

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار
عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire

Année 2009

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Etude de l'effet du calcium dans les matrices silicatées dopées
en erbium par la dynamique moléculaire

Option

Physique des Rayonnements

Par : Fatma Zohra GASMI

Directeur de Mémoire : Mr Sebti GHEMID Maître de Conférences Université Annaba

Devant le jury

Président: Mr Abdessatar EL-AKRMI Professeur Université d'annaba

Examineurs: Mr Hafid BELKHIR Professeur Université d'annaba

Mr Hocine MERADJI Maître de Conférences Université d'annaba

Remerciements....

Je tiens à remercier tout particulièrement mon encadreur **Mr Sebti GHEMID** qui m'a encadré durant mon projet de mémoire, pour ses conseils techniques, son encadrement avisé et sa disponibilité. Je le remercie également de m'avoir accueilli au sein de son équipe dans une ambiance très dynamique et conviviale, ainsi que tous les membres du laboratoire de rayonnement, sans oublier tout le corps administratif de l'institut de physique.

Je remercie très sincèrement Monsieur Abdessatar **EL-AKRMI** Professeur à l'université d'annaba, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de mon mémoire.

J'adresse mes remerciements aux autres membres du jury pour avoir lu et jugé mon manuscrit : Mr Hafid **BELKHIR**, Professeur à l'université d'annaba, et Mr Hocine **MERADJI** Maître de Conférences Université d'annaba

Dédicace

*Je ne peux m'empêcher de penser à toutes les
personnes qui ont participé de près ou de loin
dans ce travail ;*

Je dédie ce modeste travail

A ma Grand-mère

*A mes parents, que Dieu les gardent pour moi,
pour leur patience et imploration,*

A mes chères sœurs,

A toute ma famille,

A tous mes amis et collègues.

Résumé

Les verres à base de silice dopée par des ions des terres rares jouent un rôle important dans le développement d'éléments optiques actifs comme amplificateurs et lasers de petite taille, mais d'une grande efficacité. Afin d'améliorer le rendement optique, nous avons étudié par dynamique moléculaire l'effet du calcium sur la silice vitreuse dopée en erbium.

Nous avons commencé par analyser la structure de la silice vitreuse qui est constituée d'unité SiO_4 . La structure d'anneau favorisée par la large distribution de l'angle Si-O-Si est abordée ; nous avons montré que les anneaux majoritaires sont de types 6 et 7.

Dans l'étude de l'environnement de l'erbium dans la silice vitreuse, on trouve pour celui-ci une coordination allant de 4 à 6, soit trois types de sites. On note cependant la présence de deux sites majoritaires : les ions erbium s'entourent préférentiellement de 5 ou de 6 voisins oxygènes.

Il ressort de cette étude que l'erbium tend à former des agrégats et qu'une grande majorité de ces ions sont impliqués dans ces agrégats. Ces agrégats sont de taille deux, trois et sept. On doit noter que ces agrégats sont néfastes pour l'émission lumineuse.

Quant à l'ajout du calcium, les résultats des simulations faites au cours de cette étude montrent que le caractère dispersif des agrégats d'erbium ne se présente pas. On a remarqué dans les représentations des structures et dans les valeurs des statistiques que le calcium se regroupe et entoure les clusters d'erbium.

Abstract

Glasses based on silica doped with rare earth ions play an important role in the development of active optical components such as amplifiers and lasers which have small size, but very effective. To improve performance, we have studied by molecular dynamics the effect of calcium on the silica glass doped with erbium.

We began by analyzing the structure of silica glass, which consists of SiO_4 unit. The ring structure favored by the wide distribution of the angle Si-O-Si is discussed and we showed that the rings are the majority of types 6 and 7.

In the study of the environment of erbium in silica glass, we find it for coordination between 4 and 6, three types of sites. One should note the presence of two major sites: the erbium ions are surrounded preferentially by 5 or 6 oxygen neighbors.

This study revealed that the erbium tends to form aggregates and that a large majority of these ions are involved in these aggregates. These aggregates are of size two, three and seven. One must note that these aggregates are harmful to the light emission.

As for the addition of calcium, the results of simulations in this study show that the dispersive nature of the aggregates of erbium does not arise. It was noted in the representations of structures and values of the statistics that the calcium surround clusters of erbium.

ملخص

الزجاج على أساس السيليكا و المطعم بالأيونات الأرضية النادرة يلعب دورا هاما في تطوير المكونات النشطة البصرية مثل مكبرات الصوت والليزر الصغيرة ، لكن بفعالتي كبيرة. لتحسين الأداء ، قمنا بالدراسة بواسطة الديناميكا الجزيئية تأثير الكالسيوم على زجاج السيليكا المطعم بلأربيوم .

بدأنا من خلال تحليل بنية السيليكا الزجاجي ، الذي يتكون من وحدة SiO_4

بنية الحلقة ينتج عن التوزيع الواسع لزاوية Si-O-Si وتبين أن غالبية الحلقات من نوع 6 و 7.

في دراسة محيط الأربيوم في السيليكا الزجاجي ، نجد أنه من أجل الجوار الاقرب بين 4 و 6 ، تكون ثلاثة أنواع من المواقع. وتجدر الاشارة الى وجود اثنين من أهم المواقع : أيونات الأربيوم محاصرون تفضيلي من قبل 5 أو 6 من الأوكسجين الهجور لها.

هذا وكشفت الدراسة عن أن الأربيوم يميل الى تشكيل مجاميع وأن أغلبية كبيرة من هذه الأيونات تشارك في هذه المجاميع. هذه المجاميع من حجم إثنان ، ثلاثة وسبعة ويجب ملاحظة أن هذه المجاميع ضارة لضوء الانتاج.

عند اضافة الكالسيوم ، فإن نتائج عمليات المحاكاة في هذه الدراسة تبين أن الطابع التشنجي الذي تتسم به المجاميع للأربيوم غير معرفة. ولوحظ في تمثيل الهني والقيم الإحصاءات أن الكالسيوم يتجمع حول تكتلات الأربيوم.

Table des matières

Introduction.....	3
Chapitre I : généralité.....	5
I-1- Qu'est ce qu'un verre.....	5
I-1-1 Définition du verre.....	5
I-1-2 Les Différent types de verre.....	9
I-2- Méthode d'élaboration	10
I-2-1- Fusion-trempe.....	10
I-2-1-1-La trempe.....	10
I-2-1-2-La Fusion.....	12
I-2-2- Technique sol-gel.....	12
I-2-2-1- Le procédé Sol-Gel.....	12
I-2-2-2- Principe de la méthode.....	12
I-2-3- Pulvérisation radio-frequence.....	14
I-3- Techniques d'investigation expérimentales des verres.....	15
I-3-1- La spectroscopie EXAFS	15
I-3-1-1- Introduction.....	15
I-3-1-2-Technique de l'EXAFS.....	15
I-3-1-3-Théorie de l'EXAFS.....	17
I-3-2- La spectroscopie de luminescence.....	19
I-3-3- La spectroscopie FLN (fluorescence liné narrowing).....	20
Chapitre II : Dynamique moléculaire	
II-1 Introduction.....	22
II-2- Principes.....	22
II-2-1- Algorithme d'intégration des équations de mouvement.....	22
II-2-2- Forces et potentiels.....	25
II-2-3- Conditions aux limites périodiques et configuration initiale.....	27
II-2-4- Température, pression et énergie.....	28
II-3- Outils d'analyse.....	34
II-3-1- Fonctions de distribution radiale et cumulée.....	34

II-3-2- Fonction de distribution angulaire.....	36
II-3-3- Logiciel de dynamiques moléculaires et moyennes de calculs.....	37
Chapitre III : Etude du verre SiO₂	38
III-1-Mise en place de la simulation.....	38
III-1-1-Paramètres d'interaction.....	38
III-1-2- Elaboration du verre simulé.....	39
III-2- Structure du verre SiO₂	39
III-2-1-Statistique d'anneaux.....	44
III-3- Conclusion.....	45
Chapitre IV : Etude du verre SiO₂ dopé par l'erbium.....	46
IV-1- Mise en place de la simulation.....	46
IV-2- Structure locale de l'erbium.....	47
IV-3 : Agrégation des ions terre rare.....	50
IV-4 – Conclusion.....	52
Chapitre V : Etude de la silice codope par le calcium et l'erbium.....	53
V-1 Introduction.....	53
V-2- La simulation numérique.....	53
V-2-1 Agrandissement de volume de la boîte de simulation.....	55
V-2-2 Simulation numérique.....	56
V-3- Conclusion.....	57
Conclusion générale.....	59
Bibliographie.....	61

Liste des figures

Titre	Page
Figure I-1: Représentation schématique bidimensionnelle d'un réseau cristallin (a) et d'un réseau vitreux (b).	8
Figure I.2 : une installation type d'une expérience EXAFS utilisant une source synchrotron (ici, le faisceau entre par la gauche)	15
Figure I.2: Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts. Les chiffres sont donnés à titre d'exemple.	18
Figure II.1 : potentiel à trois corps pour différents rayons de coupure	27
Figure II.2 : représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions	28
Figure II.3 A gauche : plan imaginaire perpendiculaire à l'axe x au travers duquel le flux d'impulsion est évalué. A droite : les atomes intervenant dans le calcul de la pression $N(v_x)dv_x$ doivent être contenus dans un cylindre de hauteur $v_x dt$.	30
Figure II.4 : numérotation des atomes pour le calcul de la pression p_f	32
Figure II.5 : schéma de principe utilisé pour le calcul de fonction de distribution radiale.	34
Figure II.6 : Exemple de fonctions de distribution radiale (en noir) et cumulée (en rouge) pour la paire Si-O.	35
Figure II.7 : fonction de distribution angulaire pour l'angle O-Si-O dans le cas d'un verre silicaté	37
Figure III.1 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-Si	41
Figure III.2 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-O	41
Figure III.3 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire O-O	42
Figure III.4 : Fonction de distribution angulaire pour la liaison O-Si-O	43
Figure III.5 : Fonction de distribution angulaire pour la liaison Si-O-Si	43
Figure III.6 : statistiques des anneaux en fonction de la taille	44

Figure III.7 : Les différentes tailles d'anneaux existent dans notre matrice vitreuse. Les oxygènes en rouge et les silices en bleu.	45
Figure IV.1 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Er-O	47
Figure IV.2 : coordination de la paire Er – O en pourcentage	48
Figure IV.3 : fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – Si	49
Figure IV.4	50
Figure IV.5 : fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – Er	50
Figure IV.6 : répartition statistique des agrégats en fonction de la taille	51
Figure IV.7 : agrégats de taille 2, 3 et 7 (Er en jaune, O en rouge)	52
Figure IV.8 : représentation des atomes Er dans SiO ₂	52
Figure V.1 : image de l'arrangement atomique des Er et Ca dans la boîte simulée (noir: Er, gris : Ca)	55
Figure V.2 : représentation graphique de l'arrangement des atomes de Ca et de Er	57

Liste des Tableaux

Titre	page
Tableau I-1 - Comparaison de l'indice de réfraction et de la densité de la silice vitreuse fournie par différentes méthodes [16].	6
Tableau III- 1 - Paramètres du potentiel à deux corps pour le verre SiO ₂	38
Tableau III- 2 - Paramètres pour le terme à trois corps dans le verre Na ₂ O ₂ SiO ₂	38
Tableau III-3 - Paramètres décrivant la structure du verre SiO ₂ , obtenus à partir des fonctions de distribution radiale. Les nombres entre parenthèses après la coordination moyenne indique la distance à laquelle a été déterminée cette fonction. (a): notre étude, (b) : simulation de Soules [47], (c) : expérience de Wright [48]	40
Tableau III-4- Coordination Si-O pour le verre SiO ₂ .	40
Tableau IV-1- Composition du verre simulé et paramètres de simulation.	46
Tableau IV-2- Paramètre du potentiel pour le verre SiO ₂ : Er	47
Tableau V- 1- paramètres des potentiels à deux et à trois corps	55
Tableau V- 2- statistique de coordinations des ions d'erbium et de calcium	56
Tableaux V-3- statistique de coordination des ions de calcium et d'erbium	58

Introduction

Les verres silicatés dopés avec des terres rares ont un intérêt particulier dans les applications optiques. Dans de tels matériaux, des concentrations élevées de dopants sont souvent nécessaires pour avoir un bon rendement. Des concentrations assez élevées des dopants ne peuvent pas être obtenues par la méthode conventionnelle d'élaboration des verres basée sur la fusion – trempe. La méthode sol – gel offre une autre alternative qui permet d'obtenir des concentrations en terres rares supérieures à 10%.

L'existence de la terre rare dans le verre favorise la formation des clusters qui sont néfastes pour l'émission optique. Cette limitation d'émission est attribuée à la conjonction des clusters de la terre rare à travers la liaison RE – O – RE ou RE est l'atome de la terre rare et O est l'atome d'oxygène avec un transfert d'énergie entre ces clusters.

Parmi les solutions proposées pour empêcher l'apparition des clusters, il y en a une qui consiste à codoper le verre avec des cations choisis [1, 2]. Il a été montré que le cation Al^{3+} est particulièrement efficace. Cependant l'aluminium est connu pour sa capacité de retenir les molécules d'eau et les groupes hydroxyles [OH] [3].

Dans l'élaboration des matériaux optiques par la techniques sol – gel, se débarrasser des résidus OH est un vrai défi.

OH⁻ ont une bande d'absorption importante dans la région infra – rouge et leur présence au voisinage des ions de la terre rare cause une extinction des radiations.

Cependant, le codopage pour séparer les clusters de la terre rare résulte d'un mécanisme qui reste encore inexplicé.

Une étude récente par dynamique moléculaire [4] à montré que l'aluminium ne disperse pas efficacement les clusters d'erbium.

Le calcium, quant aux propriétés optiques, a des caractéristiques similaires que l'aluminium et on espère qu'il disperse les clusters et d'arriver d'en expliquer le mécanisme.

Ce travail est une tentative de bien comprendre l'effet du calcium sur la silice vitreuse dopée en erbium par la méthode de la dynamique moléculaire.

La technique de dynamique moléculaire a déjà fait la preuve de son efficacité dans la modélisation et l'analyse structurale des matériaux désordonnés tels que les verres ou les liquides. Elle a permis de comprendre et d'expliquer, d'un point de vue microscopique, un grand nombre de propriétés macroscopiques observées expérimentalement.

Concernant la simulation de la structure de verres dopés par des ions terre rare, les premiers résultats ont été obtenus par Brawer et Weber [5-10] dans les années 80. Ils ont publié une série d'articles sur des verres BeF_2 et $\text{M} : \text{BeF}_2$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Ca}^{2+}$) dopés par des ions Er^{3+} .

Par la suite, Coapobianco et al [11-15] ont effectué des simulations en utilisant les ions Eu^{3+} et Yb^{3+} dans la silice, des silicates et des verres contenant du plomb.

La dynamique moléculaire a aussi été utilisée pour déterminer la structure locale de Eu^{3+} dans un verre $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ [11,14].

Fort des progrès réalisés ; nous avons appliqué cette technique à l'étude de verres présentant un intérêt dans le domaine des télécommunications.

Dans le premier chapitre, on a présenté les techniques expérimentales de fabrication et d'analyse spectroscopique de la structure des verres.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la dynamique moléculaire qui est une méthode de simulation adoptée pour étudier les différents échantillons en précisant les moyens offerts par cette technique pour confronter ses résultats avec ceux trouvés dans l'expérience.

Le troisième chapitre est une étude structurale du verre SiO_2 en faisant apparaître la structure d'anneau spécifique dans les verres.

Dans le quatrième chapitre seront les résultats de l'étude du verre de la silice dopé en erbium et particulièrement une étude de l'environnement local de l'erbium et la formation des clusters qui en découle.

Le cinquième chapitre est consacré à l'effet du calcium sur le verre SiO_2 dopé en erbium.

En conclusion, on fera un bilan des résultats obtenus et on présente les perspectives de nos études.

Introduction :

Le verre est un des matériaux synthétiques les plus anciens utilisés par l'homme. La connaissance sur le travail et l'utilisation du verre ont été acquises pendant plusieurs siècles.

L'étude scientifique des verres a commencé au début du 19^{ème} siècle et se développe rapidement à l'heure actuelle, soit en ce qui concerne la synthèse de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques soit pour l'application de nouvelles techniques aptes à améliorer notre compréhension de la structure du verre.

I-1 Qu'est ce-qu'un verre:**I-1-1 Définition du verre:**

Pour définir un verre on a le choix entre :

1- Une définition opérationnelle:

« Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ».

Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

2- Une définition structurale:

« Le verre est un solide non cristallin »

Suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes. La définition englobe tous les produits des opérations décrites précédemment.

Il nous semble que ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pas nécessairement un verre- exemple un gel (mais qui peut parfois conduire à un verre par un traitement approprié).

Il est vrai que dans un certain nombre de cas l'application de ces divers procédés conduit à un matériau apparemment identique. C'est notamment le cas de la silice vitreuse qui a été préparée par des moyens différents (Tableau I.1); le produit final ne pouvant être distingué par les méthodes de caractérisation actuelles.

Il n'y a certes aucune raison de ne pas considérer comme des verres des matériaux en tout point semblables à ceux obtenus par trempe de liquide mais résultant d'autres procédés de préparation.

Méthode de préparation	n_D	D (g cm ⁻³)
Fusion	1.458	2.203
Amorphisation par onde de choc	1.46	2.22
Bombardement neutronique (1.8 à 3×10^{20} n/cm)	1.458	2.205
Dépôt à partir de solutions organiques	1.40-1.45	-
Pulvérisation réactive	1.455	2.2
Décomposition thermique	1.430	-
Hydrolyse en phase vapeur	1.458	2.202

Tableau 1.1 : Comparaison de l'indice de réfraction et de la densité de la silice vitreuse fournie par différentes méthodes [16].

La définition opérationnelle est d'ailleurs de peu de secours lorsqu'on est en présence d'un échantillon dont on ignore la provenance ou le mode de préparation.

De plus. Certains matériaux non cristallins ne peuvent être produits par trempe même énergétique de liquides et nécessitent obligatoirement des méthodes spéciales.

En revanche, il est parfois difficile de différencier une structure non cristalline d'une structure microcristalline mais à grains extrêmement fins.

Il existe des matériaux solides à cristallinité partielle, cas fréquent pour les polymères. De même, il peut y avoir différents types de désordre structural.

La solution de ce dilemme est possible si l'on adopte la définition structurale tout en restreignant sa portée par adjonction d'une condition sur la stabilité interne du matériau.

Les solides non cristallins obtenus par les voies indiquées précédemment contiennent tous un excédent d'énergie incorporé soit par trempe, soit par action d'un potentiel chimique, de radiation ou mécanique.

Les phases solides non cristallines ayant un contenu énergétique supérieur à celui des phases cristallines parentes correspondent donc à des états métastables ou même à des états hors équilibre de la matière. Le retour à une situation stable par cristallisation, peut cependant être plus ou moins brutal selon les cas. Le « guérissement » des solides amorphisés par rayonnement s'accompagne d'une élévation notable de température (effet Wigner). Le chauffage des dépôts amorphes conduit généralement à leur

crystallisation rapide ou à leur décomposition avant que le point de fusion ne soit atteint. Au contraire, ce qui caractérise les verres « classiques » c'est non seulement l'absence de cristallinité mais surtout leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température.

Au cours de ce passage on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la transition vitreuse, dont la signification sera étudiée en détail au chapitre suivant.

Ce ramollissement progressif lorsqu'on élève la température est d'ailleurs d'une extrême importance dans les applications techniques et constitue une des propriétés fondamentales du matériau verre pris dans son acception habituelle.

Dans ces conditions on peut adopter la définition suivante d'un verre ;

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ».

L'état physique correspondant est appelé état vitreux.

Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental qui permet d'écarter les matériaux non-cristallins n'ayant pas un caractère de stabilité interne suffisant.

C'est ainsi par exemple que certaines couches minces (Si, Ge) qui cristallisent régulièrement par élévation de température ou des précipités non cristallins instables, ne doivent pas être considérés comme des verres, il conviendrait de leur réserver le nom d'amorphes.

L'exposé qui suit sera surtout orienté vers l'étude des verres, et plus spécialement des verres inorganiques. Toutefois, des cas à la limite des verres et des « amorphes » seront aussi abordés selon leur importance théorique et pratique. En effet, bien des méthodes d'investigation sont également applicables aux « amorphes », ainsi d'ailleurs qu'aux liquides qui constituent le prolongement naturel des verres aux températures plus élevées. Il faut d'ailleurs reconnaître que la frontière entre ces deux classes de solides non cristallins peut parfois être floue.

Qu'est un verre :

Le verre est un matériau existant à l'état naturel, cependant il est rare car il est le fruit de conditions de température, de pression et d'éléments très particulières. C'est un matériau solide minéral caractérisé par un état amorphe, c'est à dire non cristallisé. L'originalité du verre provient de l'absence d'un point de fusion fixe. La fusion du verre est progressive : elle traverse une zone de transition. Ce type de fusion est appelée fusion pâteuse.

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de matières premières constitués en majeure partie de roches naturelles (sable, calcaire) et, en quantité moindre, de produits chimiques industriels (carbonate de sodium), pris en proportions définies. Ce mélange hétérogène vitrifiable, appelé en langage verrier "composition", est porté à la fusion dans un four approprié. A part les corps volatils qui s'échappent au cours de cette opération, tous les constituants du mélange initial (y compris les impuretés indésirables) fondent ensemble en formant un liquide homogène appelé *verre fondu* ou *fonte* et qui par refroidissement vitrifie, c'est-à-dire se solidifie sous forme de *verre*. A part les modifications que peuvent apporter certains traitements spécifiques, les propriétés du verre sont essentiellement fixées dès le départ par les proportions des constituants dans la " *composition* " ; elles déterminent la qualité du verre et conditionnent les processus d'élaboration et de mise en forme. Le processus d'élaboration du verre fondu dépend en grande partie du type de verre à fabriquer. Il existe deux grands types de verre : le verre plat et le verre creux. Le verre creux, destiné à être formé, englobe tous les verres d'emballage.

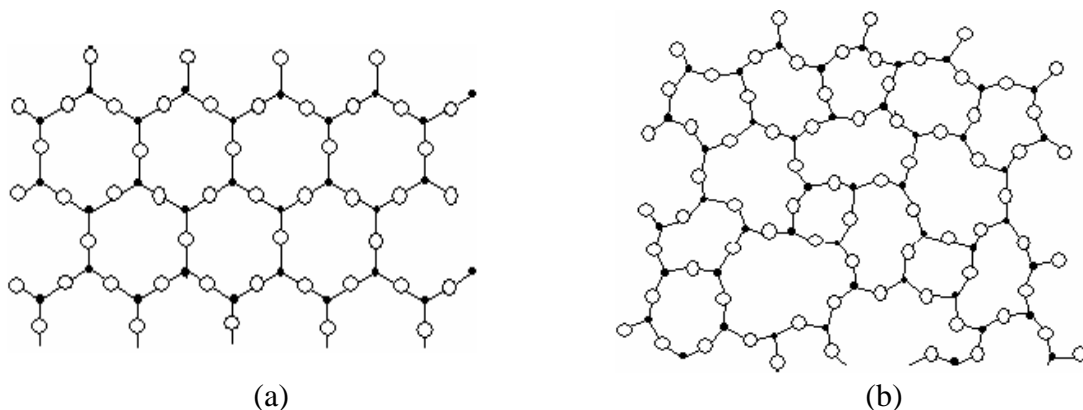


Figure I-1 : Représentation schématique bidimensionnelle d'un réseau cristallin (a) et d'un réseau vitreux (b).

I.2 Les Différent types de verre:

Le verre existe également à l'état naturel. Le plus abondant est l'*obsidienne*, un matériau brillant, sombre, très dur, qui s'est formé dans les roches volcaniques et que l'homme a appris à transformer pour préparer des objets (lames, pointes de flèches, etc.) il y a plus d'un million d'années. Les *tectites* sont de petites pierres vitreuses qui sont formées de l'impact de météorites avec la surface terrestre. Il suffit d'un éclair impromptu sur une plage pour transformer la silice en fils, blocs de verre, les *fulgurites*. Parmi les matériaux artificiels, le verre est l'un des plus utilisés et sans aucun doute le plus adaptable. Possédant des propriétés si particulières (facile à modeler, transparent, durable, économique), que pour de nombreuses applications il sera difficilement remplacé par d'autres matériaux. Il existe plusieurs types de verre que l'on peut classer de façon différentes en fonction de:

- la technique de transformation (soufflage, pressage, moulage...);
- l'utilisation (secteur pharmaceutique, alimentaire, construction, optique...);
- l'aspect (coloré, incolore, transparent, opaque,...);
- propriétés particulières (neutre, biocompatible, athermique...);
- la résistance chimique (inerte, durable, peu durable, soluble...);
- la composition chimique (quartz, silico-sodique-calcique, borosilicate, au plomb...).

Le verre peut être utilisé seul ou associé à d'autres matériaux (émaux pour métaux, vitrines céramiques...).

Description de la composition des principales classes.

I-2 Méthode d'élaboration:**I-2-1 Fusion-trempe:****I-2-1-1 La Fusion:**

C'est la première étape de la fonte du verre dans les fours de production. Elle a lieu à haute température, par exemple pour la silice vitreuse ; c'est entre 800 et 1400°C. Il se produit des dégagements gazeux. On obtient du verre fondu.

I-2-1-2 La trempe:

Est une manière classique d'obtenir un verre qui consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Il existe deux types de trempe :

- La trempe chimique.
- La trempe thermique

a- La trempe chimique :

Elle consiste à immerger le verre à tremper dans un bain de sel fondu. La composition du bain de sel va dépendre de la composition du verre. L'objectif est de faire migrer sur la surface du verre des cations (ions positifs) plus gros que ceux présents dans le verre. Cette migration s'obtient par une élévation de température du bain de sels (supérieure à 400 degrés Celsius), qui provoque une agitation des ions et des échanges en surface.

Lors du refroidissement, l'agitation va s'arrêter et les ions plus gros vont se trouver prisonniers dans des cavités de dimensions réduites. Ils vont donc occuper plus d'espace et durcir la surface du verre. De plus ils vont, en mettant la surface du verre en compression, augmenter la résistance à la rupture. Par contre en cas de casse, le verre continuera à se briser en morceaux importants. Ce type de trempe est essentiellement utilisé pour les verres de faibles épaisseurs (inférieures ou égales à 4 mm).

b- La trempe thermique :

L'objectif va être comparable, mettre en compression la surface du verre par rapport à l'intérieur. Mais on va utiliser un procédé thermique.

On va chauffer le verre à plus de 600°, pendant une durée qui va dépendre en particulier de son épaisseur. Puis on va le refroidir brusquement (à l'aide d'air sous pression). La surface se refroidissant beaucoup plus rapidement que l'intérieur va se mettre en compression alors que l'intérieur du verre sera en extension.

L'avantage de ce procédé est qu'il permet au verre en cas de casse de se briser en petits morceaux (de l'ordre du centimètre carré) beaucoup moins dangereux pour les personnes. Il est de plus beaucoup moins onéreux que la trempe chimique et permet de traiter des verres beaucoup plus épais (jusqu'à 19 mm).

Les équipements de trempe à plat. Il existe principalement 3 types de fours

- Four de trempe vertical
- Four de trempe horizontal oscillant
- Four de trempe horizontal continu

I-2-2 Technique sol-gel (solution-gélification) :

Bien que découverte des 1845. Cette technique n'a suscité l'intérêt de l'industrie qu'un siècle plus tard, les chercheurs sont en nombre croissant.

S'y sont intéressés à partir des années 1980, le grand attrait de la méthode est la perspective de la synthèse de verres sans avoir à recourir à des températures élevées.

La première étape est la simple hydrolyse d'un ou d'un mélange d'alcoxydes.

I-2-2-1 Le procédé Sol-Gel :

Il ne sera fait ici qu'une présentation schématique du très complexe procédé sol-gel. Une analyse plus précise pourra être trouvée dans des ouvrages spécialisés [17,18] et parfois contradictoires car le procédé sol-gel bien qu'étudié depuis 100 ans n'est pas encore parfaitement élucidé.

I-2-2-2 Principe de la méthode :

Le procédé sol-gel (solution-gélification) est une méthode de synthèse d'oxydes, en solution et à température modérée (<100°C), qui utilise comme précurseurs des sels métalliques ou des composés organométalliques [17]. Par rapport aux autres méthodes

de préparation des oxydes, le procédé sol-gel présente plusieurs intérêts, en plus de celui de ne pas nécessiter l'utilisation de hautes températures, il offre la possibilité d'élaborer de nombreux types d'oxydes ou même des oxydes mixtes et d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté. Il permet en outre une mise en forme variée des matériaux, monolithes, poudres plus ou moins fines, fibres et films. Au cours du processus sol-gel se produisent des réactions de polymérisation constituant peu à peu les liens présents dans l'oxyde final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le **sol** qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'entités moléculaires plus ou moins ramifiées ou de particules plus ou moins denses de tailles comprises entre 1 et 1000nm.
- Le **gel** qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du 20 récipient. La viscosité du sol qui augmentait avec la croissance de la taille des particules diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le **gel** sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions de séchage).
- Le matériau final, vitreux ou cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus haute température.

Deux voies de synthèses sont possibles selon la nature du précurseur (sels métalliques ou composés organométalliques) et le milieu où se produisent les réactions de formation du réseau -M-O-M- (phase aqueuse ou organique) [18]. Ces deux méthodes de synthèse conduisent à des gels et donc à des verres de structure différente.

Dans le cas des **précurseurs sels métalliques**, le sol est constitué de petites particules colloïdales d'hydroxyde en suspension dans l'eau. La stabilisation du sol est assurée par l'addition d'un électrolyte (peptisation), la création de charges électriques identiques à la surface des particules les maintient dispersées. La gélification est provoquée par évaporation du solvant et création d'interactions électrostatiques ou de Van der Waals entre les particules.

Cette méthode a été beaucoup utilisée pour l'élaboration de poudres d'alumine [18] mais également pour la préparation de films. C'est ainsi qu'à partir de chlorure d'aluminium, Kurokawa et al ont préparé des monolithes sous la forme de membranes d'alumine transparentes de très bonne qualité, auxquelles un dopage en colorants organiques donnait des propriétés intéressantes d'émission laser [19,20]. Cependant les

solutions à base de sels métalliques sont mal adaptées à l'élaboration des films par trempage car la tension de surface d'une solution aqueuse est supérieure à celle d'une solution à base d'alcool.

Une deuxième voie de synthèse utilise les réactions d'hydrolyse et de condensation de **précurseurs organométalliques** et plus particulièrement des alcoxydes métalliques en milieu organique pour former les liaisons métal-oxygène de l'oxyde souhaité. C'est la méthode la plus couramment employée en particulier pour les films.

I-2-3 Pulvérisation radio-fréquence :

L'efficacité du dispositif diode continue est limitée dans le cas de matériaux isolants. En effet il se forme très rapidement à la surface de la cible une zone de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Il faut alors envisager de travailler en courant alternatif pour décharger la cathode. Cependant, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 50 kHz, les ions restent suffisamment mobiles pour atteindre les électrodes à chaque moitié de cycle : le substrat et la cible sont alternativement pulvérisés et le transport global de matière est nul.

Cependant, à haute fréquence (HF), trois nouveaux phénomènes apparaissent :

1. le caractère isolant des matériaux placés aux électrodes n'empêche plus le passage du courant,
2. les électrons oscillant dans le champ haute fréquence acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation efficace du plasma,
3. les ions, plus lourds, restent pratiquement immobiles dans le champ HF et ne devraient donc pas provoquer de pulvérisation.

I-3 Techniques d'investigation expérimentales des verres :

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de matières premières constitué en majeure partie de roches naturelles (sable, calcaire) et, en quantité moindre, de produits chimiques industriels (carbonate de sodium), pris en proportions définies. Ce mélange hétérogène vitrifiable, appelé en langage verrier "composition",

I-3-1 La spectroscopie EXAFS :**I-3-1-1 Introduction :**

L'état amorphe est caractérisé par un ordre à courte distance et par une absence d'ordre à plus longue distance. Le but des expériences portant sur des matières amorphes est donc d'étudier cet ordre local. Depuis plusieurs années, les chercheurs ont à leur disposition un outil performant qui permet de sonder l'ordre local autour d'un atome, d'espèce chimique donnée, ceci dans n'importe quel matériau (cristal, substance amorphe, liquides, polymères, petites particules métalliques, etc...). Cette méthode est la spectroscopie EXAFS : Extended Ray Absorption Fine Structure.

I-3-1-2 Technique de l'EXAFS :

Cette méthode consiste en l'amélioration des techniques traditionnelles d'absorption des rayons X. Le changement consiste à utiliser un rayonnement X beaucoup plus énergétique, afin de pouvoir sonder tous les atomes du tableau périodique. En effet, l'énergie des seuils de liaison K, L, etc..., s'accroît avec le numéro atomique, et il en va de même pour l'énergie de liaison des électrons de coeur. Par conséquent, l'énergie du rayonnement X requise doit être de plus en plus grande pour sonder les atomes lorsque l'on avance dans le tableau de Mendeleïev. Une autre raison importante est que le phénomène que l'on veut observer (c'est-à-dire des oscillations après le seuil d'absorption) est faible comparé à l'éjection de l'électron qui se produit juste avant ; il faut donc une source suffisamment énergétique pour pouvoir le visualiser. Pour cela, les chercheurs se sont tournés vers les sources de rayonnement produites par les synchrotrons, qui étaient initialement utilisées pour la seule physique des particules. Le rayonnement synchrotron présente de nombreux avantages :

- on obtient un gain de flux de 1000 à 100 000 par rapport aux sources classiques
- le domaine spectral est continu

- la polarisation du rayonnement est parfaite dans le plan de l'orbite
- la collimation est excellente

Pour produire le rayonnement synchrotron, il faut une installation coûteuse et nécessitant un grand espace (de ce fait, il n'y a en tout qu'une trentaine de sources synchrotron dans le monde) : celui-ci est créé en accélérant un faisceau d'électrons à une vitesse avoisinant celle de la lumière, ceci dans un anneau de vingt mètres de rayon. En général, le faisceau X est divisé en plusieurs parties afin de pouvoir mener plusieurs expériences de front. En ce qui concerne celle de l'EXAFS, on place l'échantillon à analyser dans la trajectoire du faisceau.

On fait varier l'énergie incidente de manière à ce qu'elle soit juste au dessus ou en dessous du seuil d'absorption. L'expérience se déroule en plusieurs étapes. Pour chacune, on mesure la quantité de rayons X avant et après l'échantillon afin que la quantité absorbée par ce dernier puisse être exprimée comme une fonction de l'énergie.

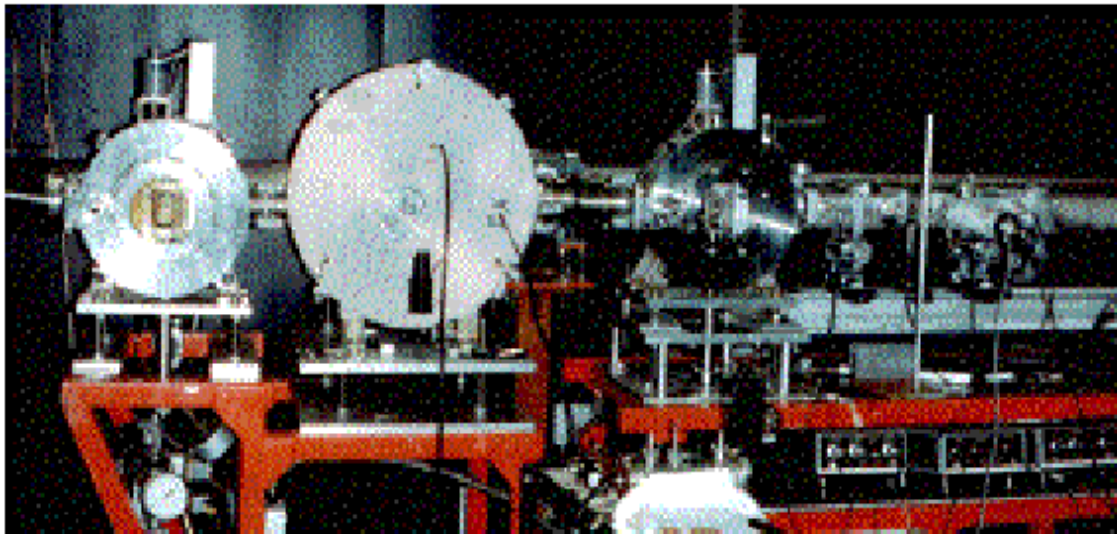


Figure I.2 : une installation type d'une expérience EXAFS utilisant une source synchrotron (ici, le faisceau entre par la gauche)

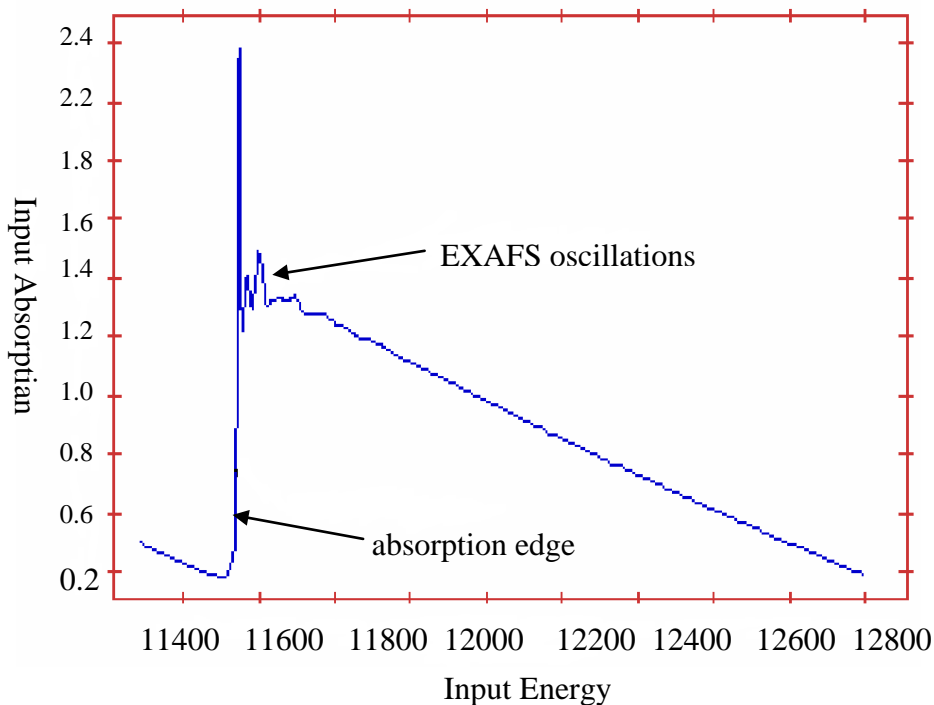
Remarque :

Le matériel optique utilisé dans cette expérience est constitué d'un double cristal parfait de silicium. Celui-ci extrait du faisceau polychromatique incident une bande passant étroite (de l'ordre de 1 eV) afin d'obtenir un faisceau monochromatique. Ensuite, l'échantillon est placé entre deux détecteurs X qui mesurent l'intensité du faisceau

monochromatique avant et après atténuation. Puis on effectue des rotations progressives de l'ensemble optique afin de faire varier l'incidence du rayonnement polychromatique.

I-3-1-3 Théorie de l'EXAFS :

Nous venons de voir le dispositif qu'il faut mettre en jeu pour réaliser une spectroscopie EXAFS. Il nous faut donc maintenant comprendre pourquoi on réalise cette expérience : quels en sont les causes et que s'y passe-t-il ?



Lorsque l'on étudie le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie en rayons X incidents, on observe, juste après le seuil d'absorption de l'élément étudié des oscillations (ceci sur une étendue de 1500eV). Celles-ci sont en réalité dues au fait que l'atome étudié n'est évidemment pas seul : ce sont donc les atomes qui sont localement proches de lui qui sont à l'origine des oscillations. En étudiant leurs fréquences et leurs amplitudes, on pourra alors connaître la structure proche de l'atome absorbant.

Plus précisément, les oscillations obtenues sont le résultat d'interférences du photoélectron émis par l'atome absorbeur avec les autres atomes (ces interférences sont contenues dans l'état final du photoélectron). Celui-ci est en effet une onde, sa superposition avec les ondes partiellement réfléchies par les atomes voisins détermine les modulations d'amplitude de la section efficace d'absorption. L'analyse des

oscillations s'effectue à partir de la mesure de cette section efficace. Elle a pour expression :

$$\sigma(E_c) = \sigma_0(E_c)[1 + \chi(E_c)]$$

$$E_c = \frac{h\omega}{2\pi} - E_0$$

où E_0 est l'origine de cette énergie.

$\sigma_0(E_c)$ est la section efficace d'absorption de l'atome isolé.

$\chi(E_c)$ est le paramètre décrivant les oscillations. Si on considère que l'on travaille dans le cadre de l'approximation de l'onde plane (et si on néglige les processus à plusieurs électrons et les effets de diffraction multiple), ce paramètre s'exprime de la façon suivante :

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \frac{3 \cos^2(\vec{k}, \vec{R}_j)}{R_j^2} \times \exp\left(-2 \frac{R_j}{\Lambda(k)}\right) \times \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \times |f_j(\pi, k)| \times \sin(\Psi_j(R_j, k))$$

$$\text{Ou' : } \Psi_j(R_j, k) = 2kR_j + 2\delta_l(k) + \arg(f_j(\pi, k)) = 2kR_j + \Phi_j(k)$$

$$E_c = \frac{h^2 k^2}{2m}$$

Si E_c est supérieure à 50 eV, l'absorption est clairement un processus à un seul électron. Tant que E_c reste faible (c'est-à-dire inférieure à 800eV), la probabilité d'interférence de l'onde sortante avec les ondes réfléchies par les atomes voisins est forte.

$f_j(\pi, k)$ est l'amplitude complexe de rétrodiffusion.

R_j est la position de l'atome réflecteur j par rapport à l'atome absorbeur

σ_j est la fluctuation moyenne de la position moyenne de l'atome j.

$\Lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron.

δ_l est le déphasage engendré par la traversée du potentiel de l'atome émetteur.

Etudions les informations qui nous sont fournies par l'EXAFS :

- on voit que les distances interatomiques interviennent dans la formule. Or, on peut déterminer avec une excellente précision les déphasages dus à la traversée du potentiel de l'atome émetteur et à celui de l'atome rétrodiffusant. Donc, on peut obtenir avec une certaine précision les distances interatomiques.

- en analysant plus précisément la variation d'amplitude et la phase du signal, on peut identifier chimiquement la nature des voisins. L'identification sera sans ambiguïté dès lors que les numéros atomiques entre l'atome étudié et ses voisins diffèrent de quelques unités.
- si l'on compare les phases entre deux amplitudes de rétrodiffusion, leur différence peut atteindre une valeur de π . Dans ce cas, on peut grâce à l'EXAFS déterminer les nombres de coordination des deux espèces atomiques simultanément présentes dans la première couche des voisins de l'atome étudié.

Remarque : L'analyse de la position du seuil et de sa formation reste délicate. Dans les vingt premiers eV au-dessus du seuil d'absorption, les contributions atomiques se superposent avec les effets de diffusion multiple du photoélectron (de faible énergie cinétique et de grand libre parcours moyen). Cette analyse bénéficie d'ailleurs d'une appellation particulière : le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

I-3-2 La spectroscopie de luminescence :

La spectroscopie de luminescence est une technique puissante et simple à mettre en œuvre pour analyser tout genre de matériaux absorbants. Elle exploite le fait qu'un matériau, une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certaines donnent lieu à des émissions optiques (Fig. I.2). Il existe diverses méthodes pour induire une excitation électronique dans un matériau par exemple en l'irradiant avec des électrons, des protons ou des photons. Dans le cas de l'analyse des verres, la manière la plus simple de générer l'excitation électronique est d'irradier le verre avec de la lumière ultraviolette, ce qui permet de travailler dans l'air.

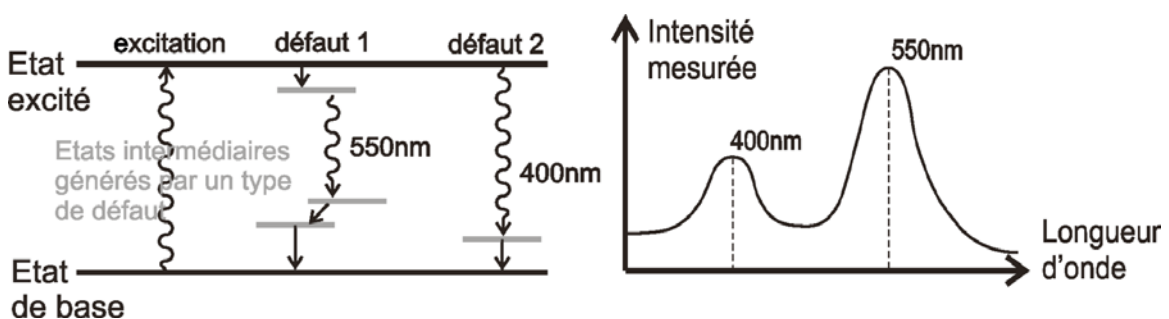


Figure I.2: Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts.

Les chiffres sont donnés à titre d'exemple.

Un spectre de luminescence est la mesure des émissions optiques se produisant au cours de la désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde. Trois types de données sont exploités sur un tel spectre pour obtenir des informations sur le matériau:

- (i) la position et la largeur des pics d'émission,
- (ii) l'intensité absolue et relative des différents pics,
- (iii) les constantes de temps de l'atténuation temporelle des différents pics.

Les mesures ont pour but de caractériser des verres qui sont soumis à des flux lumineux intenses, comme par exemple les verres présents dans les lasers de haute puissance. Malgré la transparence de ces verres aux longueurs d'ondes utilisées, on observe leur endommagement si l'intensité lumineuse dépasse un certain seuil.

La spectroscopie de luminescence nous fournit des informations sur la nature des modifications du matériau dans les environs des endommagements [6].

I-3-3 La spectroscopie FLN (fluorescence line narrowing):

Spectroscopie d'affinement de raies de fluorescence (Fluorescence Line Narrowing Spectroscopy)

Dans les verres, les différences entre les environnements locaux autour des ions luminescents telles que les terre rares proviennent de variations à la fois dans les distances TR-O (TR: terre rare) et dans les nombres de coordination de ces éléments. Ces variations provoquent des élargissements inhomogènes des bandes d'émission et d'absorption [21]. La spectroscopie par affinement de raie de fluorescence ou FLN permet de caractériser le nombre d'environnements des ions luminescents présents dans le verre. Brecher et Riseberg ont été les premiers à utiliser ce type de spectroscopie dans des verres de type $\text{SiO}_2\text{-BaONa}_2\text{O-ZnO-Eu}_2\text{O}_3$ [22]. Cette technique s'est ensuite généralisée à d'autres ions luminescents tels que Nd^{3+} [23, 24] ou Cr^{3+} [25]. Des travaux sur l'effet de la teneur en alcalins ont par ailleurs montré que le caractère modificateur de NaO participe à l'élargissement inhomogène des bandes d'émissions observées par luminescence [21] et que le caractère ionique ou covalent de la liaison Eu-O dépend de la présence ou non de BO_3 et BO_4 dans les verres boratés [26] (le caractère covalent étant plus marqué lorsque les groupements borates environnants la TR sont tétracoordonnés). Plus récemment, des études FLN ont permis de suivre l'évolution de l'environnement de l' Eu^{3+} dans les gels obtenus après lixiviation de verres simplifiés de stockage de déchets [27].

La FLN consiste à exciter de manière sélective et à basse température (77K), dans la bande d'absorption du matériau, un sous-groupe d'ions qui se trouve en résonance avec la longueur d'onde du laser. Cette excitation est obtenue grâce à l'utilisation d'un laser accordable, c'est-à-dire un laser dont la longueur d'onde peut varier sur une gamme définie par l'utilisateur : typiquement, un laser OPO ou à colorant. L'échantillon est placé dans un cryostat azote (77K) sous vide. Le signal de luminescence est récupéré par une fibre optique avant d'être dispersé par un réseau à 1200 tr/mm vers une caméra CCD (ORIEL Instaspec V) refroidie par effet Peltier

Dynamique moléculaire:**II-1 Introduction:**

La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'un atome ou d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne c.a.d à simuler les mouvements atomiques au cours du temps.

Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie.

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à simuler par le calcul informatique l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension ou la prédiction de résultats expérimentaux. Dans la pratique, cela revient concrètement à simuler le mouvement d'un groupe d'atomes dans le temps.

En complément des techniques expérimentales, les techniques de Monte-Carlo et de dynamique moléculaire, intéressantes à plusieurs niveaux, ont fait la preuve de leur efficacité dans le domaine de l'analyse structurale des matériaux amorphes (verres ou liquides) [28, 29-31]. Outre leur capacité à expliquer d'un point de vue microscopique les propriétés macroscopiques des matériaux, elles permettent de valider les modèles théoriques en comparant les résultats simulés avec les données expérimentales. Enfin, la dynamique moléculaire donne accès à l'évolution temporelle de toutes les positions atomiques individuellement, ce qui permet de caractériser complètement le matériau.

II-2 Principe:

La dynamique moléculaire se base sur la résolution des équations du mouvement. Le point de départ de nos calculs est une configuration atomique aléatoire, mais néanmoins réaliste, représentant un verre de forme cubique. La dynamique moléculaire consiste à connaître à chaque instant les forces (et donc les potentiels d'interactions) qui s'exercent sur tous les atomes de la boîte de simulation, ainsi que leurs positions et vitesses. A chaque itération de temps, le programme résout les équations du principe fondamental de la dynamique pour tous les atomes. Trois grandes étapes, similaires à la synthèse d'un verre réel, sont nécessaires à la fabrication du verre simulé :

- Evolution de la structure à haute température vers un équilibre stable du liquide.

- Trempe thermique du liquide.
- Relaxation à température ambiante du verre.

La partie la plus coûteuse en temps de calcul est celle qui détermine les forces s'exerçant sur les atomes. En effet, l'évaluation de ces forces, pour être précise, devrait théoriquement prendre en compte l'ensemble des atomes de la boîte de simulation. Pour une raison de temps de calculs évidente, il est d'usage d'appliquer un rayon de coupure autour de chaque atome au-delà duquel les interactions avec les autres atomes sont considérées comme négligeables.

Pour intégrer les équations de mouvement, il existe différents algorithmes dont le choix est important : la complexité de l'algorithme importe peu sur la durée du calcul, mais il est important qu'il soit capable d'intégrer les équations du mouvement avec un pas de temps Δt grand. Une intégration est convenablement réalisée si l'énergie est conservée (ensemble NVE). Il faut alors considérer :

- La conservation de l'énergie à temps court (quelques femto secondes).
- La conservation de l'énergie à temps long (quelques picosecondes).

Les algorithmes sophistiqués ont normalement une bonne conservation d'énergie à temps court, mais montrent souvent une dérive de l'énergie à long terme. Un algorithme simple comme celui de Verlet à une moins bonne conservation d'énergie à temps court mais la dérivée de l'énergie est très petite. Pour cette raison, il est le plus utilisé en dynamique moléculaire.

II-2-1 Algorithme d'intégration des équations de mouvement :

Considérons un ensemble de N atomes dont les positions par rapport à une origine arbitraire sont notées r_i . La force $F_i(r_i)$ exercée sur l'atome i par les $N-1$ autres atomes peut s'exprimer en fonction des forces d'interaction entre paires atomiques $f_{ij}(r_{ij})$ sous la forme suivante :

$$F_i(r_i) = \sum_j f_{ij}(r_{ij})$$

La forme du potentiel d'interaction entre deux atomes i et j $V_{ij}(r_{ij})$ dont dérive la force sera explicitée ultérieurement. A partir de la force $F_i(r_i)$, on détermine la position de l'atome i en utilisant l'équation de Newton :

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{II.1})$$

Ou m_i est sa masse ; le point sur les variables indique une dérivée par rapport au temps.

Il existe différents algorithmes pour résoudre cette équation, mais les plus courants sont basés sur un développement en série de Taylor de la position dépendant du temps. Connaissant la position $r(t)$ d'un atome à un instant t , il est possible de déterminer sa position à un instant ultérieur $(t + \Delta t)$ en écrivant :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t$$

Parmi les différentes méthodes utilisées pour résoudre ces équations différentielles, les méthodes les plus employées, dites « Runge-Kutta » (RK) [32] diffèrent essentiellement par la technique permettant de déterminer la pente $\dot{r}(t)$. La méthode la plus fréquente est la méthode d'ordre 4 qui nécessite quatre estimations de cette pente pour chaque pas de calcul. Or parmi les calculs menés en dynamique moléculaire, le plus coûteux en temps est sans conteste le calcul des forces entre atomes. Ainsi, une méthode faisant appel à quatre évaluations de la force par pas d'intégration sera environ quatre fois plus lente qu'une autre ne nécessitant qu'un seul calcul de force.

Ces méthodes RK suggèrent toutefois que la précision d'une méthode est améliorée si on utilise les vitesses et les positions atomiques à différents instants plutôt que les valeurs à l'instant courant seulement. Ce compromis entre une meilleure précision et un temps de calcul raisonnable peut être géré par deux approches : soit en utilisant vitesses et positions à un instant antérieur comme pour l'algorithme de Verlet utilisé ici, soit en faisant des estimations des positions et des vitesses pour un temps ultérieur comme dans les méthodes de type prédicteur-correcteur [32].

L'algorithme le plus simple et qui est largement utilisé en dynamique moléculaire est celui utilisé initialement par Verlet [33]. C'est une méthode du troisième ordre qui utilise une combinaison de deux développements de Taylor des positions à $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$. Ecrivons tout d'abord la position à l'instant $(t + \Delta t)$:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\dddot{r}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

On écrit ensuite le développement de Taylor à l'instant $(t - \Delta t)$:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\dddot{r}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

En additionnant ces deux expressions, on élimine les termes d'ordre impair et il reste :

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

qui constitue l'algorithme de Verlet qui, bien que les termes d'ordre 3 n'apparaissent pas explicitement dans l'équation (II,2), est une méthode du 3^e ordre. Il est à remarquer que le calcul des positions ne nécessite pas la détermination des vitesses, l'accélération étant obtenue à partir des forces d'interaction et de l'équation (II.1). Ces vitesses peuvent néanmoins être estimées en utilisant les positions calculées à $(t + \Delta t)$ et $(t - \Delta t)$:

$$v(t) \approx \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{II},3)$$

Cet algorithme est à la fois simple à programmer et offre une bonne stabilité pour des valeurs de Δt peu élevées, de l'ordre de la femtoseconde. Cependant, cette formulation présente l'inconvénient d'accorder moins d'importance aux vitesses qu'aux positions. Une amélioration peut être apportée en utilisant une version modifiée de cet algorithme nommé «Verlet leapfrog scheme» [34]. Cet algorithme nécessite les positions et les forces au temps t ainsi que les vitesses au temps $t + \frac{1}{2}\Delta t$ pour déterminer les positions au temps $t + \Delta t$. La première étape consiste à calculer les nouvelles vitesses à $t + \frac{1}{2}\Delta t$ en utilisant l'équation (II,3) :

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

Celles à $t - \frac{1}{2}\Delta t$ s'écrivent :

$$v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t}.$$

On a donc :

$$\begin{aligned} v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &= \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} = \frac{2r(t) - r(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \ddot{r}(t) - r(t)}{\Delta t} \\ &= \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} + \ddot{r}(t)\Delta t \\ &= v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \ddot{r}(t)\Delta t. \end{aligned}$$

Les positions à $t + \Delta t$ sont alors calculées en utilisant les nouvelles vitesses :

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

La vitesse au temps t nécessaire pour déterminer la valeur de l'énergie cinétique notamment est donnée par :

$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)\right].$$

II-2-2 Forces et potentiels :

Notons $V_{ij}(r_{ij})$ le potentiel d'interaction entre les atomes i et j , séparés par la distance r_{ij} .

L'énergie totale U du système s'écrit alors:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}(r_{ij})$$

La force $f_{ij}(r_{ij})$ exercée par l'atome j sur l'atome i est donnée par:

$$f_{ij}(r_{ij}) = -\Delta V_{ij}(r_{ij})$$

Différents modèle de potentiel d'interaction existent dans la littérature et sont employés pour simuler les matériaux amorphes.

Notre choix est porté sur le potentiel de Feuston et Garofalini [35] pour pallier aux défauts présents dans les structures par exemple: distribution trop large des angles Si-O-Si dans le cas de la silice.

Le potentiel d'interaction comporte une partie à deux corps qui est donnée par l'équation :

$$V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right)$$

où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j , β_{ij} et ρ_{ij} sont les paramètres ajustables, q_i et q_j sont les charges ioniques.

Le paramètre A_{ij} est utilisé pour décrire la répulsion entre les atomes, peut être écrit comme :

$$A_{ij} = \left(1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j}\right) b \cdot \exp\left(\frac{r_i + r_j}{\rho_{ij}}\right) \quad (\text{II,4})$$

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

r_i : son rayon ionique

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

la fonction $erfc$ définie par :

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

est introduite dans le second terme afin de pondérer l'interaction de Coulomb à longue portée, c'est-à-dire qu'on rend ainsi compte de l'effet d'écrantage des charges en considérant que la charge d'un ion i vue par un ion j diminue quand r augmente

$$(q_i q_j \rightarrow q_i q_j erfc(r_{ij} / \rho_{ij})).$$

Initialement utilisé seul, le potentiel $V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ présentait l'inconvénient de générer des structures avec de nombreux défauts [35], notamment la présence de silicium avec 5 voisins oxygènes, d'oxygènes liés à 3 siliciums, ainsi qu'une distribution angulaire Si-O-Si trop large dans de la silice. Feuston et Garofalini [35] ont ajouté un terme à trois corps $V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$ qui dépend non seulement des distances entre les atomes mais également de l'angle entre ceux-ci.

La partie à trois corps de ce potentiel s'écrit :

$$V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_{ijk} \exp \left[\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_i^c} + \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_i^c} \right] (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2$$

Où i est l'atome central ayant les valeurs j et k comme voisins, λ_{ijk} , 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, fixé à 109.47° pour l'interaction O-Si-O et correspondant à l'angle attendu dans un tétraèdre SiO_4 . La figure II.1 présente l'allure de ce potentiel pour le triplet O-Si-O en fonction de l'angle θ_{OSiO} .

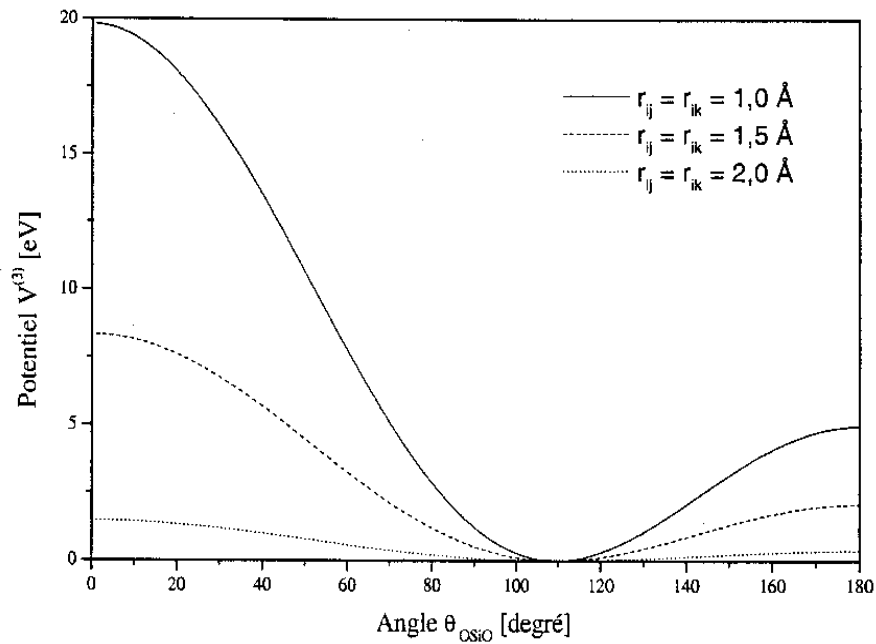


Figure II.1 : potentiel à trois corps pour différents rayons de coupure

II-2-3 Conditions aux limites périodiques et configuration initiale :

Les performances informatiques permettent actuellement de décrire des systèmes contenant jusqu'à plusieurs millions d'atomes, ce qui reste faible par rapport à l'échelle du laboratoire. Afin de rendre pseudo-infini les systèmes modélisés, on applique des conditions aux limites périodiques à la boîte de simulation. La symétrie de la boîte dépend du type de système étudié (cristal, liquide, ...). En ce qui concerne le verre, qui est amorphe et isotrope, le choix d'une description dans des boîtes cubiques est naturel. La figure II.2 est une représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions. Lorsqu'un atome sort de la boîte de simulation par un des côtés, il est réintroduit par le côté opposé. De cette manière, le système est rendu infini.

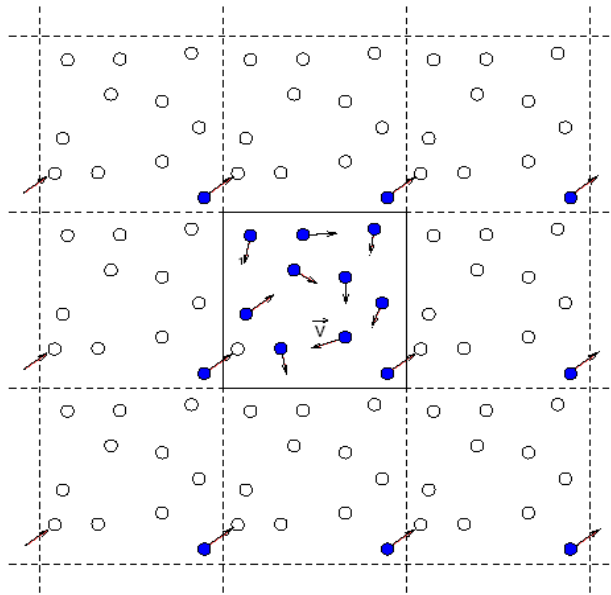


Figure II.2 : représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions

II-2-4 Température, pression 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 thermalisations (trajectoires calculées 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 relaxations (ensemble micro canonique 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 $E = E_c + U$, où U 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 τ , la température instantanée du système, définie par :

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2}{3NK_B}$$

Où la somme est réalisée sur les N atomes composant le système, m_i est la masse de l'atome i et u_i sa vitesse. Cette dernière est obtenue à partir d'une intégration des équations du mouvement par l'algorithme de Verlet standard. Notons T_{ext} la température de consigne désirée, c'est-à-dire la température qui serait imposée au système par un thermostat virtuel. Le calcul des nouvelles vitesses et positions tenant compte de la contrainte sur la température est réalisé en évaluant le facteur η Défini par :

$$\eta = \sqrt{\frac{T_{ext}}{\tau}}$$

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

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = (2\eta - 1)v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \eta\Delta t \frac{F}{m}$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t.$$

Cette modification de l'algorithme d'intégration permet ainsi de corriger de façon instantanée les vitesses et par voie de conséquence la température globale τ du système pour la faire tendre vers la température de consigne T_{ext} .

La réalisation des simulations dans l'ensemble NPT c'est-à-dire avec un nombre de particules N , une pression et une température T constants nécessite donc le calcul de la pression instantanée de l'échantillon simulé ainsi que le contrôle de cette grandeur.

La pression peut être déterminée de la manière suivante. Considérons un ensemble de N atomes occupant le volume V d'un cube d'arête L . Soit une surface plane $A = L^2$ insérée dans le système et orientée perpendiculairement à l'axe x comme indiqué sur la figure II.3.

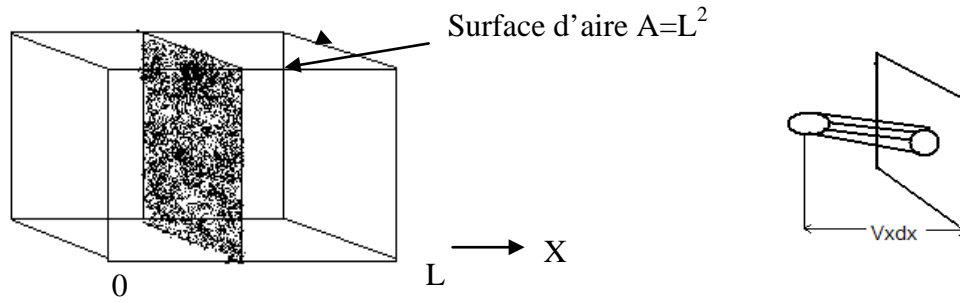


Figure II.3 A gauche : plan imaginaire perpendiculaire à l'axe x au travers duquel le flux d'impulsion est évalué. A droite : les atomes intervenant dans le calcul de la pression $N(v_x)dv_x$ doivent être contenus dans un cylindre de hauteur $v_x dt$.

La pression peut alors être définie comme la force par unité de surface agissant normalement à la surface :

$$p_x = \frac{F_x}{A},$$

Ce qui peut se réécrire en utilisant la loi de Newton :

$$p_x = \frac{1}{A} \frac{d(mv_x)}{dt},$$

Où v_x est la composante suivant x de la moyenne des vitesses des atomes traversant la surface A . Ainsi, la pression correspond à un flux de quantité de mouvement. Ce flux peut se décomposer en deux parties : notons p_m la quantité de mouvement apportée par le déplacement des atomes qui traversent la surface pendant dt et p_f celle qui résulte du transfert de quantité de mouvement du aux forces d'interactions entre des atomes situés de part et d'autre de la surface.

Le terme p_m , décrivant la pression due aux mouvements des atomes, est déterminé à partir de la théorie cinétique de Maxwell-Boltzman. Notons $N(v_x)dv_x$ le nombre d'atomes ayant la vitesse v_x et qui vont traverser la surface ds pendant un temps dt . Ce nombre d'atomes est égal au volume du cylindre de section ds et de hauteur $v_x dt$ multiplié par la densité d'atomes ayant la vitesse v_x . Cette densité est obtenue à partir de la fonction de distribution des vitesses $f(v_x, t)$. Ainsi, $f(v_x, t)dv_x$ représente la fraction des N atomes qui, au temps t , ont la vitesse v_x à dv_x près. On a donc :

$$N(v_x)dv_x = [v_x dt ds] \times \left[\frac{N}{V} f(v_x, t) dv_x \right].$$

La composante normale à ds de la quantité de mouvement totale due aux atomes qui traversent ds par unité de surface et par unité de temps est alors :

$$p_{mx} = \int m v_x v_x \frac{N}{V} F(v_x, t) dv_x.$$

Or le terme $\int v_x v_x f(v_x, t) dv_x$ est simplement la valeur moyenne du carré de la vitesse \bar{v}_x^2 soit :

$$p_{mx} = \frac{Nm}{V} \bar{v}_x^2,$$

Ce qui s'écrit en faisant la moyenne temporelle :

$$\langle p_{mx} \rangle = \frac{2N}{V} \langle E_{cx} \rangle,$$

Où E_{cx} est l'énergie cinétique atome. En répétant cette procédure dans les directions y et z , on obtient la pression due aux déplacements des atomes, appelée pression cinétique :

$$\langle p_m \rangle = \frac{2N}{3V} \langle E_c \rangle. \quad (\text{II.5})$$

À chaque instant, le terme p_{fx} est la force surfacique totale agissant normalement à la surface A , où les forces sont dues aux interactions entre les atomes situés de part et d'autre de la surface. p_{fx} s'écrit :

$$p_{fx} = \frac{1}{A} \sum_i' \sum_j'' F_{ij} \cdot \hat{x},$$

Où \hat{x} est la vectrice unité dans la direction x . Les symboles prime et seconde indiquent que chaque somme sur i et j est effectuée sur les atomes se déplaçant de chaque côté de la surface considérée. En effectuant la moyenne sur toutes les positions possibles de la surface imaginaire perpendiculaire à l'axe x , on obtient :

$$\bar{p}_{fx} = \frac{1}{AL} \int_0^L \sum_i' \sum_j'' F_{xij} dx. \quad (\text{II.6})$$

Numérotons les atomes de 1 à N en fonction de leur coordonnée x figure II.4 de sorte que : $x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_N$,

et divisons l'arête de longueur L suivant l'axe x en $N + 1$ intervalles Δx_k avec :

$$\Delta x_k = x_{k+1} - x_k \equiv x_{k,k+1}.$$

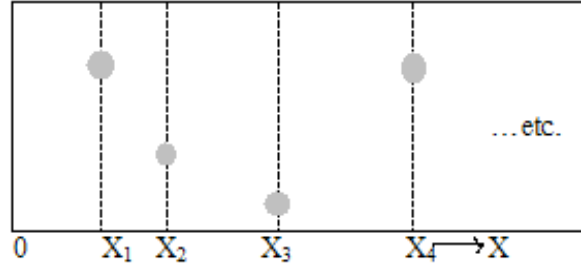


Figure II.4 : numérotation des atomes pour le calcul de la pression p_f

L'intégrale définie dans l'équation (II.6) peut être approximée par une somme sur intervalles Δx_k ,

$$\bar{p}_{fx} = \frac{1}{V} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_i \sum_j F_{xij} x_{k,k+1}.$$

Or, lorsque la surface considérée se situe entre les atomes k et $k + 1$, l'indice i va de 1 à k . Alors que j va de $k + 1$ à N ; ainsi :

$$\bar{p}_{fx} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^N F_{xij} x_{k,k+1}. \quad (\text{II.7})$$

Remarquons que si deux atomes ont exactement la même coordonnée x , l'intervalle Δx correspondant est nul, c'est-à-dire que les interactions entre ces deux atomes ne contribuent pas à une force dirigée suivant l'axe x . Détaillons l'équation II.7 :

$$\begin{aligned} \bar{p}_{fx} = \frac{1}{V} [& x_{12} (F_{x12} + F_{x13} + F_{x14} + \dots) \\ & + x_{23} (F_{x13} + F_{x14} + \dots + F_{x23} + F_{x24} + \dots) \\ & + x_{34} (F_{x14} + \dots + F_{x24} + \dots + F_{x34} + \dots) + \dots] \end{aligned}$$

et réarrangeons les termes pour obtenir :

$$\begin{aligned} \bar{p}_{fx} = \frac{1}{V} [& F_{x12} x_{12} + F_{x13} (x_{12} + x_{23}) + F_{x14} (x_{12} + x_{23} + x_{34}) \\ & + \dots + F_{x23} x_{23} + F_{x24} (x_{23} + x_{34}) + \dots + F_{x34} x_{34} + \dots], \end{aligned}$$

ce qui peut s'écrire sous la forme plus générale suivante :

$$\bar{p}_{fx} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{xij} \sum_{k=i}^j x_{k,k+1}.$$

En tenant compte du fait que $\sum_{k=i}^j x_{k,k+1} = x_{ij}$, on peut écrire :

$$\bar{p}_{fx} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{xij} x_{ij}.$$

En effectuant la moyenne temporelle et en répétant le calcul selon les directions y et z , on aboutit à l'expression de $\langle p_f \rangle$ suivante :

$$\langle p_f \rangle = \frac{1}{3V} \left[\left\langle \sum_{i<j} \sum F_{xij} x_{ij} \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j} \sum F_{yij} y_{ij} \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j} \sum F_{zij} z_{ij} \right\rangle \right]$$

Soit :

$$\langle p_f \rangle = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \sum F_{ij} \cdot r_{ij} \right\rangle. \quad (\text{II.8})$$

En combinant II.5 et II.8, on obtient l'expression de la pression p :

$$p = \frac{2N}{3V} \langle E_c \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \sum F_{ij} \cdot r_{ij} \right\rangle.$$

Disposant d'une mesure de la pression p dans l'échantillon, il est ensuite possible d'appliquer une contrainte sur le système en imposant une valeur à cette pression. La technique la plus simple pour effectuer le calcul des trajectoires à pression constante est celle développée par Berendsen [36]. Notons p_{ext} la valeur de la pression désirée. On définit le facteur ξ par :

$$\xi = 1 - \frac{B\Delta t}{\tau p} (p_{ext} - p)$$

Où B est le coefficient de compressibilité isotherme du système, Δt est le pas de temps choisi pour intégrer les équations du mouvement et τp est une constante de temps telle que :

$$\frac{dp}{dt} = (p_{ext} - p) / \tau p.$$

En pratique la valeur du coefficient de compressibilité isotherme B est fixée arbitrairement et généralement choisie égale à celle de l'eau liquide. Il convient alors de choisir une valeur de τp qui soit appropriée au système simulé puisqu'en fait seul le

rapport $B/\tau p$ intervient dans l'algorithme de calcul à pression constante. Afin de faire tendre p vers la valeur souhaitée p_{ext} , le volume est multiplié à chaque pas de calcul par le facteur τ ainsi déterminé, les coordonnées de tous les atomes étant dans le même temps multipliées par $\zeta^{1/3}$

II-3 Outils d'analyse :

II-3-1 Fonctions de distribution radiale et cumulée :

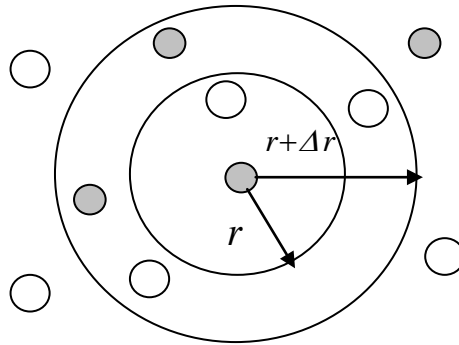


Figure II.5 : schéma de principe utilisé pour le calcul de fonction de distribution radiale.

Par définition, la fonction $g_{ij}(r)$ s'exprime comme :

$$\left(\frac{dN_{ij}}{dV}\right)_r = \frac{N_j}{V} g_{ij}(r)$$

où N_j représente le nombre total d'atomes de type j contenus dans la boîte de simulation de volume V . Ainsi à titre indicatif, $g(r)=0$ correspond au cas pour lequel $dN_{ij}=0$, ce qui traduit le fait qu'il n'y a pas d'atome j dans le volume dV considéré.

Quand r tend vers ∞ , $g(r)$ tend vers 1, ce qui signifie que l'accroissement du nombre d'atomes dN_{ij} avec le volume est constant et égale à la densité moyenne

$\rho_{ij} = \frac{N_j}{V}$ de l'espèce j considérée. dV s'exprimant comme :

$$dV = 4\pi(r)^2 dr$$

on trouve alors l'expression de $g_{ij}(r)$ suivante :

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi(r)^2 \rho_j} \frac{dN_{ij}}{dr} \quad (\text{II.9})$$

A partir de la fonction de distribution définie par l'équation II.9, il est possible de déterminer le nombre d'atomes de type j contenus dans une sphère de rayon r autour d'un atome i . Cette information est donnée par la *fonction de distribution cumulée* $n_{ij}(r)$ qui est simplement la somme du nombre d'atomes $dN_{ij}(r)$ contenus dans chaque coquille d'épaisseur dr , soit

$$n_{ij}(r) = \int_0^r dN_{ij}(r) \quad (\text{II.10})$$

Ce qui conduit à :

$$n_{ij}(r) = \int_0^r \rho_j g_{ij}(r) 4\pi(r)^2 dr \quad (\text{II.11})$$

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 $g_{ij}(r)$.

La figure II.6 représente la fonction de distribution radiale (en noir) pour la paire d'atomes Si-O. La position du premier pic donne la distance Si-O, elle est ici de 1.605 Å.

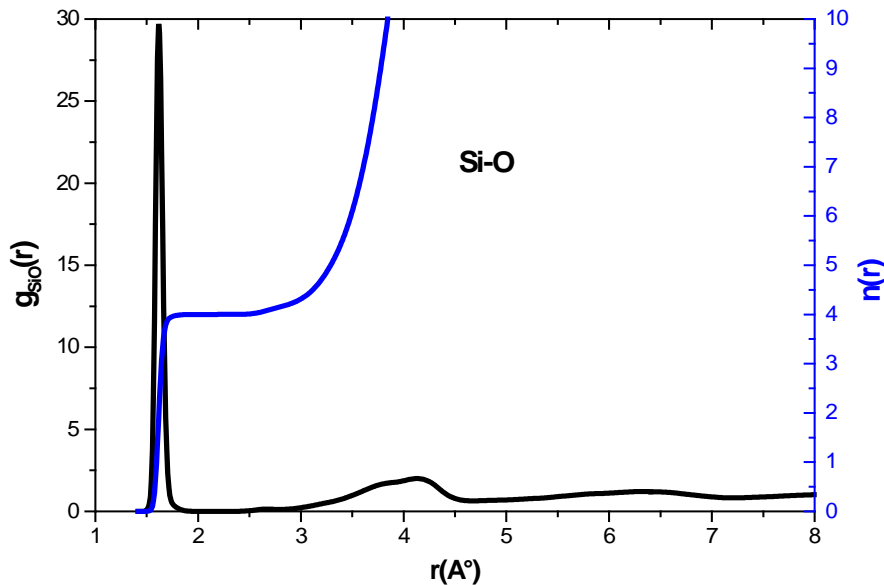


Figure II.6 : Exemple de fonctions de distribution radiale (en noir) et cumulée (en bleu) pour la paire Si-O.

On détermine le nombre de coordination du silicium en relevant la valeur de n_{SiO} sur le plateau de cette distribution qui est égal à 4 ici

Comme nous venons de le voir, il est possible d'analyser la structure du matériau avec les fonctions de distributions radiales. En ajustant les potentiels d'interactions des calculs de dynamique moléculaire nous sommes à même, comme nous le verrons dans un chapitre donné, de reproduire le plus fidèlement possible la structure du matériau.

II-3-2 Fonction de distribution angulaire :

Les fonctions de distribution angulaire apportent une information sur l'arrangement spatial en complément de l'ordre radial par les fonctions de distribution définies précédemment. Elles renseignent en effet sur la répartition statistique de la valeur de l'angle θ_{jik} entre les atomes j , i et k comme indiqué sur la figure III.7.

Ces fonctions sont toutefois indicatives dans un domaine limité aux premières sphères de coordination, puisqu'on considère uniquement l'angle formé par trois atomes voisins. Autrement dit, les angles θ_{jik} seront pris en compte dans la répartition statistique uniquement pour des distances r_{ij} et r_{ik} inférieures à une certaine valeur r_c , appelée rayon de coupure du potentiel, et qui dépend de la paire considérée. La valeur de l'angle θ_{jik} est simplement obtenue à partir des positions des atomes en calculant :

$$\cos \theta_{jik} = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij} \cdot r_{ik}} \quad (\text{II.12})$$

On détermine ensuite la fonction de distribution angulaire $a_{jik}(\theta)$ par :

$$a_{jik}(\theta) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\theta - (\theta_{jik})) \quad (\text{II.13})$$

Où N_α est le nombre total d'angles considérés, dépendant du nombre d'atomes dans la simulation et du nombre de configuration pris en compte, et permet de normaliser le

fonction de distribution puisqu'on a alors : $\int_0^\pi a_{jik}(\theta) d\theta = 1$.

A titre d'exemple, la figure II.7 présente la fonction de distribution angulaire pour l'angle $O-Si-O$ dans le cas d'un verre de silice. Cette distribution angulaire caractérise l'arrangement des atomes d'oxygènes autour du silicium.

Les fonctions de distribution sont également employées afin d'ajuster les paramètres du potentiel à trois corps. En modifiant ces paramètres, on tente d'obtenir une distribution angulaire en accord avec les valeurs obtenues expérimentalement

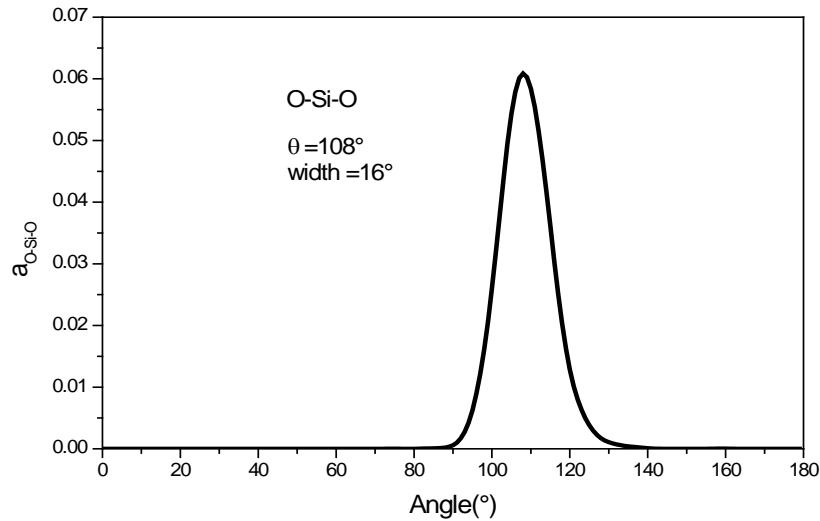


Figure II.7 : fonction de distribution angulaire pour l'angle O-Si-O dans le cas d'un verre silicaté.

II-3-3 Logiciel de dynamiques moléculaires et moyennes de calculs :

Outre les programmes de dynamique moléculaire développés par nos soins, nous avons utilisé pour réaliser cette étude le programme DL_POLY [37] développé par W.Smith et T.R.Forester du laboratoire Daresbury en Grande-Bretagne. Nous avons choisi ce logiciel plutôt qu'un des autres programmes existants (GROMOS [38], AMBER [39], X-PLOR [40], moldy [41] afin d'exploiter au mieux les capacités des machines parallèles puisque ce programme avait déjà été testé avec succès sur les machines du type CRAY. De plus, la relative souplesse d'utilisation du 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.

Chapitre III Structure de la silice vitreuse

III-1 Mise en place de la simulation :

III-1-1 Paramètres d'interaction :

Les valeurs des paramètres de la partie à deux corps utilisés pour décrire les interactions entre les atomes de silicium et d'oxygènes sont celles déterminées par Melman dans son étude du système sodosilicate [42]. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau III.1.

Paire i - j	A _{ij} (eV)	β _{ij} (A°)	ρ _{ij} (A°)
Si - Si	1171.66	2.29	0.290
Si - O	1848.94	2.34	0.290
O - O	452.81	2.34	0.290

Tableau III.1: Paramètres du potentiel à deux corps pour le verre SiO₂

On a utilisé un terme à trois corps pour les interactions Si – O – Si et O – Si – O. Pour ces deux triplets, l'angle de référence θ₀ est choisi égal à l'angle d'un tétraèdre idéal. Dans le cas des triplets ayant l'oxygène comme atome central, ce choix provient de l'état d'hybridation de l'oxygène qui est responsable de la structure tétraédrique de l'oxygène dans l'eau. Cette structure électronique explique pourquoi l'angle Si – O – Si n'est pas de 180° mais proche de 150°. La compétition entre l'angle dû aux orbitales moléculaire de l'oxygène (109.5°) et les recouvrements O – O et Si – Si fait que l'on retrouve une valeur intermédiaire pour l'angle Si – O – Si.

Les valeurs des paramètres pour le terme à trois corps sont rappelées dans le tableau 2.

Triplet j-i-k	θ ₀ (°)	λ _{jik} (ev)	r _i ^c	γ _{ij} (A°)	γ _{ik} (A°)
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

Tableau III. 2 : Paramètres pour le terme à trois corps dans le verre Na₂O₂SiO₂

III-1-2 Élaboration du verre simulé :

La configuration initiale contient 1728 siliciums et 3456 oxygènes. Ces 5184 atomes sont maintenus dans une boîte cubique dont la valeur de l'arête a été fixée de façon à obtenir la densité expérimentale du verre, soit 2.33gcm^{-3} .

La procédure suivante est alors appliquée sur le système. Le verre est porté à une température 8000k pendant 20ps dans le but d'obtenir un mélange efficaces des différentes espèces et en même temps effacer la mémoire de la configuration initiale. Et puis, le système est refroidit jusqu'à 1000k par pas de 500k; le refroidissement continue de 1000k à 700k puis de 700k jusqu'à 300k.

Nous avons choisi une vitesse de trempe uniforme qui est de 50k/ps pour conserver les mêmes propriétés du verre. Pour chaque étape, le système est dans premier temps maintenu à une température constante pendant 10ps correspondant à la phase thermalisation ou dans l'ensemble NVT, puis il est laissé libre d'évoluer à énergie totale constante (ensemble NVE) qui correspond à la phase équilibrage, pendant encore 10ps. Pendant les derniers 10ps à 300k, on enregistre les données statistiques qui vont permettre de calculer les diverses fonctions de distributions. Le pas de temps est égal à 0.001ps et la résolution des équations est faite en utilisant l'algorithme de verlet leapfrog. [33].

III-2 Structure du verre SiO_2 :

Les figures allant de III-1 à III-3 présente les fonctions de distribution radiale et cumulée de Si-Si, Si-O et O-O. Les données issues de ces fonctions de distribution sont résumées dans le tableau 3.

L'analyse la plus immédiate pour caractériser la structure du verre consiste à étudier les fonctions de distribution. La fonction de distribution radiale pour la paire Si-O présente un maximum à une distance de 1.62Å qui représente la longueur de liaison Si-O avec une largeur à mi-hauteur de 0.08Å qui reflète le taux d'arrangement des atomes. La fonction présente un premier minimum nul, indiquant une première sphère de coordination bien définie. A partir de la fonction de distribution cumulée, il est possible de calculer le nombre de coordination Si-O, c'est à dire le nombre moyen d'atomes d'oxygène autour des cations Si.

Paire i – j	Position du maximum d _{ij} (A°)		Coordination moyenne n _{ij}
Si-Si	(a)	3.18	3.2(3.6)
	(b)	3.19	4.0(3.6)
	(c)	3.08	-----
Si-O	(a)	1.62	4.00(2.1)
	(b)	1.63	4.4(1.8)
	(c)	1.619 ± 0.008	-----
O-O	(a)	2.60	5.2(3)
	(b)	2.56	5.9(3)
	(c)	2.63	-----

Tableau III. 3: Paramètres décrivant la structure du verre SiO₂, obtenus à partir des fonctions de distribution radiale. Les nombres entre parenthèses après la coordination moyenne indiquent la distance à laquelle a été déterminée cette fonction. (a): notre étude, (b) : simulation de Soules [43], (c) : expérience de Wright [44]

Ce nombre, calculé pour la valeur r_c correspondant au minimum de la fonction de distribution radiale, est 4.00, ce qui indique que les cations sont entourés en moyenne de 4 atomes d'oxygène. Pour déterminer plus précisément l'arrangement de ces oxygènes, nous avons de plus calculé pour chaque cation le nombre d'oxygène présent dans une sphère de rayon r_c correspondant à la valeur du minimum de la fonction de distribution. En effet, la valeur moyenne obtenue à partir des fonctions de distribution cumulée peut traduire la présence de deux types de sites ayant une coordination 3 et 5 dans les mêmes proportions, et n'implique pas nécessairement la présence d'unités SiO₄

Paire Si-O	Coordination(%)			
	2	3	4	5
	0.00	0.00	100	0.00

Tableau III. 4 : Coordination Si-O pour le verre SiO₂.

Le tableau 4 montre que tous les cations s'entourent de 4 atomes d'oxygènes. Les valeurs obtenues par dynamique moléculaire pour toutes les paires sont en bon accord avec les expériences de diffraction de rayons X et d'EXAF [45].

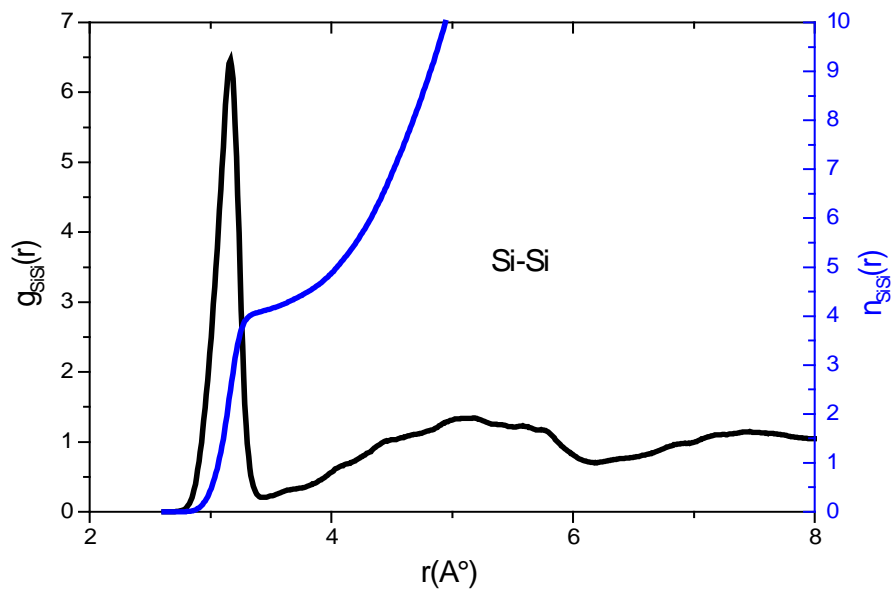


Figure III.1 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-Si

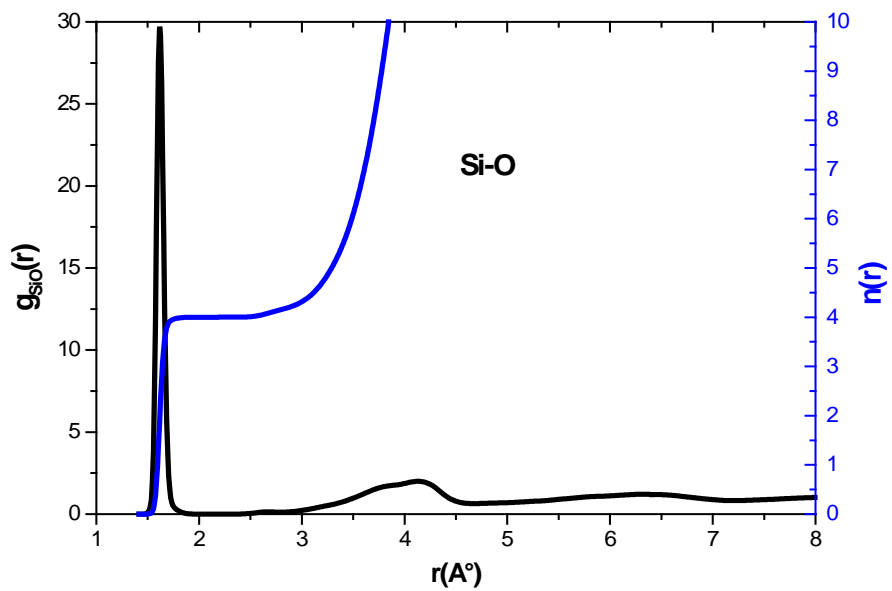


Figure III.2 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Si-O

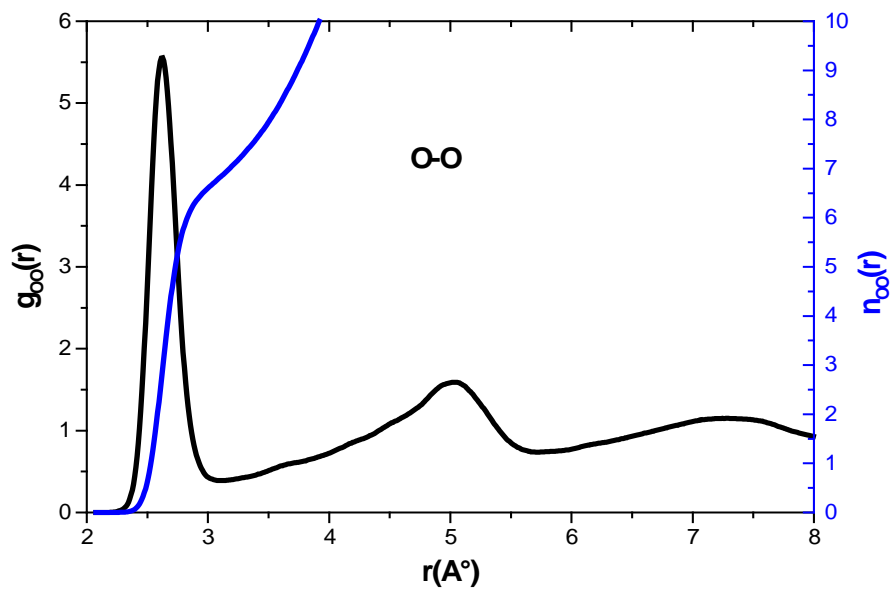


Figure III.3 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire O-O

Les figures III.4 et III.5 présentent la fonction de distribution angulaire pour les angles O-Si-O et Si-O-Si dans le cas du verre de silice pure SiO_2 . Sur les figures, on observe une valeur de 110° environ pour l'angle O - Si - O. Cette distribution angulaire caractérise l'arrangement des atomes d'oxygène autour du silicium dans un verre de silice. L'angle O-Si-O, proche de la valeur de 109.47° , est caractéristique d'une structure tétraédrique. Les fonctions de distribution radiale, cumulée et angulaire indiquent que le silicium est entouré, en moyenne de quatre atomes d'oxygène situés à une distance de 1.62Å .

Pour l'angle Si - O - Si, on relève une valeur moyenne de 154° ; cette valeur est cohérente avec les résultats de Gregor et al. [45] qui ont déterminé pour les angles entre les tétraèdres, des valeurs comprises entre 139° et 149° .



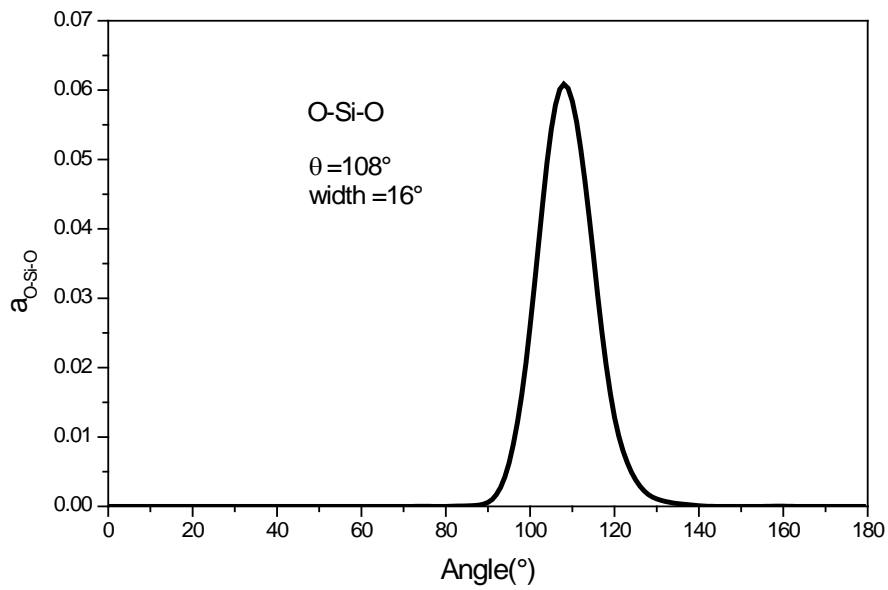


Figure III.4 : Fonction de distribution angulaire pour la liaison O-Si-O

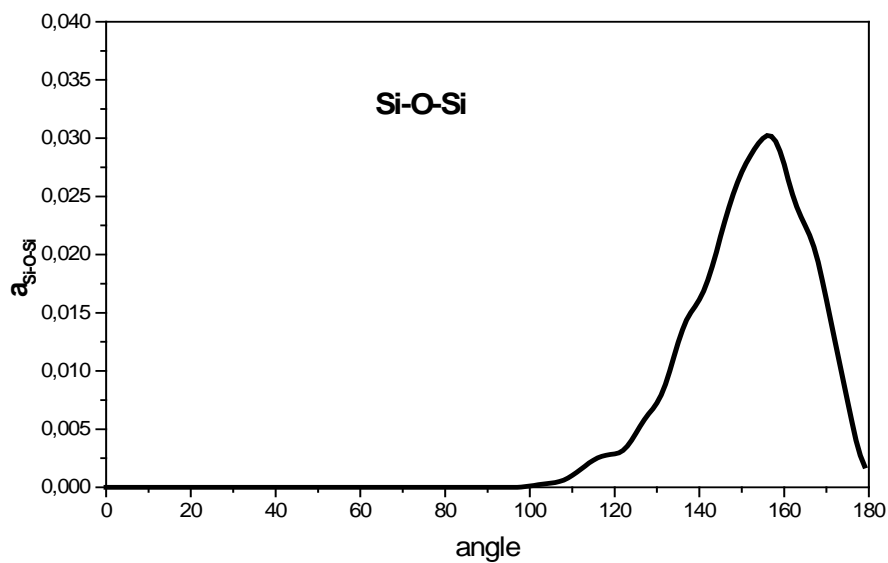


Figure III.5 : Fonction de distribution angulaire pour la liaison Si-O-Si

III.2.1 Statistique d'anneaux :

Connaissant les positions des atomes dans la matrice vitreuse, il est possible de déterminer la taille et le nombre de cycles de tétraèdres présents dans la matrice. Ainsi la dynamique moléculaire donne accès à la statistique d'anneaux dont les résultats pourront être comparés au moins de manière qualitative, aux conclusions issues des spectres Raman. On définit un anneau de taille n comme un anneau comportant (n) cations, soit des siliciums. La figure III.6 présente la répartition statistique des anneaux en fonction de leur taille dans le cas de la silice.

Les anneaux de taille 3 et 4 sont très intéressants parce qu'ils peuvent être reliés aux bandes D1 et D2 situées respectivement à 409 et 606cm^{-1} dans le spectre Raman de la silice amorphe SiO_2 . Ces bandes sont interprétées comme des défauts dans la matrice vitreuse.

On note sur cette figure que le verre est constitué d'une majorité de cycle de taille 6 et 7 et que les anneaux de taille 2 sont inexistant.

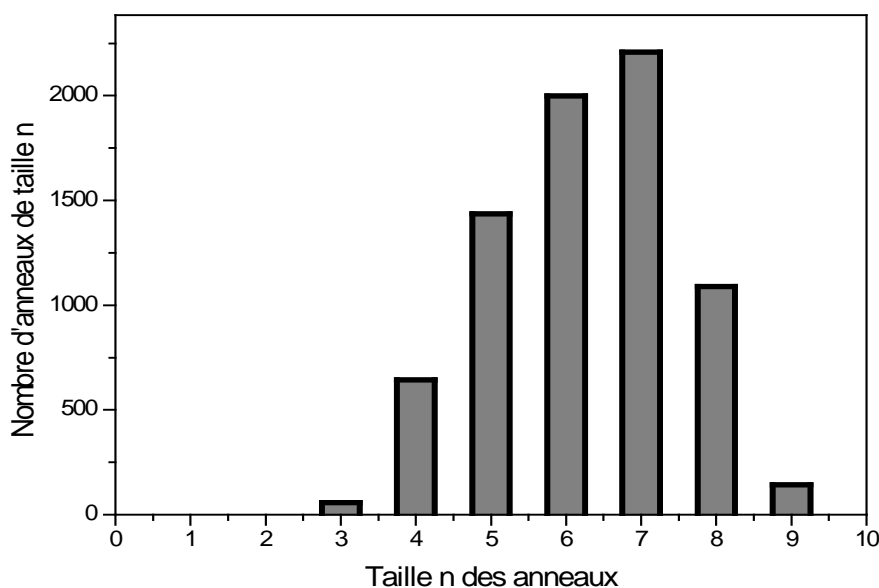


Figure III.6 : statistiques des anneaux en fonction de la taille

Dans la figure III.7, on donne une représentation de ces anneaux dont la taille varie de 3 à 9.

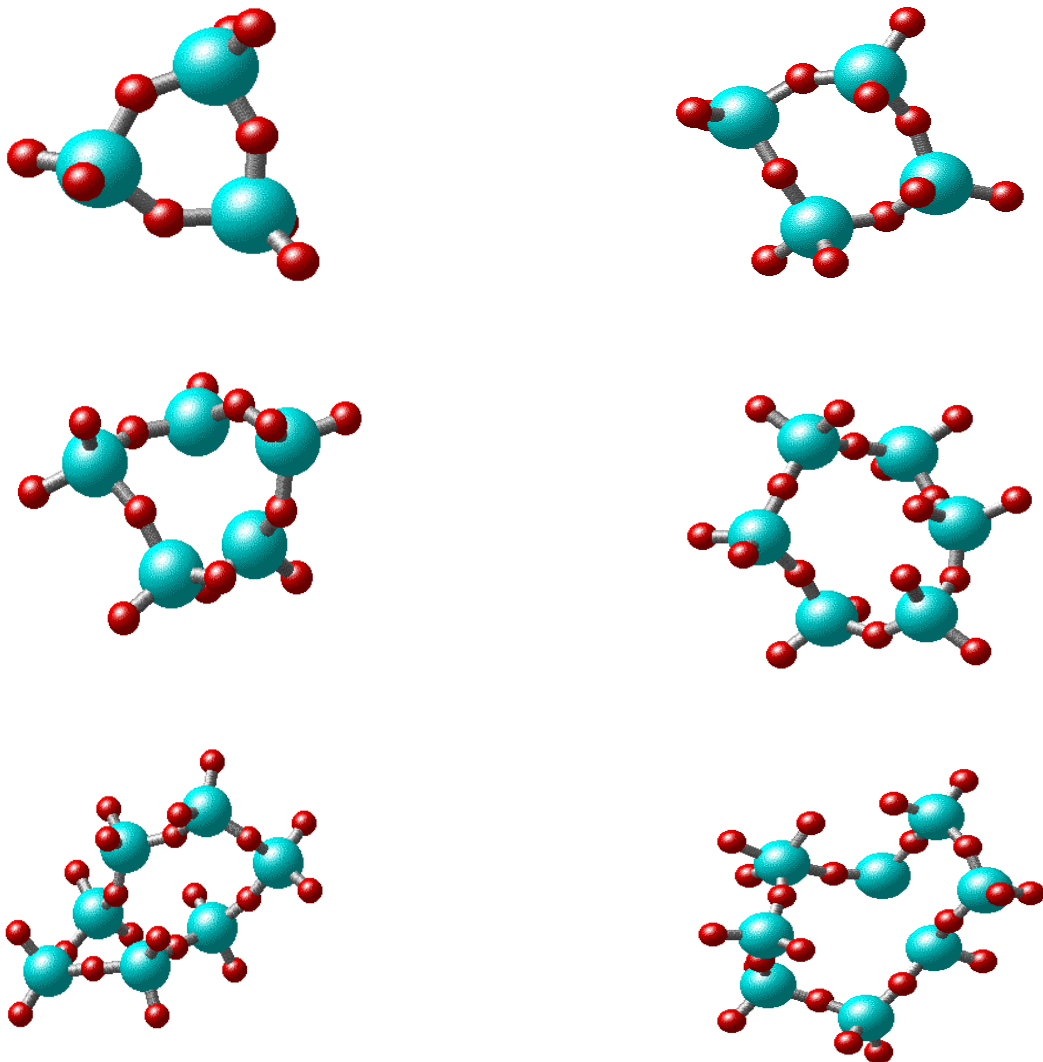


Figure III.7 : Les différentes tailles d'anneaux existents dans notre matrice vitreuse.

Les oxygènes en rouge et les silices en bleu.

III-3 Conclusion :

Nous avons étudié la structure du verre SiO_2 par dynamique moléculaire en utilisant dans le potentiel en plus de la partie à deux corps une partie à trois corps pour réduire les défauts de structures qui apparaissent avec les autres potentiels. La structure est en bon accord avec les résultats de la littérature et nous rappelons ici les résultats importants sur la structure de ce verre.

Le verre est composé de tétraèdre SiO_4 reliés par un sommet oxygène. Ces tétraèdres se referment sur eux même pour donner naissance à la structure d'anneaux. Nous avons montré que les anneaux majoritaires sont de tailles 6 et 7.

Chapitre IV : Dopage de la silice vitreuse en Erbium : $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ **IV-1- Mise en place de la simulation :**

Le dopage des matrices vitreuses par des ions terre rare présente un intérêt double : soit on utilise l'ion luminescent pour ses propriétés émettrices en vue d'application dans le domaine de l'optique intégrée pour la réalisation de lasers ou d'amplification par exemple [45, 46, 47], soit il est utilisé comme sonde locale pour déterminer la structure de la matrice.

Les verres à base de silice dopée par des ions des terres rares jouent un rôle important dans le développement d'éléments optiques actifs comme amplificateurs et lasers de petite taille, mais d'une grande efficacité. Notre objectif dans ce chapitre était l'étude de propriétés structurale du verre de silice dopé par l'erbium par la méthode de dynamique moléculaire.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé un fichier de cristobalite SiO_2 contenant 5184 atomes ou on remplace 2% d'atomes de silicium par de l'erbium. La valeur de l'arête de la boîte de simulation a été fixée de façon à obtenir la densité expérimentale. Les caractéristiques de la simulation ainsi réalisée sont rassemblées dans le tableau IV.1

Nombre d'atome de Er	36
Nombre d'atome de Si	1692
Nombre d'atome de O	3438
Taille de boîte	42.4958 Å
Densité simulée	2.33 g/cm³
Pas de temps	0.001 ps
Rayon de coupure	8Å

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

Les paramètres des paires de potentiel sont reportés dans le tableau IV.2. On a employé aussi un terme à trois corps pour tenir compte de la directivité de la liaison.

Les paires	A_{ij} (ev)	$\rho_{ij}(\text{A}^\circ)$	c (ev)	$\beta_{ij}(\text{A}^\circ)$
Er-Er	1024.97	0.29	0.0	2.60
Er-Si	624.00	0.29	0.0	2.60
Er-O	70000.00	0.21	-50.0	2.60
Si-Si	1171.6604	0.29	0.0	2.29
Si-O	1848.94	0.29	0.0	2.34
O-O	452.5593	0.29	0.0	2.34

Tableau IV .2 : Paramètre du potentiel pour le verre SiO_2 : Er

IV-2 Structure locale de l'erbium :

Dans cette partie, on se propose d'étudier l'environnement local de l'ion erbium dans le verre SiO_2 . La figure IV.1 présente la fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – O. Cette fonction présente un premier pic très fin dont le maximum est situé à 2.38 Å, avec une largeur à mi-hauteur de 0.08 Å. Cette fonction décroît vers une valeur proche de 0 pour une distance de 2.68 Å; ceci indique que la première sphère de coordination, à l'intérieur de laquelle vont se situer les oxygènes, est très bien définie, ce qui rend le choix d'un rayon de coupure, utilisé pour définir la liaison Er-O, moins arbitraire que dans le cas où la fonction de distribution radiale ne présente pas de minimum nul.

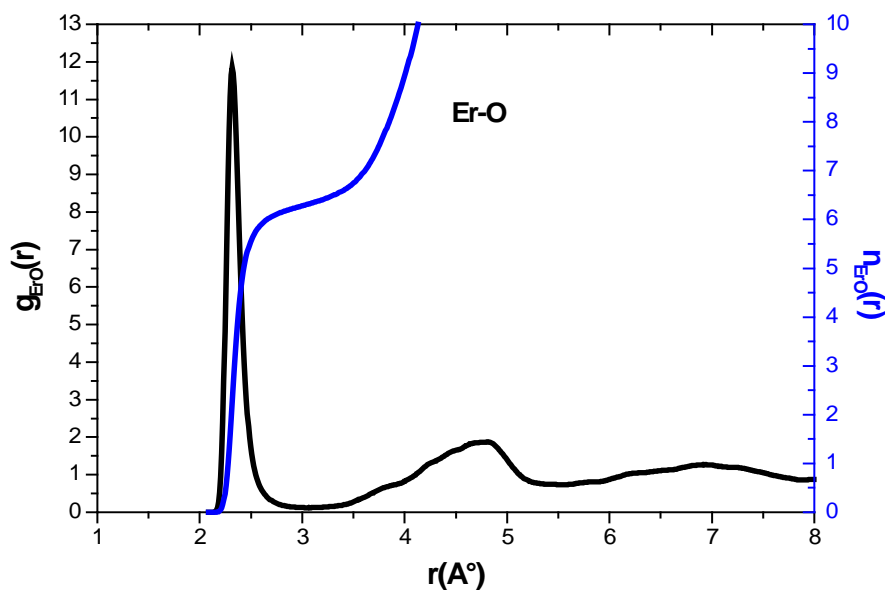


Figure IV.1 : Fonction de distribution radiale et cumulée pour la paire Er-O

La fonction de distribution cumulée permet de déterminer la valeur de la coordination moyenne Er – O. Cette coordination moyenne vaut 5.24 à une distance Er – O de 2.68 Å qui correspond au premier minimum de la fonction de distribution radiale.

Dans leur étude d'un verre PbO.SiO_2 dopé erbium Peres et *al.* [48] on obtenu une coordination Er-O moyenne de 6.31 et une distance Er-O de 2.36 Å.

Cependant, pour déterminer plus précisément la nature des sites présents dans le verre, nous avons également calculé le nombre d'oxygène compris dans la première sphère de coordination de l'Erbium site par site. Le résultat est présenté sur la figure IV.2

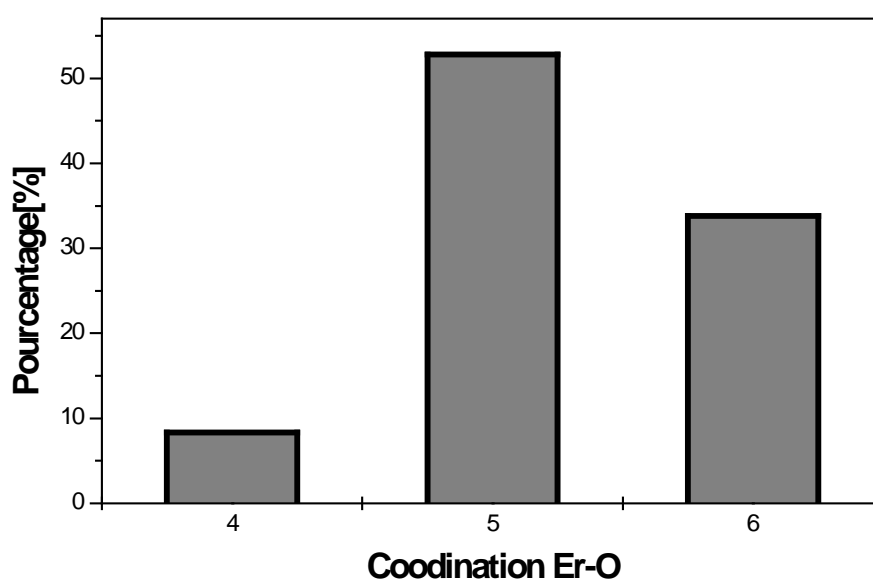


Figure IV.2 : coordination de la paire Er – O en pourcentage

On trouve pour l'Erbium une coordination allant de 4 à 6, soit trois types de sites. On note cependant la présence de deux sites majoritaires : les ions erbium s'entourent préférentiellement de 5 ou de 6 voisins oxygènes.

Sur la figure IV.3, on a représenté les fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – Si

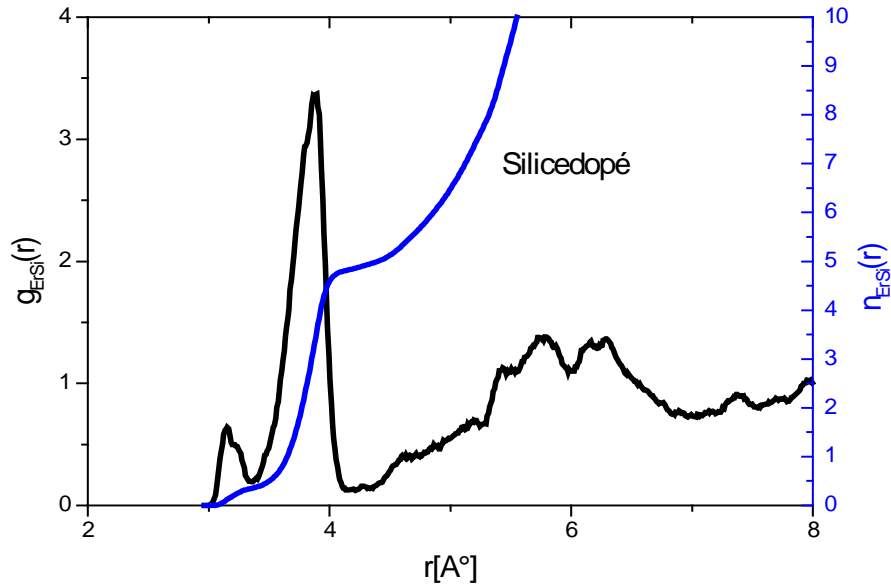


Figure IV.3 : fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – Si

Dans la fonction de distribution radiale, on distingue un premier pic assez large dont le maximum est situé à 3.89 \AA et un pré-pic beaucoup moins intense situé à 3.16 \AA . La coordination Er – Si, déterminée à 4.10 \AA , vaut 4.82.

Cette coordination est proche de la coordination Er – O ce qui signifie que tous les atomes d'oxygènes de la première sphère de coordination de l'erbium sont liés, en moyenne à un cation Si.

Afin de déterminer l'origine des structures observées dans la fonction de distribution radiale $g_{\text{ErSi}}(r)$, nous avons analysé l'arrangement spatial des atomes situés dans une sphère de 4.0 \AA autour de chaque europium. Le pré-pic à 3.16 \AA dans la fonction de distribution est dû à la présence de siliciums qui partagent deux oxygènes avec l'erbium comme indiqué sur la figure IV.4.b. Nous avons de plus remarqué que l'arrangement typique d'un tétraèdre SiO_4 autour de l'erbium consiste à placer l'atome d'erbium dans le prolongement d'une liaison Si – O (on minimise ainsi l'énergie potentielle du terme Er – Si puisque la distance Er – Si est alors maximale) comme indiqué sur le schéma a de la figure IV.4.a Si on considère que la distance Er – O vaut 2.2 \AA et que la distance Si – O est de 1.6 \AA , on trouve une valeur pour la distance Er – Si de 3.8 \AA proche de la valeur 3.89 \AA obtenue à partir de la fonction de distribution. La différence provient d'une part des variations possibles dans les valeurs de distances Er – O et Si – O et de la valeur de l'angle Er – O – Si qui n'est pas 180° dans tous les cas.

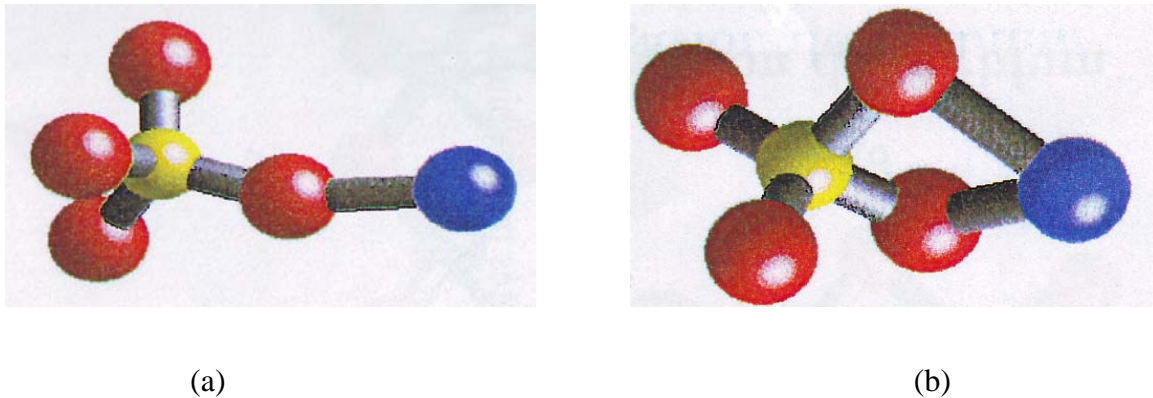


Figure IV.4 Représentation schématique de (Si en jaune, O en rouge, Er en bleu)

IV-3 : Agrégation des ions terre rare :

Le nombre d'atomes impliqués dans nos simulations, bien que largement inférieur à celui relatif aux systèmes macroscopiques réels, nous a permis d'introduire dans la boîte simulée une quantité de dopants suffisante pour étudier le phénomène d'agrégation des terres rares dans une matrice amorphe.

Sur la figure **IV.5** sont représentées les fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – Er.

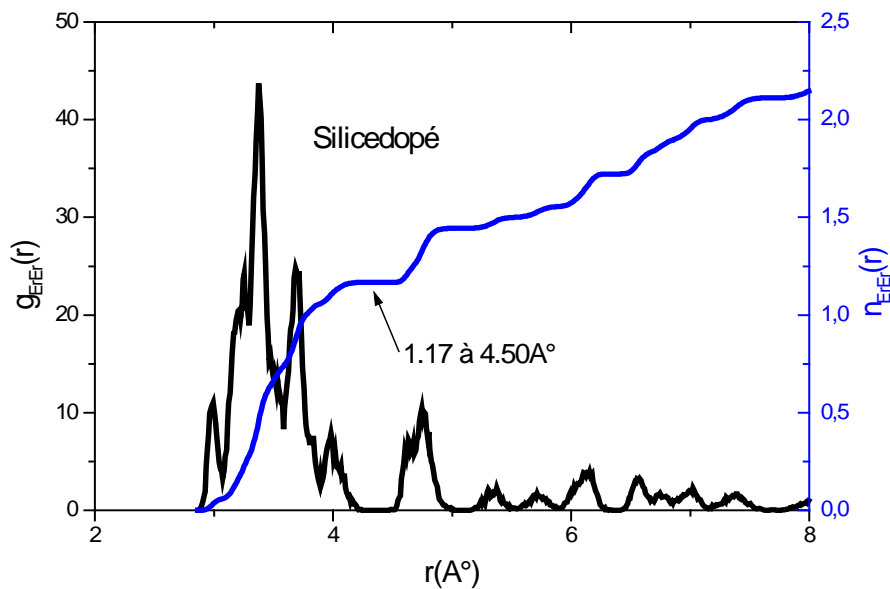


Figure IV.5 : fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Er – Er.

Sur la fonction de distribution radiale, on distingue un pic très large situé dans la région de 2.88 Å à 4.20 Å et présentant deux maxima majoritaires situés à 3.38 Å et 3.67 Å.

La présence de ces deux maxima peut être interprétée comme une indication de la possibilité de regroupement des terres rares. Cependant, cette éventualité doit être modulée par la fonction de distribution cumulée qui indique que l'Erbium est entouré en moyenne de 1.17 pour un rayon de coupure de 4.50 Å. Pour déterminer avec certitude l'existence de tels agrégats, nous nous sommes basés sur le fait que la distance Er – O est très bien définie et peut donc être considérée comme une liaison.

Nous avons alors appelé « agrégat de taille n » un ensemble de n ions Erbium reliés deux à deux par ou moins un oxygène. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure IV.6 qui indique la répartition statistique du nombre de cas rencontrés en fonction de la taille des agrégats.

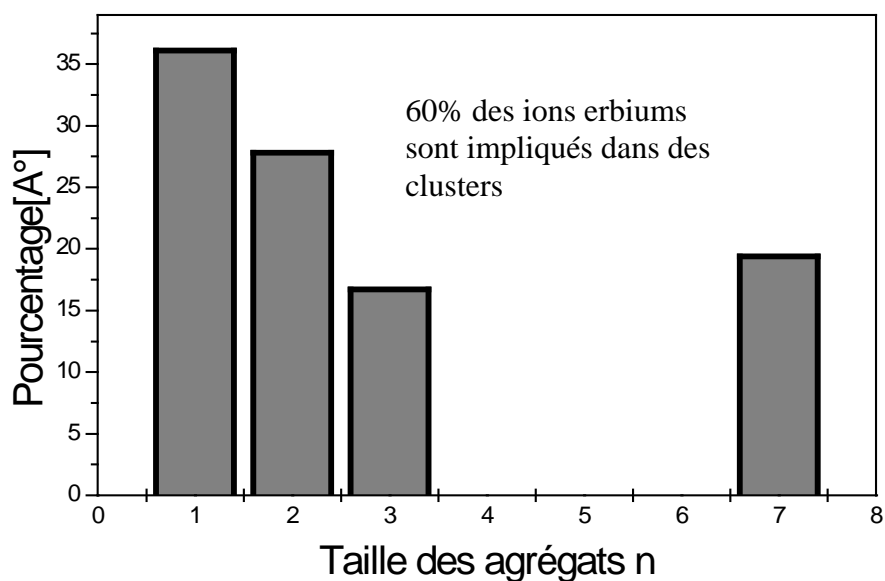


Figure IV.6 : répartition statistique des agrégats en fonction de la taille

On observe ainsi que dans le verre presque 40% des erbiums sont isolés dans la matrice et que 60% des ions sont impliqués dans des clusters. Cependant, la présence d'agrégats de taille 2 à 7 permet d'expliquer la forme de la fonction de distribution radiale. Expérimentalement, la présence d'agrégats est généralement étudiée par la mesure de déclin de fluorescence.

En étudiant les environnements des erbiums qui appartiennent à des agrégats, nous avons, en effet, remarqué que ces ions étaient liés les uns aux autres par au moins deux oxygènes, figure IV.7 ; la distance entre deux erbiums est d'environ 3.37 Å, correspondant au premier pic de la fonction de distribution radiale, distance trouvée dans l'agrégat de taille 2. Cependant, la distance 3.67 Å trouvée dans l'agrégat de taille 3 correspond au deuxième pic de la fonction de distribution radiale.

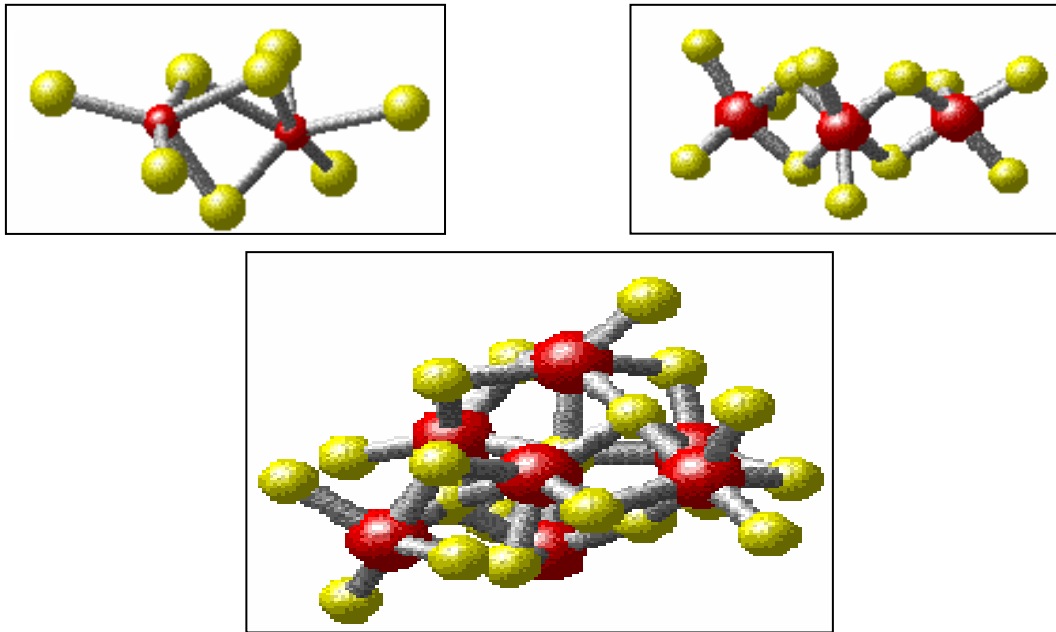


Figure IV.7 : agrégats de taille 2, 3 et 7 (Er en jaune, O en rouge)

Sur la figure IV.8, on donne une représentation des atomes d'erbiums dans la matrice vitreuse de la silice.

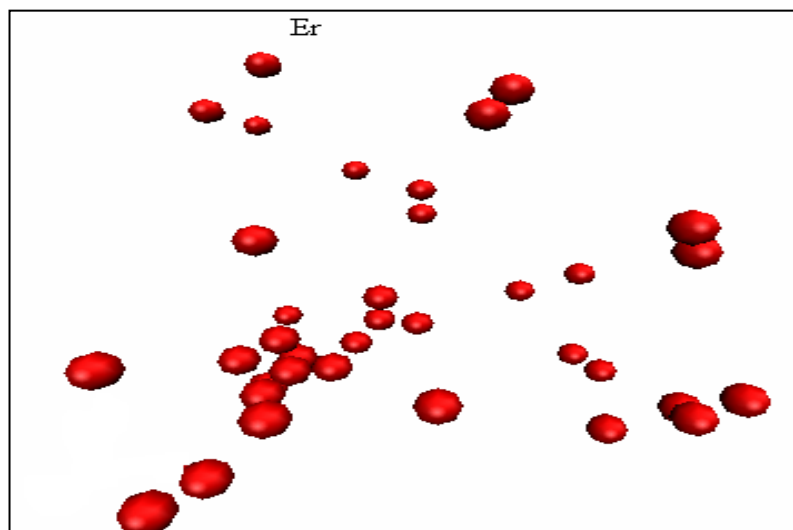


Figure IV.8 : représentation des atomes Er dans SiO_2

IV-4 Conclusion :

La dynamique moléculaire nous a permis d'analyser l'environnement local de la terre rare erbium. La sphère de coordination de la paire Er – O est très bien définie ce qui donne une distance de liaison précise et qui est en bon accord avec celle donnée dans la littérature. Il ressort de cette étude que l'erbium tend à former des agrégats et qu'une grande majorité de ces ions sont impliqués dans ces agrégats. On a observé que ces agrégats sont de taille deux, trois et sept. On doit noter que ces agrégats sont néfastes pour l'émission lumineuse.

CHAPITRE V : Codage de la silice vitreuse en calcium et en erbium

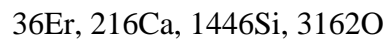
V-1 Introduction :

Le dopage des matériaux silicatés par les ions de l'erbium permet par ailleurs de réaliser divers composants optiques (lasers, amplificateurs) [49] utilisés dans l'industrie vu les propriétés optiques que l'erbium fournit mais le rendement de ces composants est toujours au-dessous de ce que nous désirons. Alors qu'on peut l'améliorer si on trouve le moyen de contrôler le comportement des ions de l'erbium dans les matrices silicatées, qui tendent à se regrouper et créent des clusters en atténuant le signal émis, par un transfert d'énergie entre eux. Donc, pour s'en passer de ce problème, on s'attend à ce que le codage en calcium disperse efficacement les ions d'erbium. Ce travail est une tentative pour bien comprendre l'effet du calcium dans la structure du matériau.

Notre travail consiste à lancer une simulation numérique utilisant la technique de la dynamique moléculaire afin d'examiner la modification de la structure dû au codage.

V-2 La simulation numérique :

L'échantillon simulé est codé en erbium et en calcium. La composition était comme suit :



L'ensemble est confiné dans une boîte de 42.261Å d'arête. Au cours de calcul, l'algorithme de Verlet était utilisé pour intégrer les équations classiques de Newton décrivant le mouvement des 5000 atomes dans la boîte de simulation.

Le potentiel interatomique choisi dans le calcul est celui développé par Feuston et Garofalini. Ce potentiel est composé de deux parties: un terme à deux corps décrivant l'interaction entre une paire atomique ; il est donné par l'équation (V.1). Notons que cette partie du potentiel est modifiée en ajoutant un terme répulsif en r^{-6} comportant le paramètre C_{ij} pour des raisons de calcul.

$$V_{ij}^2 = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right) - \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \quad (\text{V.1})$$

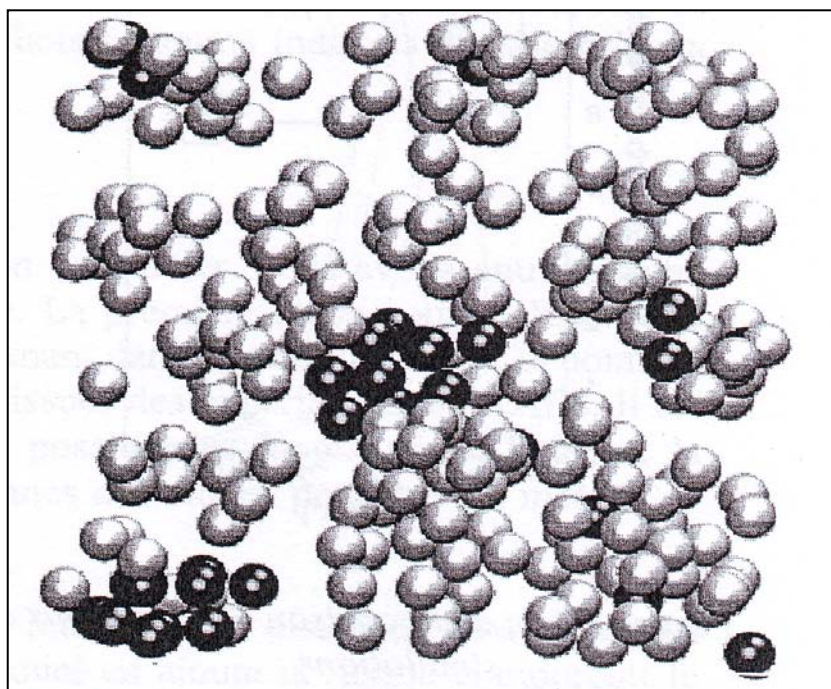
L'autre terme de trois corps décrit la liaison covalente Si – O et Ca – O. Ce terme a été présenté dans le chapitre II contenant une expression qui dépend du triplet.

Les paramètres des potentiels à deux et à trois corps sont rassemblés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : paramètres des potentiels à deux et à trois corps

	Er-O	Er-Si	Er-Ca	Er-Er	Ca-O	Ca-Si	Ca-Ca	Si-O	Si-Si	O-O
$A_{ij}(\text{ev})$	70000	224	984	1025	4061	4006	17922	1849	1172	453
$\rho_{ij}(\text{A}^\circ)$	0.21	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
$\beta_{ij}(\text{A}^\circ)$	2.60	2.60	2.20	2.60	2.60	2.20	2.20	2.34	2.29	2.34
$C_{ij}(\text{ev.A}^\circ)$	-50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i-j-k	$\lambda_{jlk}(\text{ev})$		θ_{jlk}^0		$\gamma_{ij} = \gamma_{ik}(\text{A}^\circ)$		$r_{ij} = r_{ik}(\text{A}^\circ)$			
Ca-O-Ca	6.2		109.5		2.0		2.6			
O-Ca-O	150		109.5		2.8		3.0			
Si-O-Si	6.2		109.5		2.6		3.0			
O-Si-O	150		109.5		2.6		3.0			

A partir de ces paramètres et un fichier de positions des atomes, nous pouvons construire une image de la structure qui est présentée par la figure V.1, où on a l'arrangement des atomes d'erbium et de calcium dans la boîte simulée.

**Figure V.1** : image de l'arrangement atomique des Er et Ca dans la boîte simulée

(noir: Er, gris : Ca)

La formation des clusters est apparente mais à une échelle réduite, ce qui n'est pas trop clair (deux clusters), de même pour le regroupement des Ca autour de ces clusters. Les statistiques figurées sur les tableaux V.2, présente les pourcentages de coordinations des ions d'erbium et

de calcium aux oxygènes ainsi que le taux de coordination de deuxième voisin pour chaque espèce.

Er		Deuxième voisins			Ca		Deuxième voisins		
Coordinations Er-O _n	Nombre de cas	Er	Ca	Si	Coordinations Ca-O _n	Nombre de cas	Er	Ca	Si
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
2	0	0	0	0	2	0	0	0	0
3	0	0	0	0	3	2.8	4.5	18.2	77.3
4	0	0	0	8	4	74.1	3.3	25.9	70.8
5	55.6	44	14	42	5	22.2	3.5	39.5	57
6	36.1	60.5	15.1	24.4	6	0.9	0	47.1	52.9
7	8.3	84.8	3	12.1	7	0	0	0	0
8	0	0	0	0	8	0	0	0	0
9	0	0	0	0	9	0	0	0	0
10	0	0	0	0	10	0	0	0	0

Tableau V.2 : statistique de coordinations des ions d'erbium et de calcium

On remarque que pour les ions d'erbium, les coordinations 5 et 6 sont dominantes où les ions Er sont liés respectivement à cinq ou à six atomes d'oxygènes ; ces derniers prennent encore l'erbium en majorité comme le deuxième voisin ce qui justifie la formation des clusters. Dans nos calculs, on avait 16 atomes de Ca pour un atome d'erbium ; pour cette concentration le calcium n'a aucun effet sur la dispersion des ions d'erbium.

On a proposé d'agrandir la boîte de simulation, du coup on augmente le nombre d'atome ; cela est fait afin d'améliorer les statistiques et nous facilite l'étude des agrégats en agrandissant le volume.

V-2-1 Agrandissement de volume de la boîte de simulation

La nouvelle boîte cubique est huit fois plus grande que l'ancienne, donc ses arêtes sont doubles de la précédente. Pour reproduire les positions des atomes sans mettre deux atomes à la même place en évitant une réaction qui libère une énergie importante (explosion), on s'est inspiré du fichier de position utilisé précédemment. Le nouveau fichier de position atomique est généré par un programme informatique écrit au labo qui double d'abord l'arête du cube de simulation et reprend chaque position d'atome utilisée précédemment pour générer huit autres atomes en décalant d'une distance d'une arête dans différentes directions.

Les nouvelles simulations ont été faites sur une boîte de 81Å d'arête et de :

$$288 \text{ Er}, 1728 \text{ Ca}, 11568 \text{ Si}, 26160 \text{ O}$$

Donc le nombre total est presque 40 mille atomes.

V-2-2 Simulation numérique :

La boîte simulée contient un nombre d'atomes de Ca égal à 1728 ce qui correspond à une concentration de $(Ca/Er = 6)$. La structure illustrée par la figure V.2 présente toujours des agrégats de l'erbium bien que les atomes de calcium se regroupent autour de ces agrégats. On remarque qu'ils n'ont pas le pouvoir de disperser les ions d'erbium.

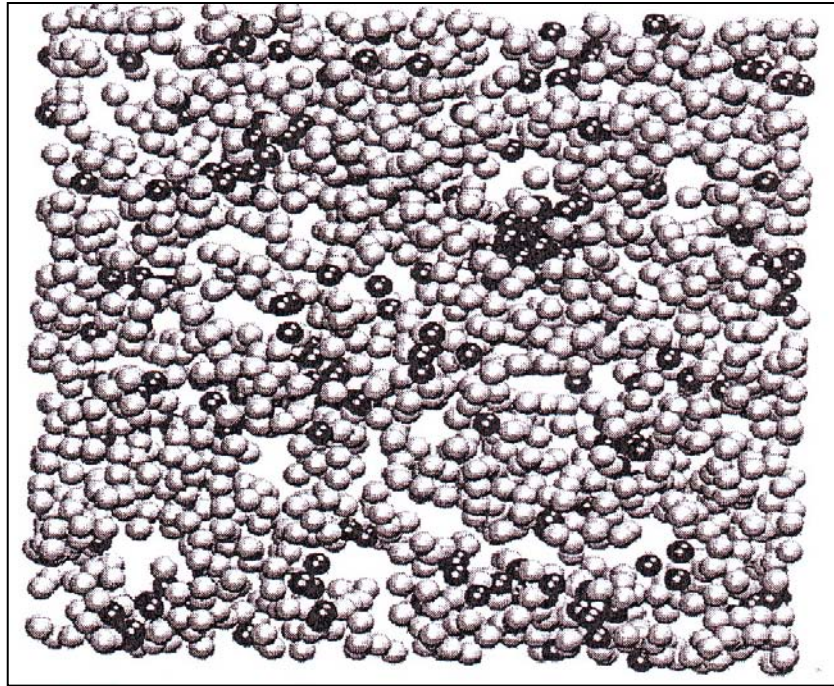


Figure V.2 : représentation graphique de l'arrangement des atomes de Ca et de Er

Dans les Tableaux V.3, l'erbium a gardé un nombre de coordination aux oxygènes et aux formations des agrégats supérieurs pour les coordinations cinq et six ; la coordination 4 s'est montré moins importante mais significatif par rapport aux autres coordinations qui sont très faibles ou carrément nulles. Ce qui est important dans ces statistiques c'est la disposition des calciums par rapport aux erbiums dont les statistiques nous montre des taux remarquables des calciums comme deuxième voisin aux erbiums mais pas le contraire, ce qui interprète le regroupement des calciums autour des clusters d'erbium.

Er	Deuxième voisins
----	------------------

Coordinations Er-O _n	Nombre de cas	Er	Ca	Si
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	1.7	15.8	31.6	52.6
4	18.8	22.9	18.2	58.9
5	46.5	32.7	24.7	42.7
6	30.6	41.6	20.3	38.1
7	1.7	36.2	34	29.8
8	0.7	56.5	21.7	21.7
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0

Ca		Deuxième voisins		
Coordinations Ca-O _n	Nombre de cas	Er	Ca	Si
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	3.2	6.6	14.2	79.2
4	74.1	5.6	25.4	69.1
5	22.1	3.3	29.6	67
6	0.6	4.3	34.8	60.9
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0

Tableaux V.3 : statistique de coordination des ions de calcium et d'erbium

V-3 Conclusion :

Des études précédentes ont montré que l'aluminium disperse d'une manière non significative et à de fortes concentrations les agrégats d'erbium formés dans la silice vitreuse mais le rendement reste faible par rapport à ce que les expérimentateurs désirent. On s'attendait à ce que le codage de la silice vitreuse en erbium et en calcium disperse mieux les agrégats d'erbium qui sont néfastes à l'émission optique et du coup on améliore le rendement.

Les résultats des simulations faites au cours de cette étude montrent que le caractère dispersif des agrégats d'erbium ne se présente pas. On a remarqué dans les représentations des structures et dans les valeurs des statistiques que le calcium se regroupe et entoure les clusters d'erbium.

On pense qu'il faut lancer des calculs à des concentrations plus élevées pour mettre en évidence ce caractère dispersif.

Conclusion générale

Au regard des données expérimentales concernant la caractérisation structurale des verres, il est souvent difficile de tirer des informations détaillées sur l'organisation spatiale de ces matrices à courte ou moyenne distance. Dans cette étude nous avons mis à profit les progrès réalisés sur les techniques de simulation numérique pour modéliser ces structures aux niveaux microscopique et en déduire les propriétés macroscopiques observables expérimentalement. La simulation par dynamique moléculaire apparaît en effet comme un outil complémentaire et nous avons montré qu'elle pouvait se révéler utile pour déterminer à la fois la structure générale d'un verre ainsi que les différents environnements locaux des dopants introduits dans les matrices.

Nous avons étudié la structure du verre SiO_2 par dynamique moléculaire en utilisant dans le potentiel en plus de la partie à deux corps une partie à trois corps pour réduire les défauts de structures qui apparaissent avec les autres potentiels. La structure est en bon accord avec les résultats de la littérature et nous rappelons ici les résultats importants sur la structure de ce verre.

Le verre est composé de tétraèdre SiO_4 reliés par un sommet oxygène. Ces tétraèdres se referment sur eux même pour donner naissance à la structure d'anneaux. Nous avons montré que les anneaux majoritaires sont de taille 6 et 7.

La simulation du système $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ nous a permis d'analyser l'environnement local de la terre rare erbium. La sphère de coordination de la paire $\text{Er} - \text{O}$ est très bien définie ce qui donne une distance de liaison précise et qui est en bon accord avec celle donnée dans la littérature. Il ressort de cette étude que l'erbium tend à former des agrégats et qu'une grande majorité de ces ions sont impliqués dans ces agrégats. On a observé que ces agrégats sont de taille deux, trois et sept. On doit noter que ces agrégats sont néfastes pour l'émission lumineuse.

Quant au codopage de la silice en erbium et en calcium, on a espéré que le calcium disperse mieux les agrégats d'erbium et atteindre le rendement désiré par les expérimentateurs.

Les résultats des simulations faites au cours de cette étude montrent que le caractère dispersif des agrégats d'erbium ne se présente pas. On a remarqué dans les représentations des structures et dans les valeurs des statistiques que le calcium se regroupe et entoure les clusters d'erbium.

Conclusion générale

Vu les moyens dont on dispose, on n'a pas pu réaliser des calculs avec différentes concentrations. On signale que la concentration employée dans nos calculs est de 16 atomes de calcium pour un atome d'erbium.

On pense qu'il faut lancer des calculs à des concentrations plus élevées pour mettre en évidence ce caractère dispersif, des concentrations telles que ($\text{Ca/Er} = 20$ et $\text{Ca/Er} = 30$)

Bibliographie

- [1] V.C. Costa, M.J. Lockhead, K.L. Bray, Chem. Matter. 8 (1996) 783.
- [2] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, T. Handa, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3430.
- [3] M.J. Lockhead, K.L. Bray, Chem. Matter. 7 (1995) 572.
- [4] F. Bata, Rapport de Stage, Université d'Angers N° d'ordre 32 (2005).
- [5] S.A. Brawer and M.J. Weber, Phys. Rev. Letters 45 (1980), 460.
- [6] Frank Wagner, Laurent Gallais, Jean-Yves Natoli, Mireille Commandré Spectroscopie De Luminescence Pour L'analyse De Verres Soumis à Des Fluxlumineux Intenses
- [7] S.A. Brawer and M.J. Weber, J. Chem. Phys. 75 (1981), 75.
- [8] S.A. Brawer and M.J. Weber, J. Lumin. 24-25 (1981), 115.
- [9] S.A. Brawer and M.J. Weber, J. Non-Cryst. Solids 52 (1982), 321.
- [10] S.A. Brawer and M.J. Weber, J. dePhysique 43: C9 (1982), 291.
- [11] G. Cormier, J.A. Capobianco and C.A Morison, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994), 755.
- [12] G. Cormier, J.A. Capobianco, C.A Morison and A. Monteil, Phys. Rev. B 48 (1993), 16290.
- [13] G. Cormier and J.A. Capobianco, Europhys. Lett. 24 (1993), 743.
- [14] G. Cormier, J.A. Capobianco and A. Monteil, J. Non-Cryst. Solids 168 (1994), 115.
- [15] G. Cormier, T. Peres and J.A. Capobianco, J. Non-Cryst. Solids 195 (1996), 125.
- [16] MACKENZIE J.D. *Modern aspects of the vitreous state*. Butterworth, London, vol. I (1960), vol. II(1962), vol. III(1964).
- [17] H.E. Hoefdraad J. Solid Stat. Chem. 'The charge-transfer absorption band of Eu³⁺ in oxides' 15 (1975) 175
- [18] L. Van Pieteron 'Charge transfer and 4f_n-4f_{n-1}5d luminescence of lanthanide ions' thèse, Université de Delft (2001)
- [19] W.W. Zhang, W.P. Zhang, Z.M. Qi, L. Lou, C.S. Shi, M. Yin, Y.S. Zhang, S.D. Xia 'Unusual luminescence of Eu³⁺ in nanocrystalline Y₂O₃ depending on the local

- structure' (soumis)
- [20] A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, F. Kummer, U. Herr, R. Tidecks, K. Samwer J. Appl. 'Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ' Phys. 86 (1999) 3129
- [21] S. Todoroki, K. Hirao, and N. Soga. *Origin of inhomogeneous linewidth of Eu^{3+} fluorescence in several oxide glasses*, Journal of Applied Physics 72 (1992) 5853.
- [22] C. Brecher and L. A. Riseberg. *Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: Aspects of spectroscopic analysis of coordination structure*, Physical Review B 13 (1976) 81.
- [23] C. Brecher, L. A. Riseberg, and M. J. Weber. *Site-dependent variation of Spectroscopic relaxation parameters in Nd glasses*, Journal of Luminescence 18-19 (1979) 651.
- [24] C. Brecher and L. A. Riseberg. *Laser-induced fluorescence line-narrowing in rare-earth-doped glasses: Spectroscopic variations and their structural implications*, Journal of Non-Crystalline Solids 40 (1980) 469.
- [25] Y. Gao, M. Yamaga, C. Ogihara, K. P. O'Donnell, and B. Henderson. *Fluorescence line narrowing-Zeeman spectroscopy of Cr^{3+} -doped $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ garnet crystals*, Journal of Physics: Condensed Matter 4 (1992) 7307.
- [26] V. Ponçon. *Spectroscopie laser appliquée à l'analyse microstructurale. La nucléation Et la croissance dans les matrices vitreuses réactionnelles dopées par les ions Eu^{3+} et Cr^{3+} sondes locales luminescentes*, Thèse de doctorat de l'Université Lyon 1. (1987) 221 p.
- [27] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, and T. Charpentier. *Structural features of a Eu^{3+} doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching*, Journal of Non Crystalline Solids 328 (2003) 207.
- [28] L. Cormier, D. Ghaleb, J. M. Delaye, and G. Calas. *Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations*, Physical Review B 61 (2000) 14495.
- [29] S. Chaussédent. *Etude par simulation numérique de la structure et de la dynamique d'un ion luminescent en solution dans l'eau. Calcul des propriétés spectroscopiques.*, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers. (1997) 181.
- [30] S. Chaussédent, V. Teboul, and A. Monteil. *Molecular dynamics simulations of rare-earth-doped glasses*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 7 (2003) 111.

- [31] J. M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, and G. Calas. *Investigation of multicomponent silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics*, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 290.
- [32] W.H. Perss , B.P.Flannery, S.A.Teukolski and W.T Vetterling, *Numerical Recipes – The art of scientific computing, chapitre 15: Integration of ordinary differential equations*, Cambridge University Press, 1986.
- [33] L. Verlet, *Phys. Rev.* 165 (1967), 253.
- [34] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, pages 78-82, Oxford Science Publication, 1994.
- [35] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. *Empirical three-body potential for vitreous silica*, The Journal of Chemical Physics 89 (1988) 5818.
- [36] H.J.C. Berendsen and W.F. Van Gunsteren, in *Molecular Liquids, dynamics and interaction*, eds A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas and J. Yarwood, NATO ASI series C135, Reidel, New York, 1984
- [37] “DLPOLY is a package of molecular simulation routines written by W. Smith and T.R. Forester, copyright The Council for the Central laboratory of the Research Councils, Daresbury Laboratory at Daresbury, Nr. Warrington (1996).”
http://www.dl.ac.uk/TCSC/Software/DL_POLY/main.html et <http://www.cclrc.ac.uk/>
- [38] W. F. Van Gunsteren and H. J. C. Berendsen 1987, Groningen Molecular Simulation (GRO-MOS) Library Manuals. BIOMOS, Nijenborg, 9747 Ag Groningen, The Netherlands. Standard GROMOS reference.
- [39] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen and D.T. Case, *J. Comp. Chem.* 7 (1986), 230.
- [40] A.T. Bruner, X-PLOR: A System for X-Ray Crystallography and NMR. NewHaven and London: Yale University Press. (1992)
- [41] “Moldy is a general-purpose molecular dynamics simulation program useful for a wide range of simulation calculations of atomic, ionic and molecular systems.”
<http://www.earth.ox.ac.uk/keith/moldy.html>.
- [42] H. Melman and S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991), 107.
- [43] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.* 71 (1979), 4570.
- [44] A.C. Wright, A.G. Clare, A. Bachra, R.N. Sinclair, A.C. Hannon and B. Vessal, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 27 (1991), 239.
- [45] R.B. Greigor, F.w. lytle, J. Kortright and A. Fischer-Colbrie, *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1987), 311.

- [46] A. Bouajaj, M. Ferrari, M. Montagna, E. Moser, A. Piazza R. Campostrini and G. Carturan, *Phil. Mag. B* 71 (1995), 633.
- [47] M.J. Lockhead and K.L. Bray, *J.Non-Cryst.Solids* 170 (1994), 143.
- [48] T. Peres, D.A. Litton, J.A. Capobianco and S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* 221 (1997), 34.
- [49] John GOWAR. *Optical communication Systems*, Second Edition