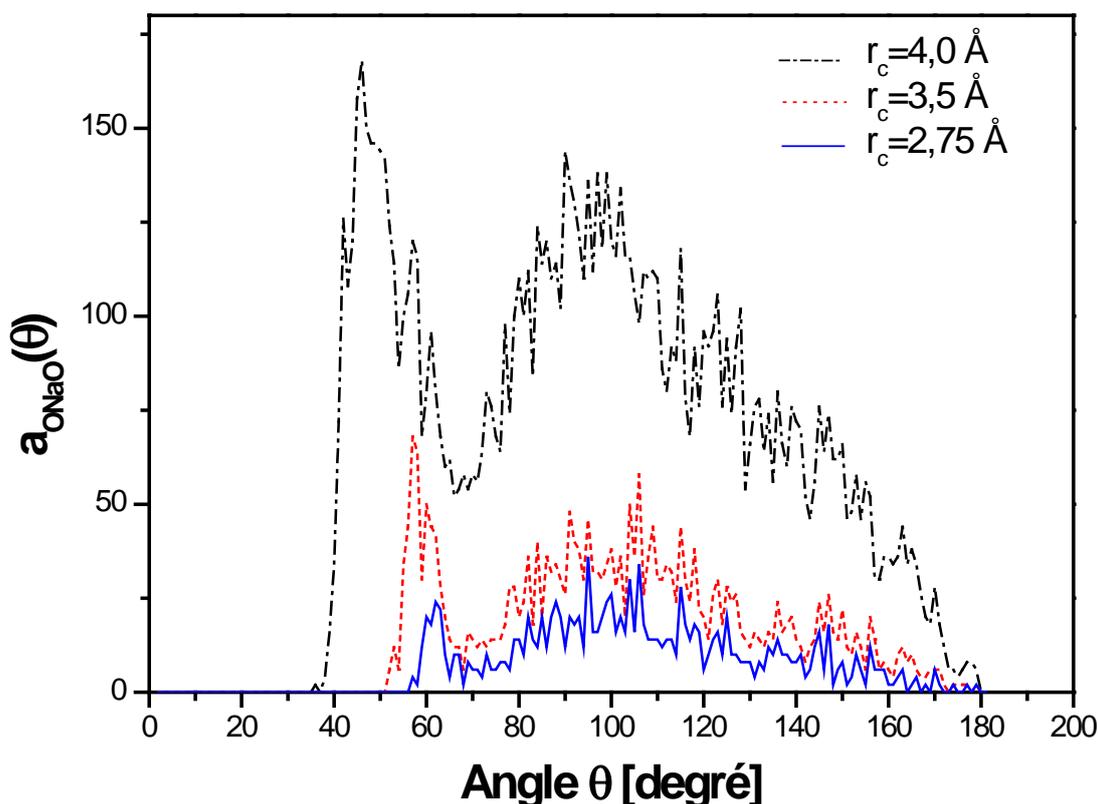


Figure III-14: Fonctions de distribution angulaire pour l'angle O-Na-O pour trois valeurs de rayon de coupure de la liaison Na-O.

L'ensemble des valeurs des angles sont portées dans le tableau III-6.

$r_c(\text{\AA})$	Angle 1	Angle 2
2.75	61°	100°
3.5	57°	102°
4.0	46°	100°

Tableau III-6: Valeurs des angles O-Na-O pour différentes valeurs du rayon de coupure de la liaison Na-O.

Le fait que le premier angle est fixe donc il est dû à deux oxygènes voisins de l'atome du Na mais appartenant à une structure rigide qui est forcément le tétraèdre SiO_4 . Par contre l'autre angle qui décroît avec la croissance de r_c , c-à-d la distance Na-O c'est forcément l'angle O-Na-O ou les deux atomes d'oxygène sont ceux du tétraèdre qui forme l'angle fixe O-Si-O, comme il est illustré sur la figure III-15.

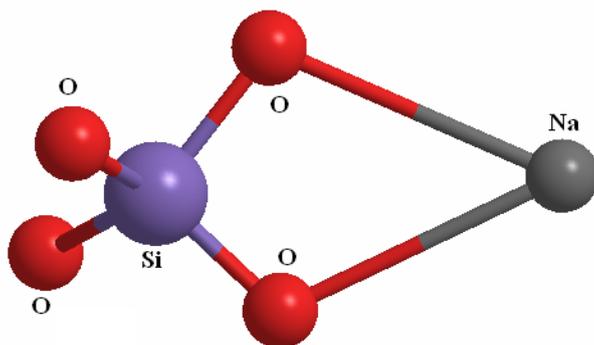


Figure III-15-a: Représentation schématique de la position des atomes d'oxygène (rouges) autour d'un ion de sodium (gris) et donnant lieu à un angle O-Na-O de 60° environ. Les oxygènes appartiennent au même tétraèdre Si-O₄ et sont donc liés à l'atome de silicium (violet).

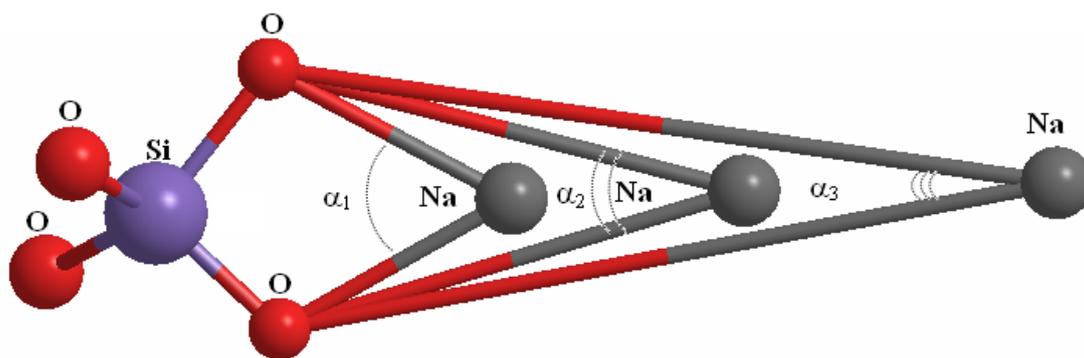


Figure III-15-b: Représentation schématique de la variation de l'angle O-Na-O en fonction du rayon de coupure. L'angle décroît avec la croissance de r_c .

Selon le schéma il est facile de constater que l'angle O-Na-O diminue lorsque la distance Na-O est plus grande par contre O-Si-O reste fixe.

Afin d'étudier cette possibilité d'arrangement des oxygènes autour du sodium, nous avons représenté les fonctions de distributions angulaires O-Si-O, Na-O-Na, Si-O-Si, Na-O-Si sur les figures allant de III-16 à III-19. Leurs valeurs angulaires sont affichées dans le tableau III.7.

La fonction de distribution angulaire pour l'angle O-Si-O est d'environ 110° et les unités SiO₄ restent tétraédriques. La largeur à mi hauteur de cette distribution est de 10°, ce qui traduit une faible dispersion de la valeur de cet angle et donc une grande régularité de la structure tétraédrique.

Pour la fonction de distribution angulaire de l'angle Si-O-Si, elle présente la même allure que celle obtenue dans les verres purs. Ainsi l'angle Si-O-Si moyen est d'environ 153°. Ce résultat est similaire à celui du verre germanosilicaté, où on trouve une valeur moyenne de l'angle Si-O-Si égale à 154° [7].

En ce qui concerne la fonction de distribution angulaire Na-O-Na l'angle moyen est d'environ 78° avec une largeur à mi-hauteur de 6°, par contre la distribution Na-O-Si

donne un angle moyen d'environ 93° avec une largeur à mi hauteur très dispersée de l'ordre de 19° .

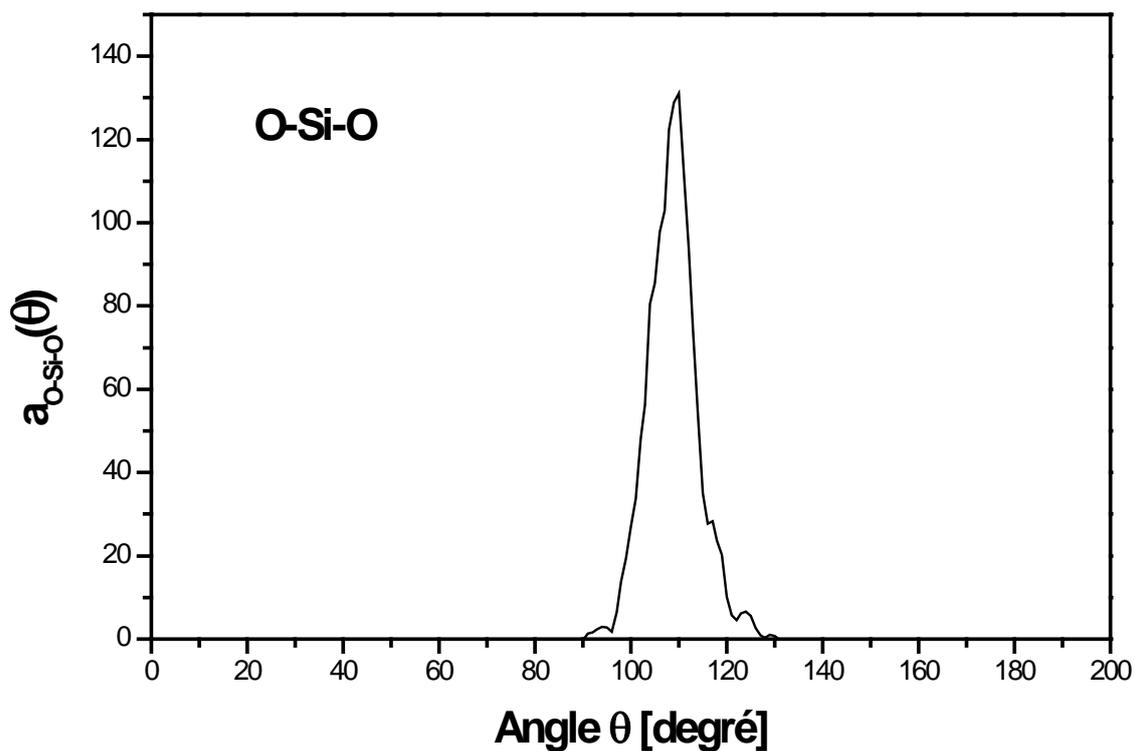


Figure III-16: Fonction de distribution angulaire pour l'angle O-Si-O.

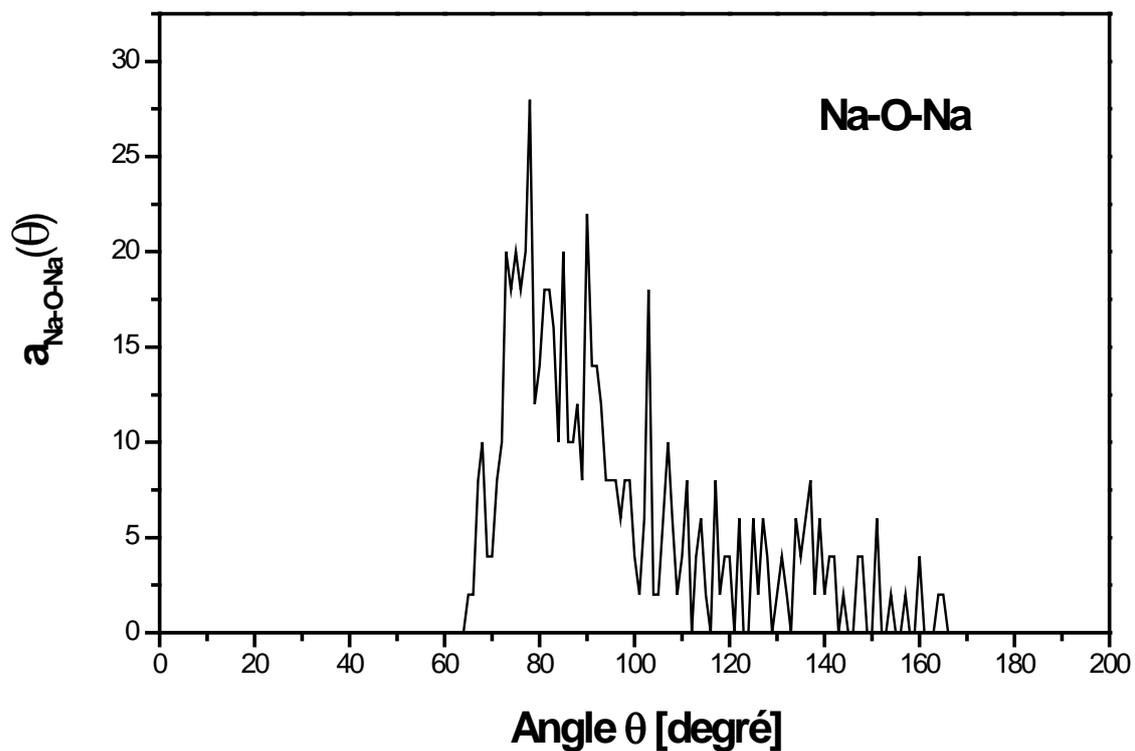


Figure III-17: Fonction de distribution angulaire pour l'angle Na-O-Na.

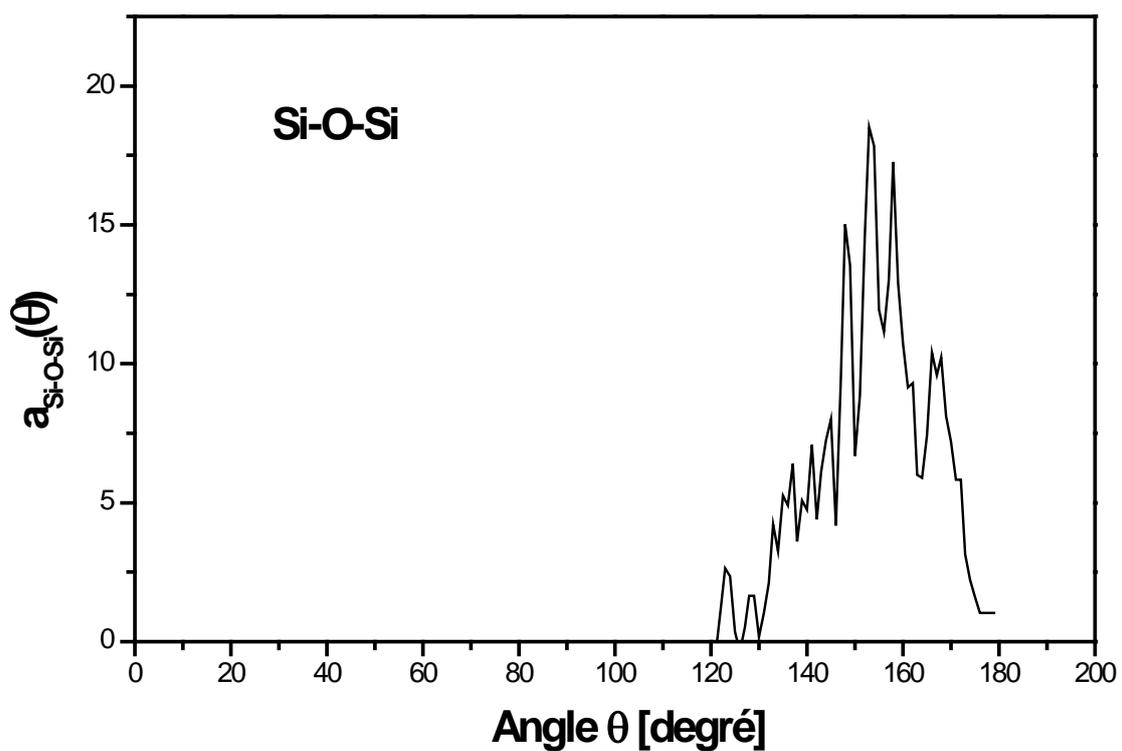


Figure III-18: Fonction de distribution angulaire pour l'angle Si-O-Si.

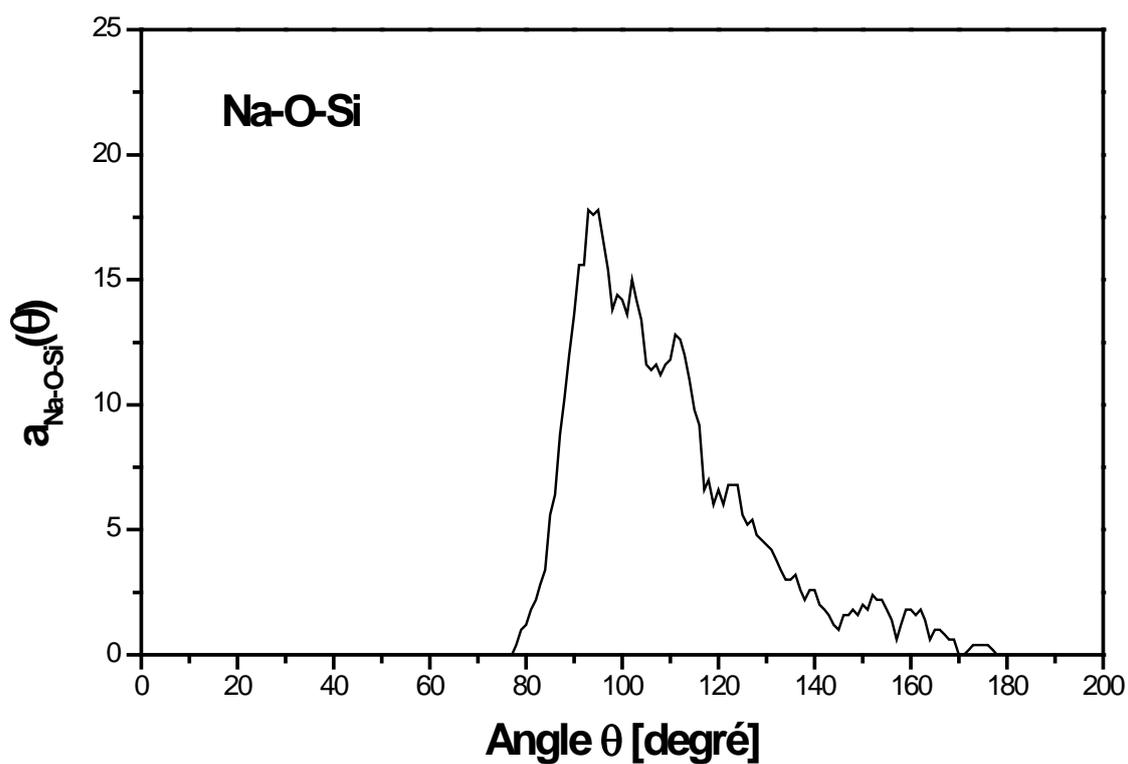


Figure III-19: Fonction de distribution angulaire pour l'angle Na-O-Si.

Angle i-j-k	source	Valeur de l'angle (degré)
O-Si-O	(a)	110°
	(d)	110°
O-Na-O	(a)	92°
	(d)	100°
Si-O-Si	(a)	153
	(d)	154,7°
Na-O-Na	(a)	78°
	(d)	-
Na-O-Si	(a)	93°
	(d)	-

Tableau III.7: Paramètres décrivant la structure du verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ obtenus à partir des fonctions de distribution angulaire. (a): notre étude, (d): simulation de Bernard [7].

III-6-2. Connectivité du réseau sodosilicaté

On sait que l'addition des ions d'alcali dans les verres de silicate provoque la rupture des liaisons Si-O-Si et crée ainsi les oxygènes « non-pontants ».

Ces ions d'oxygène portent une charge négative partielle et sont reliés au réseau de verre à une extrémité seulement. Le réseau résultant aura une connectivité réduite et une plus grande flexibilité de la structure.

De ce fait il est indispensable de procéder à une vérification du degré de connectivité du réseau en calculant la proportion des espèces Q_n présentes dans le verre.

III-6-2.1. Statistiques des espèces Q_n

La configuration autour des atomes de silicium est exprimée à l'aide de la proportion d'espèces Q_n qui se trouvent dans le verre. L'indice n indique le nombre d'atomes d'oxygène pontants lié à un cation (Si ou Na), il peut prendre les valeurs 0, 1, 2, 3 ou 4. A titre d'exemple les espèces Q_3 (n=3) sont les cations liés à 3 oxygènes pontants et par conséquent le 4^{ème} atome d'oxygène est automatiquement non-pontant.

Les résultats obtenus dans notre calcul sont reportés dans le tableau (III.8) et représentés sur l'histogramme de la figure III-20.

Verre	Q_0	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1.5%	4.4%	19.1%	51.5%	23.5%
SiO_2	0	0	0	0	100%

Tableau III.8: Comparaison du pourcentage des espèces Q_n pour la silice pure et le verre sodosilicaté.

D'après ces résultats on constate que les espèces Q_4 composées d'un Si entouré de 4 oxygènes non-pontant ne forme environ que le $\frac{1}{4}$ du verre.

Par contre l'espèce Q_3 et qui correspond à l'existence d'un oxygène non-pontant est majoritaire plus que la moitié, ce résultat est attendu et il concorde avec la caractéristique du verre sodosilicaté ou chaque atome de Na brise une liaison Si-O et crée ainsi un oxygène non-pontant.

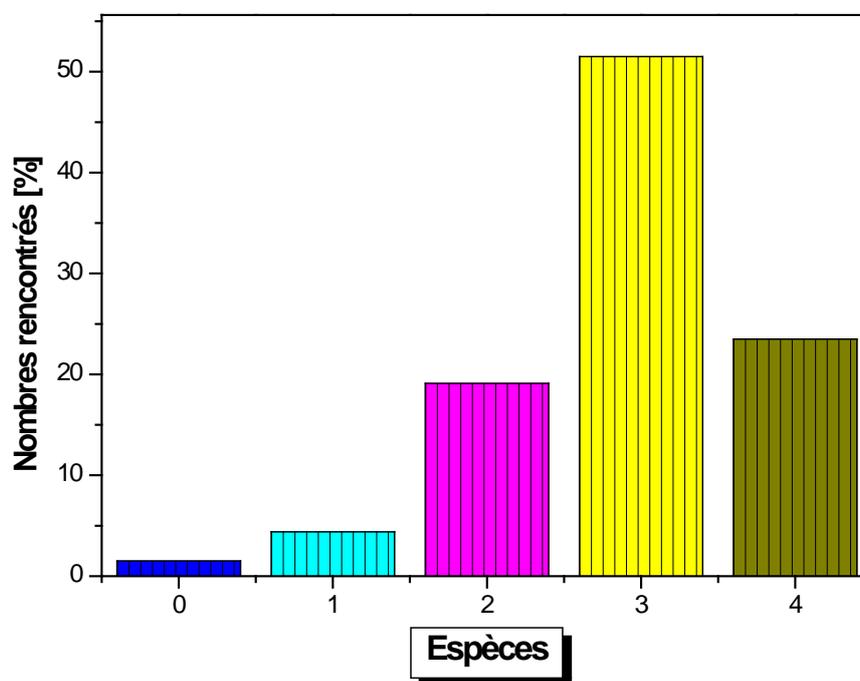


Figure III-20: Statistiques d'espèces pour le verre sodosilicaté simulé.

III-6-2.2. Statistiques de coordination

Pour déterminer plus précisément la nature des sites présents dans le verre nous avons calculé le nombre de cas rencontrés de coordination pour chaque atome comme l'indique les figures (III-21, III-22 et III-23).

On trouve pour le Na une coordination allant de 1 à 6, soit 6 types de sites. On note cependant la présence de deux sites majoritaires : les atomes de Na s'entourent

préférentiellement de 4 voisins d'oxygène, ensuite vient le site à trois oxygènes. On note que les deux autres sites à cinq et deux oxygènes ne sont pas négligeables.

En ce qui concerne le silicium, on constate que la coordination 4 représente la majorité absolue avec un taux de 87.5%, sachant que ce calcul a été fait uniquement sur les oxygènes de la première sphère de coordination avec un rayon de site à 2 Å.

Pour l'oxygène les coordinations 2, 3, 4 sont les plus importantes avec le pourcentage de 32.8%, 36.4%, 21.6%.

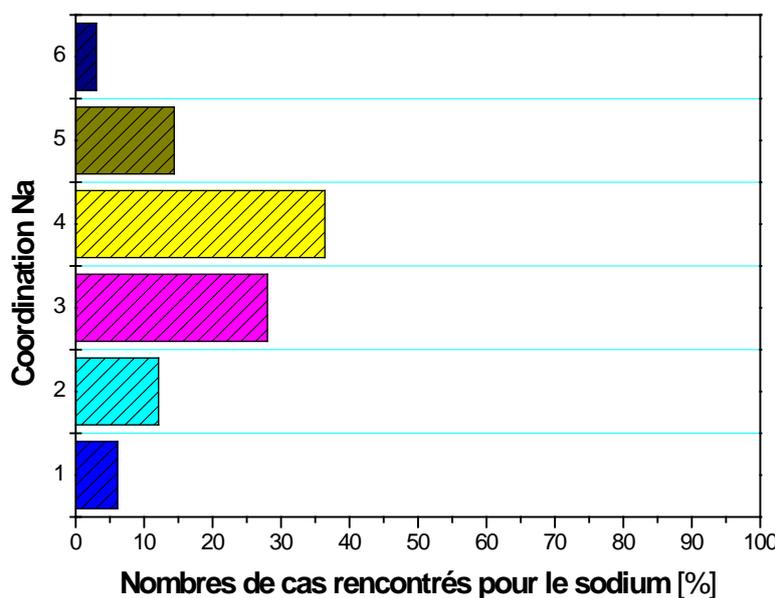


Figure III-19: Statistiques des coordinations pour le sodium dans le verre sodosilicaté simulé.

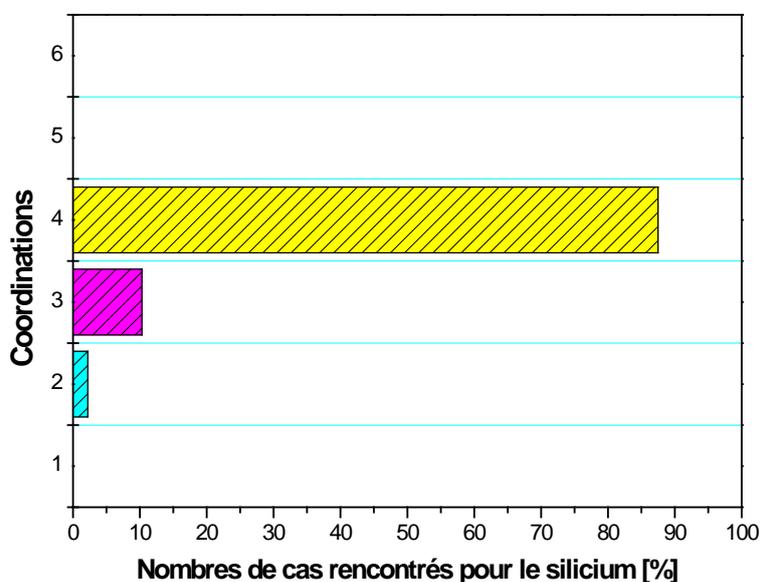


Figure III-20: Statistiques des coordinations pour le silicium dans le verre sodosilicaté simulé.

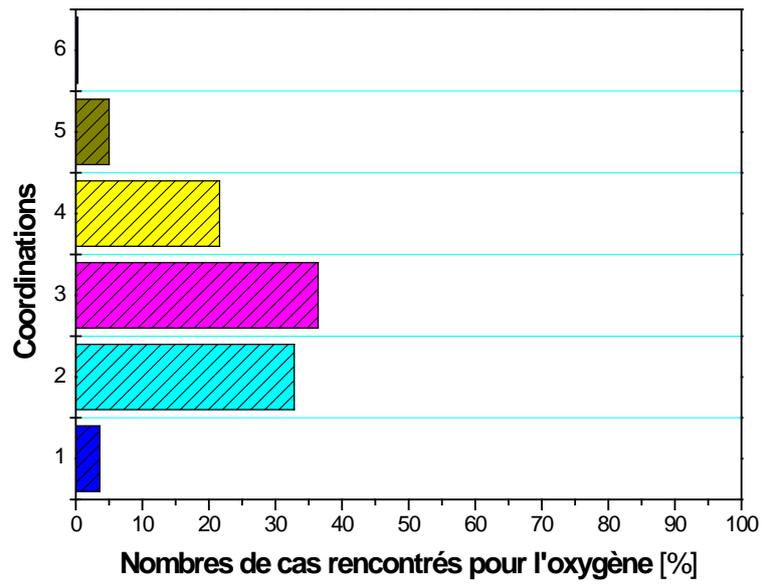


Figure III-21: Statistiques des coordinations pour l'oxygène dans le verre sodosilicaté simulé.

Références

- [1] G. Cormier, *Molecular Dynamics Simulation and Crystal-Field Theory: Predicting the Optical Spectra and Structure of Rare-Earth Doped Inorganic Glasses* (1993), Ph.D., Concordia University, Montréal, Canada.
- [2] G. Cormier, J.A. Capobianco and A. Monteil, *J. Non-Cryst. Solids* 152 (1993), 225.
- [3] B.P. Feuston and S.H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**(9) (1988), 5818.
- [4] H.Melman and S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991), 107.
- [5] P. Vashista, R.K. Kalia, J.P. Rino and I. Ebbsjo, *Phys. Rev B* **41**(17) (1990), 12197.
- [6] J.M. Delaye and D.Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* **195** (1996), 239.
- [7] BERNARD Christophe. *Etude par dynamique moléculaire de la structure des propriétés spectroscopique de verres silicatés dopés par des ions de terres rares*. Thèse de Doctorat (soutenue le 14/12/2000) à l'université d'Angers France.
- [8] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 4570.
- [9] A.C. Wright, A.G. Clare, A. Bachra, R.N. Sinclair, A.C.Hannon and B. Vessal, *Trans.Am. Cryst. Assoc.* 27 (1991), 239.
- [10] W. Smith, G.N. Greaves and M.J. Gillan, *J. Chem. Phys.* 103(8) (1995), 3091.
- [11] A.Monteil, A.Bouajaj, G. Cormier and J.A. Capobianco *J.Phys. Condens. Matter* 6 (1994), 9881.
- [12] J.S. Jen and M.R. Kainowski, *J. Non-Cryst. Solids* 38 & 39 (1979), 21.

Introduction

Chapitre I

Généralités sur les verres

Chapitre II

La dynamique moléculaire

Chapitre III

*Application de la dynamique
moléculaire à l'étude du verre*



Conclusion

Conclusion générale

Deux objectifs principaux ont été fixés lors de la proposition de ce travail.

Le premier consistait à l'installation du code DL-POLY qui est l'implémentation de la méthode de la dynamique moléculaire et sa mise en marche avec des tests de reproductibilité des études antérieures.

Le second était d'appliquer cette technique à l'étude des propriétés structurales du verre sodosilicatés $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Le premier objectif a été atteint avec satisfaction au cours de la première année. Juste après j'ai entamé l'étude du verre. Deux données importantes méritent d'être citées :

- i) l'utilisation du potentiel à trois corps (potentiel de Garofalini) qui tient compte du caractère directionnel de la liaison iono-covalente.
- ii) Les valeurs des paramètres utilisés pour décrire les interactions entre les différents atomes du verre, sont tirées des travaux expérimentaux.

De la simulation nous avons calculé les fonctions de distributions radiales, cumulées et angulaires.

A partir des fonctions de distribution radiales nous avons trouvé que le maximum du pic de la paire Si-O est situé à 1.62 Å avec une largeur à mi-hauteur vaut 0.11 Å tandis que celui de la paire Na-O son maximum se trouve à 2.44 Å et sa largeur à mi-hauteur vaut 0.56 Å.

A partir de la fonction de distribution cumulée nous avons déduit que le nombre de coordination Si-O vaut 4. Ceci signifie que l'atome de Si est entouré exactement de quatre (04) oxygènes.

La finesse des pics de la fonction de distribution radiale des paires Si-Si, Si-O, et O-O est une autre indication de la bonne organisation des unités SiO_4 .

Le verre est composé de tétraèdres SiO_4 reliés par un sommet. Les atomes de sodium viennent briser des liaisons Si-O et créent ainsi des oxygènes non pontants, ce qui confirme le rôle de modificateur de réseaux joué par le sodium dans la matrice silicatée.

Malgré la difficulté à définir une première sphère de coordination pour le sodium, nos résultats concernant la coordination Na-O et les angles O-Na-O vont dans le sens d'un environnement quasi octaédrique.

Un autre résultat intéressant mérite d'être cité, il concerne la détermination de l'origine du second pic sur la courbe de la fonction de distribution radiale de la paire O-O et de l'épaule sur la courbe de la paire Si-O. Avec nos tests nous avons prouvé qu'ils sont dus

aux oxygènes non-pontants et par conséquent nos résultats sont en accord avec l'hypothèse de Smith.

Avec ce premier lot de résultats nous pouvons dire que nous avons contribué à la caractérisation de ce verre.

Le second lot de résultats obtenus des statistiques du degré de connectivité du réseau indique clairement que les espèces Q_3 sont majoritaires dans le cas de notre verre (51.5%). Ce résultat est attendu et il concorde parfaitement avec la caractéristique du verre sodosilicaté ou chaque atome de Na brise une liaison Si-O et crée ainsi un oxygène non-pontant.

Le bon accord entre nos résultats et les données expérimentales permettent de valider à la fois les environnements locaux obtenus par simulation et le modèle utilisé pour effectuer le calcul du champ cristallin.

Comme perspectives nous comptons poursuivre ce travail en étudiant l'influence de la pression sur la structure du verre, car il semble que cet effet est significatif sur les structures ou il est nettement visible sur les fonctions de distribution impliquant le sodium. En plus de ce travail complémentaire, nous comptons étudier le verre borosilicaté, qui est un formateur de réseau et à notre connaissance son exploration n'a pas été encore faite.