



ENS CACHAN
4ème année

MATHIEU
BAUCHY
UPMC - LPTMC
Janvier 2009

STAGE DE M2
Étude structurale du silicate de sodium

Résumé

Les matériaux amorphes, comme les verres, font partie intégrante de notre quotidien mais font pourtant toujours l'objet d'une recherche active. L'étude structurale du silicate de sodium menée pendant mon stage, effectuée par Dynamique Moléculaire, permet d'accéder aux fonctions de distributions radiale et angulaire et de les comparer aux données obtenues expérimentalement, notamment par diffusion. Les simulations permettent, de plus, d'accéder à des renseignements plus fins, comme les contributions des différents premiers voisins.

S'il est établi que la silice pure peut subir une transition de rigidité sous l'effet d'une augmentation de la pression, l'influence de telles contraintes sur le silicate de sodium reste encore méconnue. Les outils d'analyse structurale et dynamique développés pour étudier le verre à pression atmosphérique sont utilisés pour mettre en évidence une telle transition et étudier ses manifestations.

Table des matières

1	Le cadre de travail	1
1.1	Le LPTMC	1
1.2	L'équipe de recherche	1
2	Théorie des contraintes et transition de rigidité	2
2.1	Généralités sur les verres	2
2.1.1	L'état vitreux	2
2.1.2	Classification des oxydes selon Zachariasen	3
2.1.3	Structure des verres silicatés	3
2.2	Théorie des contraintes	4
2.2.1	Le formalisme Lagrangien	4
2.2.2	Deux types de contraintes	4
2.2.3	Etats de rigidité d'un réseau	4
2.2.4	Théorie du champ moyen de la transition de rigidité dans les réseaux aléatoires	5
2.2.5	Application de la théorie du champ moyen aux silicates de sodium $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$	7
3	Travail effectué	9
3.1	Description de la simulation	9
3.1.1	Description du système	9
3.1.2	Interactions entre atomes	9
3.1.3	Méthode de la Dynamique Moléculaire	10
3.1.4	Obtention de la configuration initiale	10
3.1.5	Refroidissement du verre	10
3.2	Étude structurale	11
3.2.1	Validation de la simulation	11
3.2.2	Environnement du Silicium	12
3.2.3	Environnement de l'oxygène	14
3.2.4	Environnement du sodium	15
3.3	Étude de la diffusion	19
3.3.1	Intérêt	19
3.3.2	Méthode	19
3.3.3	Influence de la température	19
3.4	Influence de la pression	21
3.4.1	Intérêt	21
3.4.2	Methodologie	21

3.4.3	Fonction de corrélation totale	22
3.4.4	Coordinance du Silicium	22
3.4.5	Diffusion	24

Chapitre 1

Le cadre de travail

1.1 Le LPTMC

Dirigé par Pascal Viot, le laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (LPTMC) de l'Université Pierre et Marie Curie est une Unité Mixte de Recherche du CNRS.

Ses thèmes de recherche concernent principalement la réactivité chimique en phase liquide, les fluides et solides quantiques, la réactivité dans les milieux in-homogènes, les systèmes désordonnés, les fluides complexes et la mécanique statistique de la matière vivante. La démarche scientifique du LPTMC repose sur une approche théorique pluridisciplinaire des liquides, qui a pour base commune le recours à la mécanique statistique d'une part, et à la simulation (au sens large) d'autre part.

Au cours des quatre dernières années la double compétence du laboratoire en théorie et en simulation a permis de couvrir un très large spectre de problèmes s'étendant de la réactivité chimique en phase liquide au magnétisme quantique en basse dimensionalité, en passant par la transition vitreuse, les mécanismes de diffusion-réaction en milieu désordonné et fluctuant, ou encore les transitions conformationnelles dans les polymères biologiques, pour ne citer que quelques exemples.

1.2 L'équipe de recherche

Mon stage s'est déroulé dans le cadre du pôle *Physique statistique et modélisation pour la chimie, la géochimie et la biologie* du LPTMC, et plus précisément dans l'équipe *Simulations moléculaires et modélisation des liquides, des verres et des géomatériaux* composée de S. Bratos, B. Guillot, R. Kerner, R. Mazighi, A. Perera, N. Sator et M. Micoulaut, mon maître de stage.

Chapitre 2

Théorie des contraintes et transition de rigidité

2.1 Généralités sur les verres

2.1.1 L'état vitreux

Transition vers l'état vitreux

Le verre est un solide amorphe généralement obtenu en refroidissant rapidement un liquide (opération appelée trempe).

Au cours de la trempe, deux phénomènes peuvent avoir lieu en fonction de la vitesse de refroidissement : [3]

1. Si le refroidissement est suffisamment lent, on observe la formation d'une phase cristalline. Il y a alors discontinuité de certaines grandeurs physiques comme l'enthalpie (transition de phase du second ordre).
2. Si le refroidissement est suffisamment rapide, le liquide passe dans un état métastable surfondu. Sa structure se fige alors progressivement du fait de l'accroissement de la viscosité et du temps de relaxation. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement (c'est à dire à l'échelle de l'expérience ou de la simulation) pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée, ils se figent dans un état désordonné métastable : l'état vitreux.

Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse, notée T_g , est généralement définie comme la température pour laquelle la viscosité atteint la température de $10^{12} Pa.s$. La valeur de cette température dépend toutefois de l'histoire du système. Ainsi, plus la trempe est réalisée rapidement, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. On parle donc de façon plus rigoureuse d'un intervalle de température T_g , dont les bornes correspondent aux valeurs de T_g mesurées pour une vitesse de refroidissement 'élevée' et une vitesse de refroidissement 'faible'. [3]

Structure

Contrairement aux solides cristallins dans lequel règne l'ordre, les verres sont caractérisés par une structure qui peut-être, dans une certaine mesure, considérée aléatoire. Il n'y a plus aucune sorte d'invariance par translation. [2]

2.1.2 Classification des oxydes selon Zachariasen

On pourra trouver plusieurs systèmes de classification des verres. On peut par exemple proposer une classification basée sur le type de liaisons chimiques mises en jeu entre les atomes de la structure. Ces liaisons peuvent par exemple être de type : [3]

- métalliques,
- ioniques,
- covalentes,
- iono-covalentes...

La valeur élevée de l'électronégativité de l'oxygène fait des verres d'oxydes des verres à liaisons fortement iono-covalentes. En revanche, les chalcogénures, de type Ge_xSe_{1-x} ou Si_xSe_{1-x} forment des verres à liaisons covalentes.

Une grande partie des verres utilisés dans l'industrie contient des oxydes. Zachariasen a classé ces oxydes en trois grandes catégories :

1. Les formateurs de réseaux, qui participent à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel désordonné.
2. Les modificateurs de réseaux, qui n'intègrent pas le réseau vitreux : ils le dépolymérisent en rompant des liaisons covalentes.
3. Les oxydes intermédiaires, qui, comme leur nom le laisse supposer, ont un rôle mixte. Leur caractère formateur ou modificateur dépend de la composition du verre.

2.1.3 Structure des verres silicatés

Partons de la silice SiO_2 pure. Le réseau est formé d'atomes de Silicium qui sont chacun entourés de quatre atomes d'Oxygène plus proches voisins selon une configuration tétraédrique (voir figure 2.1). Chaque atome d'Oxygène est lié à deux atomes de Silicium et est qualifié d'*Oxygène pontant*.

Les atomes de Sodium injectés dans le réseau s'insèrent dans des sites qui étaient occupés par des atomes de Silicium : ils dépolymérisent le réseau. Ce faisant, ils induisent l'apparition d'Oxygènes reliés à seulement un atome de Silicium, qui sont qualifiés d'*Oxygènes non-pontants* (voir figure 2.1).

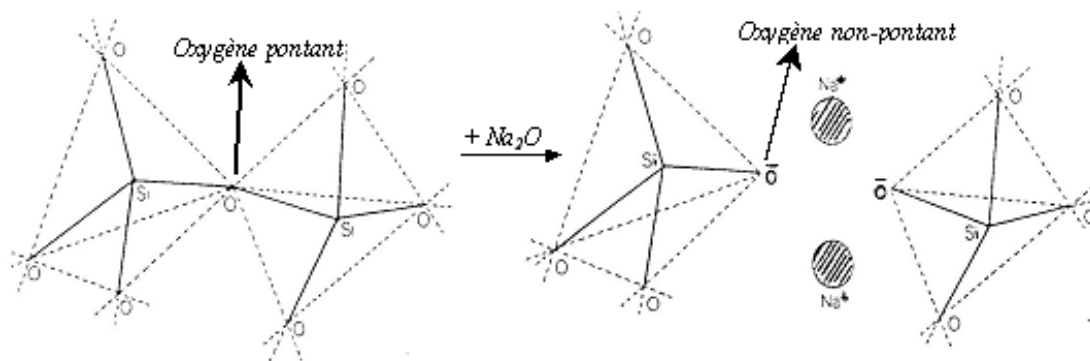


FIG. 2.1 – Action des atomes de Sodium sur le réseau de Silice.

2.2 Théorie des contraintes

2.2.1 Le formalisme Lagrangien

Une nouvelle compréhension de l'état vitreux, en terme de contraintes mécaniques, a été introduite par J.C. Phillips au début des années 80. Dans le cadre de cette théorie, les atomes sont assimilés à des points mécaniques et les liaisons covalentes à des barres d'un treillis désordonné. D'après le formalisme Lagrangien, un tel système est isostatique lorsque le nombre de degré de liberté par atome N_d est égal au nombre de contraintes par atome N_c . D'après Phillips, la vitrification est optimale lorsque cette condition est remplie.

La nombre de modes propres à fréquence nulle est :

$$f = N_d - N_c \quad (2.1)$$

2.2.2 Deux types de contraintes

On modélise les interactions inter-moléculaires à courte distance par deux types de contraintes.

1. Les forces centrales à deux corps, ou contraintes α , liées à l'étirement des liaisons chimiques (Bond Stretching ou BS).
2. Les forces non-centrales à 3 corps, ou contraintes β , liées au balancement de ces liaisons (Bond Bending ou BB).

2.2.3 Etats de rigidité d'un réseau

Il a été montré qu'un réseau pouvait présenter trois états différents de rigidité :

1. mou,
2. isostatique rigide,
3. rigide sur-contraint.

Les réseaux mous (Floppy ou F)

Ces réseaux correspondent aux valeurs positives de f (voir éq. 2.1), c'est à dire lorsque le nombre de contraintes par atomes est inférieur au nombre de degrés de liberté par atome. La structure est alors sous-contrainte et déformable.

Les réseaux isostatiques rigides (ou I)

Ces réseaux correspondent à $f = 0$ et représentent l'état optimal de contrainte. La structure est rigide, indéformable sans apport d'énergie.

Les réseaux rigides (ou R)

Ces réseaux correspondent aux valeurs négatives de f , c'est à dire lorsque le nombre de contraintes par atomes est supérieur au nombre de degrés de liberté par atome. La structure est alors rigide, indéformable et sur-contrainte.

Le passage d'un état à un autre est appelé *transition de rigidité*. Le nombre de contraintes par atome étant directement lié au nombre de liaisons chimiques dans la structure, c'est à dire au degré de polymérisation, on pourra influencer sur ce paramètre en ajoutant à la structure des modificateurs. Les modificateurs font en effet baisser le degré de polymérisation (voir 2.1.2).

2.2.4 Théorie du champ moyen de la transition de rigidité dans les réseaux aléatoires

Une fois les liaisons chimiques mises en jeu au sein du réseau modélisées par des contraintes α et β , il suffit de dénombrer les liaisons pour déterminer f .

Atomes dont la coordinence est supérieure à 2

Considérons tout d'abord un atome dont la coordinence r est supérieure à 2. Les contraintes α sont directement liées au nombre de liaisons chimiques : on dénombre une contrainte partagée entre deux atome par liaison chimie. Un atome de coordinence r supporte donc $n_\alpha = \frac{r}{2}$ contraintes d'étirement.

Pour un atome de coordinence $r = 2$, il y a une contrainte de balancement. Chaque nouvelle liaison met en jeu deux contraintes β supplémentaire. Tout compte fait, le nombre de contraintes β subies par l'atome est $n_\beta = 1 + 2(r - 3) = 2r - 3$.

Ainsi, le nombre de contraintes mécaniques subies par l'atome i est :

$$n_{c,i} = n_{\alpha,i} + n_{\beta,i} = \frac{r_i}{2} + 2r_i - 3 = \frac{5r_i}{2} - 3 \quad (2.2)$$

Les contraintes étant distribuées de façon aléatoire dans la structure, on peut faire une hypothèse de champ moyen. Soit n_i le nombre total d'atomes i dans la structure. Le nombre de contraintes par atome vaut alors :

$$N_c = \frac{\sum_i n_i n_{c,i}}{\sum_i n_i} \quad (2.3)$$

Soit n le nombre total d'atomes. La coordinence moyenne $\langle r \rangle$ a pour expression :

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_i n_i r_i}{\sum_i n_i} \quad (2.4)$$

d'où :

$$N_c = \frac{5 \langle r \rangle}{2} - 3 \quad (2.5)$$

On travaillera par la suite sur des réseaux tridimensionnels. On a donc $N_d = 3$. La condition d'isostaticité est alors obtenue pour $\langle r \rangle = r_p$ telle que :

$$\frac{5r_p}{2} - 3 = 6 \quad (2.6)$$

soit :

$$r_p = 2,4 \quad (2.7)$$

Si $\langle r \rangle > r_p$, le réseau est sur-contraint et lorsque $\langle r \rangle < r_p$, il est mou.

Atomes dont la coordinence est égale à 1

Il est nécessaire d'étendre la précédente théorie aux atomes de coordinence 1 comme les alcalins ou l'hydrogène. Il est évident que pour un tel atome $n_\alpha = \frac{1}{2}$ et $n_\beta = 0$. Soit n_1 le nombre d'atomes de coordinence 1 et n le nombre total d'atomes. La prise en compte de ces atomes introduit les termes correctifs suivants :

$$N_c = \frac{5 \langle r \rangle}{2} - 3 + \frac{n_1}{n} \quad (2.8)$$

$$r_p = 2,4 - 0,4 \frac{n_1}{n} \quad (2.9)$$

Ces atomes ont donc une grande importance et permettent d'abaisser le seuil de transition de rigidité.

Contraintes β brisées

Les liaisons Si-O ayant un fort caractère ionique, ces liaisons ne sont pas aussi directionnelles qu'une liaison covalente. L'interaction entre liaisons est donc plus faible et l'on peut considérer que les contraintes β sont brisées. Il faut donc ne plus en tenir compte dans le dénombrement des contraintes par atome.

Soit m_2 le nombre d'atomes de coordinence 2 dont la contrainte β est brisée. Les équations 2.8 et 2.9 sont ainsi complétées par un nouveau terme correctif :

$$N_c = \frac{5 \langle r \rangle}{2} - 3 + \frac{n_1}{n} - \frac{m_2}{n} \quad (2.10)$$

$$r_p = 2,4 - 0,4 \frac{n_1}{n} + 0,4 \frac{m_2}{n} \quad (2.11)$$

Ce type de liaisons a donc tendance à ramollir le réseau.

2.2.5 Application de la théorie du champ moyen aux silicates de sodium $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$

Contraintes dans SiO_2

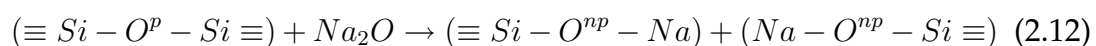
Le dénombrement des contraintes à l'intérieur de l'édifice SiO_2 dans regroupées dans le tableau 2.2.5. Les contraintes β sur les O sont considérées brisées. On a alors $N_c = \frac{9}{3} = 3 = N_d$. Le réseau est donc isostatique.

Atome	Nombre	r	α	β	$\alpha + \beta$	Contraintes
Si	1	4	2	5	7	7
O	2	2	1	0	1	2
Total	3	-	-	-	-	9

FIG. 2.2 – Dénombrement des contraintes dans SiO_2

Action du sodium

Chaque sodium dépolymérise le réseau de silice selon la réaction simplifiée suivante :



Un atome de sodium crée donc un oxygène non-pontant O^{np} (voir section 2.1.3). La liaison $Na - O^{np}$ ayant un fort caractère ionique, l'angle $Si - O^{np} - Na$ est relativement lâche et la contrainte β associée peut-être considérée comme étant brisée.

Dénombrement des contraintes dans $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$

La tableau 2.2.5 résume le dénombrement des contraintes dans $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$. La condition d'isostaticité se traduit alors par la relation : $\frac{11-10x_p}{3} = 3$ c'est à dire $x_p = 0, 20$.

Atome	Nombre	r	α	β	$\alpha + \beta$	Contraintes
Si	$1-x$	4	2	5	7	$7-7x$
O^p	$2-3x$	2	1	1	2	$4-6x$
O^{np}	$2x$	2	1	0	1	$2x$
Na	$2x$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	x
Total	3	-	-	-	-	$11-10x$

FIG. 2.3 – Dénombrement des contraintes dans $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$

Chapitre 3

Travail effectué

3.1 Description de la simulation

3.1.1 Description du système

Nous nous proposons de simuler le comportement d'un silicate de sodium $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$ avec $x = 30\%$. D'après la méthode de calcul des contraintes exposée dans la section 2.2.5, **ce réseau est flexible**. La densité à 300K est alors de $2,383g/cm^3$. La simulation met en jeu 3000 atomes dans une boîte cubique de longueur $34,436\text{\AA}$ (de façon à reproduire la bonne densité à 300K).

3.1.2 Interactions entre atomes

Pour cette étude, nous attribuons à chaque atome une charge partielle (voir tableau 3.1.2) qui intervient dans le calcul des interactions Coulombiennes.

Atome	Charge partielle
Si	2,4
O	-1,2
Na	0,6

FIG. 3.1 – Valeurs des charges partielles utilisées dans les simulations.

Les interactions de courte portée sont modélisées par un potentiel de Buckingham :

$$V(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (3.1)$$

où A , ρ et C sont des paramètres (voir tableau 3.1.2).

Le potentiel de Buckingham présente un maximum V_{max} à faible distance puis tend vers moins l'infini lorsque r tend vers zéro du fait de la prédominance du terme en puissance sur le terme exponentiel à faible r . Nous avons pu observer que cela se révélait problématique à haute température : les potentiels utilisés ont ainsi été légèrement modifiés. Afin d'éviter ce problème, nous

avons introduit un terme répulsif, $V(r) = \frac{B}{r^n}$, pour $r < r_0$. On fixe r_0 comme étant le maximum des deux valeurs de r telles que $V(r) = 0,7V_{max}$, puis B et n sont choisis de telle sorte que l'énergie potentielle et sa dérivée soient continues en r_0 . Voir le tableau 3.1.2.

Paire	A ($kJmol^{-1}$)	ρ (Å)	C ($kJmol^{-1}\text{Å}^6$)	B ($kJmol^{-1}\text{Å}^n$)	n	r0 (Å)
O-O	177774.5	0.3436	18558.5	3777.1	3.82	1.755
O-Si	1320521.5	0.1938	5269.50	2361.4	4.18	1.047
O-Na	422453.8	0.2438	2958.50	4067.2	3.16	1.042
Si-Si	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si-Na	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na-Na	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

FIG. 3.2 – Coefficients utilisés dans le calcul des potentiels.

3.1.3 Méthode de la Dynamique Moléculaire

Nous utilisons la méthode de la dynamique moléculaire. Les simulations sont effectuées avec le programme DLPOLY [1]. Les interactions Coulombiennes sont calculées grâce à la méthode de sommation d'Ewald avec un cutoff 12.0Å et une précision de 10^{-5} . Le cutoff utilisé pour les interactions à courte portée est de 8.0Å . La résolution des équations du mouvement des atomes est réalisée par un algorithme de Verlet de type leapfrog avec un pas de temps de 2 ps. Les simulations sont effectuées dans un ensemble microcanonique (NVE).

3.1.4 Obtention de la configuration initiale

Nous obtenons une configuration initiale *aléatoire* en élevant le système à la température de 6000K pendant 1000000 pas en équilibrant les vitesses pendant 10% du temps. Cet échauffement permet d'effacer toute mémoire du système.

3.1.5 Refroidissement du verre

Le verre est ensuite refroidi jusqu'à 300K par paliers de 50K à la vitesse de $10^{13} Ks^{-1}$. La vitesse de refroidissement utilisée ($10Kps^{-1}$) est plus importante que celles que l'on peut atteindre expérimentalement, ce qui rend difficile la reconstitution de "l'histoire thermique" d'un verre réel. Une telle vitesse de refroidissement empêche le verre de s'équilibrer correctement à chaque palier de température et il est vraisemblable que des structures à hautes températures soient conservées au long du refroidissement. De façon à s'en affranchir au maximum, 20 000 pas supplémentaires sont effectués à 300K. La configuration du verre est ensuite enregistrée tous les 50 pas durant 20 000 autres pas (401 configurations sont donc sauvegardées).

3.2 Étude structurale

3.2.1 Validation de la simulation

La fonction de corrélation totale $T(r)$ fournie par des techniques de diffraction modernes à haute résolution est une source fiable pour effectuer une vérification de la validité de notre procédure. La figure 3.3 permet de comparer les résultats obtenus par Dynamique Moléculaire avec les résultats expérimentaux.

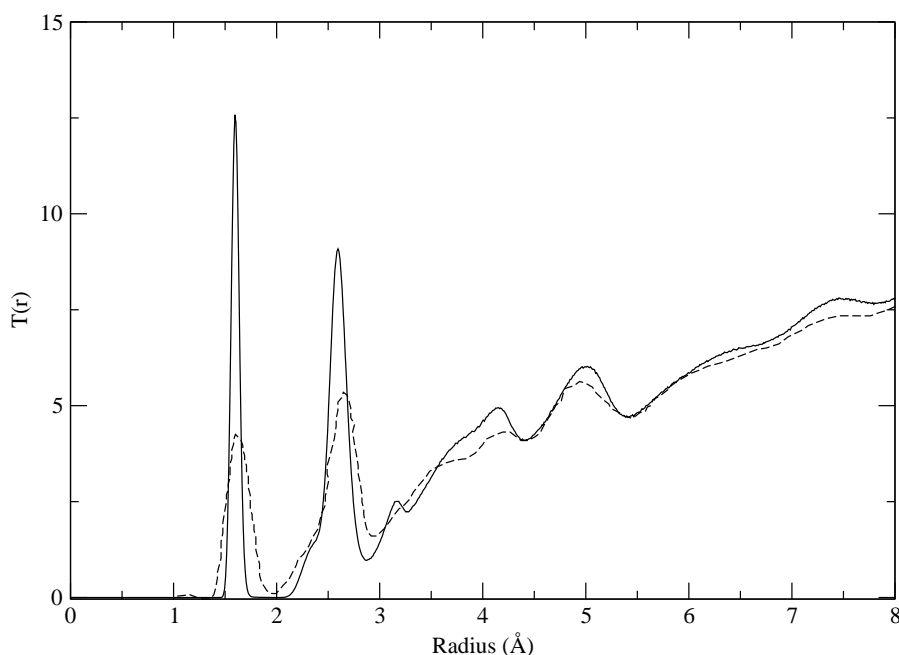


FIG. 3.3 – Comparaison des propriétés du verre simulé avec les études par diffraction de neutron. Les données expérimentales sont tirées des travaux de Grimely et al. [5] et de Wright et al. [6]. Trait plein : données issues de la simulation ; pointillés : données expérimentales

On retrouve bien les pics caractéristiques de la fonction de corrélation :

1. un maximum très piqué, lié à la liaison Si-O, centré sur $1,6\text{Å}$,
2. un pic peu prononcé, lié à la liaison Na-O, centré sur $2,3\text{Å}$,
3. un maximum très piqué, lié à la liaison O-O, centré sur $2,6\text{Å}$,
4. un pic moins prononcé, lié à la liaison Si-Si, centré sur $3,1\text{Å}$,
5. ainsi que les pics plus lointains liés aux seconds voisins.

On remarque que les pics liés aux liaisons Si-O, O-O et Si-Si sont plus prononcés (plus hauts et moins larges) dans les résultats des simulations que dans les résultats expérimentaux. Le verre simulé semble ainsi plus ordonné que le verre réel.

3.2.2 Environnement du Silicium

Liaison Si-O

Les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ permettent d'obtenir de nombreux renseignements sur la structure du voisinage d'un atome. L'abscisse du premier maximum de $g(r)$ correspond ainsi à la distance inter-atomique moyenne entre deux plus proches voisins. L'intégration de $g(r)$ jusqu'à son premier minimum donne accès à la coordinence de l'atome.

L'étude de la fonction de corrélation de paire Si-O (voir figure 3.4) révèle ainsi que la liaison Si-O est de l'ordre de $1,6\text{\AA}$, ce qui est compatible avec de précédentes études [7]. L'intégration de $g(r)$ indique une coordinence égale à 4. La décomposition des contributions des premiers voisins dans la fonction de corrélation de paire Si-O (voir figure 3.5) indique que les quatre atomes d'Oxygène premiers voisins de l'atome de Silicium sont relativement semblables : leur position moyenne varie peu et l'écart type de leur distributions respectives est relativement constant. L'étalement du premier pic de la fonction de corrélation de paire Si-O s'explique notamment par le fait que la distance entre un atome de Silicium et un atome d'Oxygène non pontant est inférieure à la distance entre un atome de Silicium et un atome d'Oxygène pontant.

On mesure par ailleurs une coordinence de 1,6 atomes de Silicium pour l'Oxygène. Cette coordinence est égale à 2 dans la silice pure et décroît à mesure que des atomes de Sodium sont injectés dans le réseau.

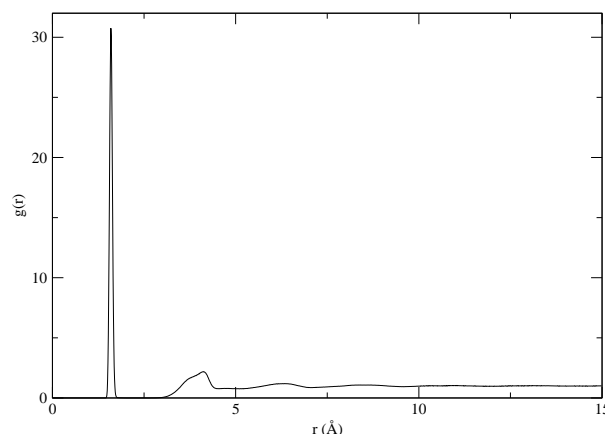


FIG. 3.4 – Fonction de corrélation Silicium-Oxygène.

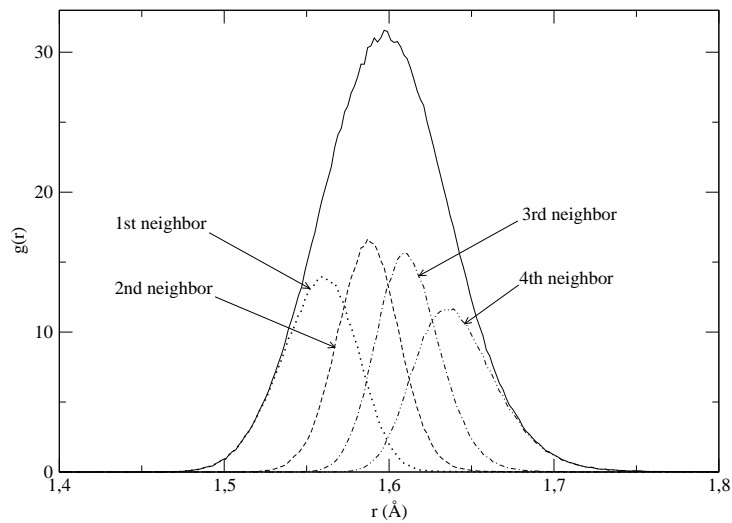


FIG. 3.5 – Fonction de corrélation Silicium-Oxygène, avec décomposition en contribution des différents premiers voisins.

Angle O-Si-O

La fonction de distribution des angles O-Si-O (voir figure 3.6) présente un fort pic centré sur 109° , ce qui bien sûr caractéristique de l'environnement tétraédrique du Silicium.

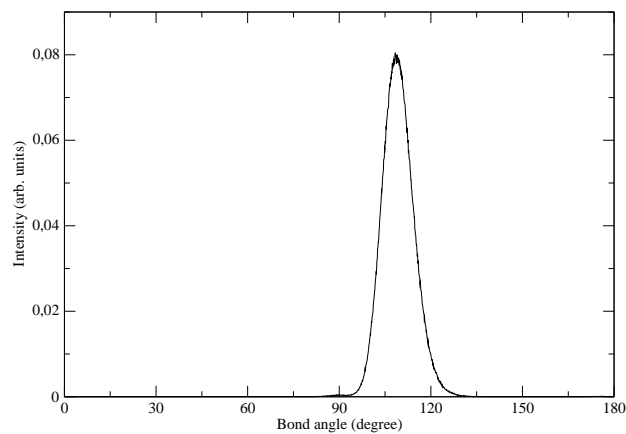


FIG. 3.6 – Distribution angulaire O-Si-O.

Liaison Si-Si

L'étude de la fonction de corrélation de paire Si-Si (voir figure 3.7) révèle que la liaison Si-Si est de l'ordre de $3,1\text{\AA}$, ce qui est compatible avec de précédentes études [7]. On remarque que le réseau de Silicium présente un haut niveau d'ordre.

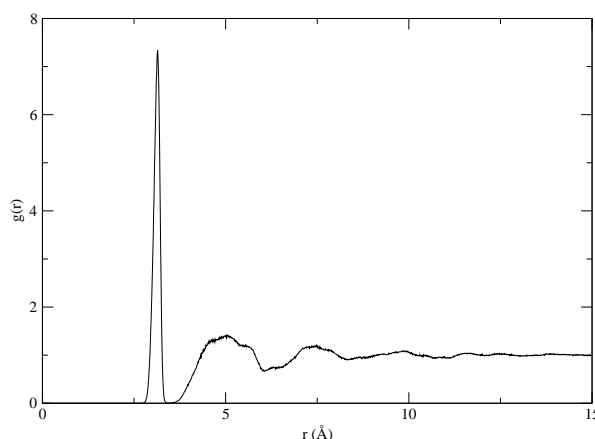


FIG. 3.7 – Fonction de corrélation Silicium-Silicium.

3.2.3 Environnement de l'oxygène

Angle Si-O-Si

La fonction de distribution des angles Si-O-Si (voir figure 3.8) révèle que l'angle Si-O-Si moyen est de l'ordre de 152° . La largeur à mi-hauteur de cette distribution, que l'on peut considérer comme étant la variation typique de cet angle est de 35° . Ces valeurs sont compatibles avec les résultats obtenus par [7] en utilisant le modèle BKS.

Liaison O-O

L'étude de la fonction de corrélation de paire O-O (voir figure 3.9) révèle deux pics distincts. Le premier, le plus piqué, est centré sur $2,6\text{\AA}$. Il correspond aux paires d'Oxygènes pontants. Le second, moins piqué, est centré sur $3,5\text{\AA}$ et correspond aux paires d'Oxygènes non-pontants. Le pic suivant, centré sur 5\AA comprend les contributions des Oxygènes des tétraèdres voisins.

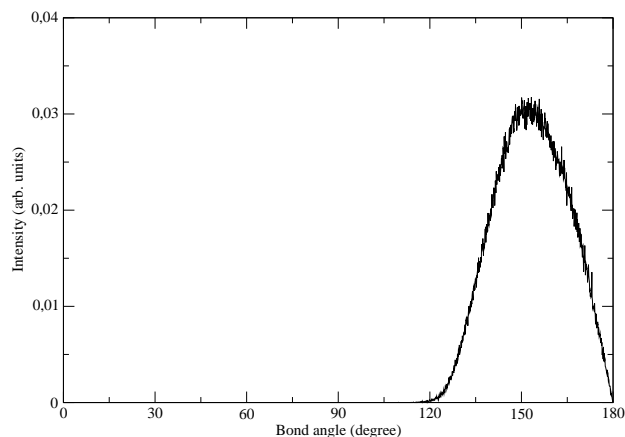


FIG. 3.8 – Distribution angulaire Si-O-Si.

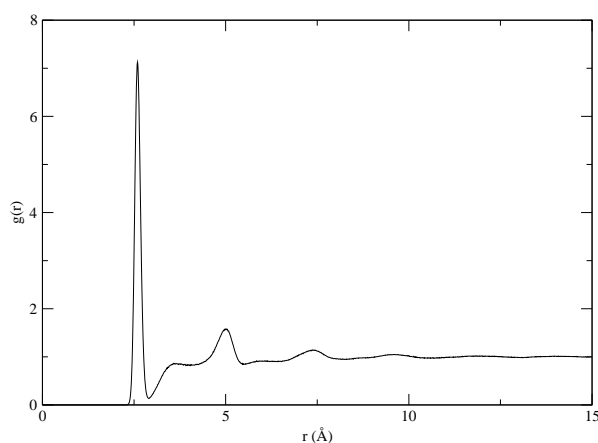


FIG. 3.9 – Fonction de corrélation Oxygène-Oxygène.

3.2.4 Environnement du sodium

Liaison Na-O

La distance moyenne Na-O est de l'ordre de $2,3\text{\AA}$, ce qui est une fois de plus compatible avec [7]. Cette valeur est bien supérieure à la distance moyenne Si-O, ce qui permet aux atomes de Sodium de se déplacer plus librement dans le réseau.

L'intégration de la fonction de corrélation de paire Sodium-Oxygène (voir figure 3.10) révèle une coordinence voisine de 5 (cette coordinence serait plus grande dans le cas du Potassium et plus petite dans le cas du Lithium [4]). La figure 3.11 présente les contributions respectives des premiers voisins dans la

fonction de corrélation de paire Sodium-Oxygène. La distance Sodium-Oxygène est de plus en plus variable à mesure que l'on considère un voisin éloigné.

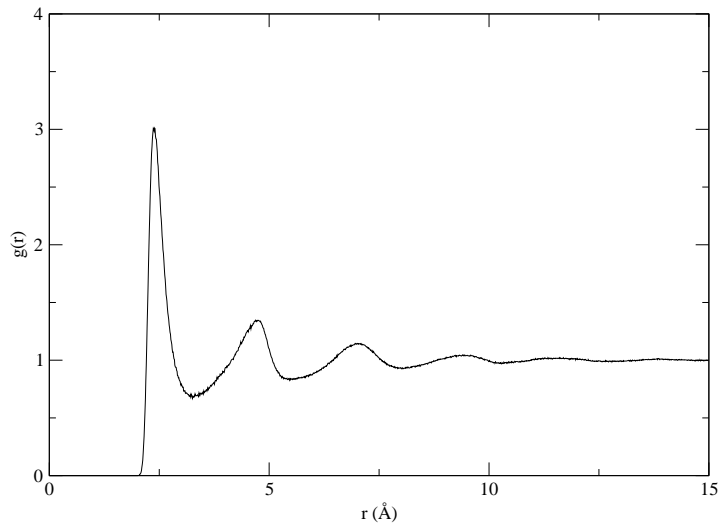


FIG. 3.10 – Fonction de corrélation Sodium-Oxygène.

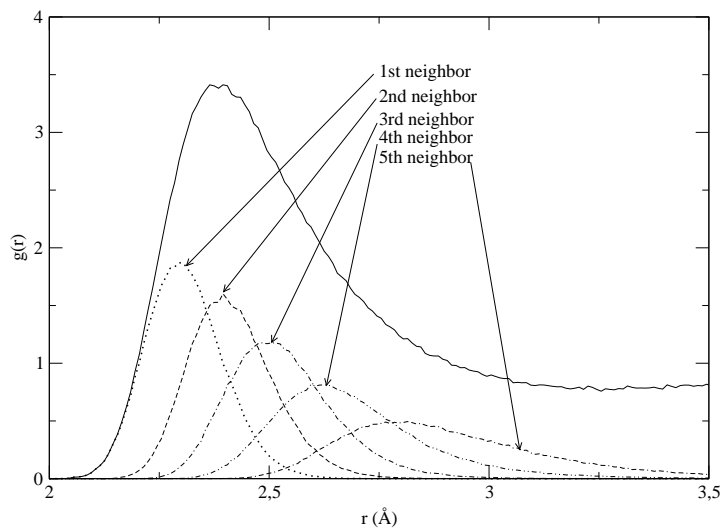


FIG. 3.11 – Fonction de corrélation Sodium-Oxygène, avec décomposition en contribution des premiers voisins.

Liaison Na-Na

De façon surprenante, la corrélation entre atomes de Sodium est relativement forte et s'étend au delà de 7\AA . De plus, la fonction de corrélation de paire Sodium-Sodium (figure 3.12) montre que la distance inter-atomique moyenne entre atomes de Sodium est d'environ 3\AA . Une répartition homogène des atomes de Sodium induirait une distance inter-atomique moyenne de $4,9\text{\AA}$. Ceci tend à prouver que les atomes de Sodium ont tendance à se regrouper, sous forme d'agrégats, plutôt que de se répartir aléatoirement au sein du réseau. [4] Cela viendrait du fait que l'énergie d'interaction Coulombienne entre atome de Sodium et atome d'Oxygène non-pontant est supérieure à cette entre atome de Sodium et atome d'Oxygène pontant, ce qui a tendance à regrouper les atomes de Sodium autour des Oxygènes non-pontants. [7]

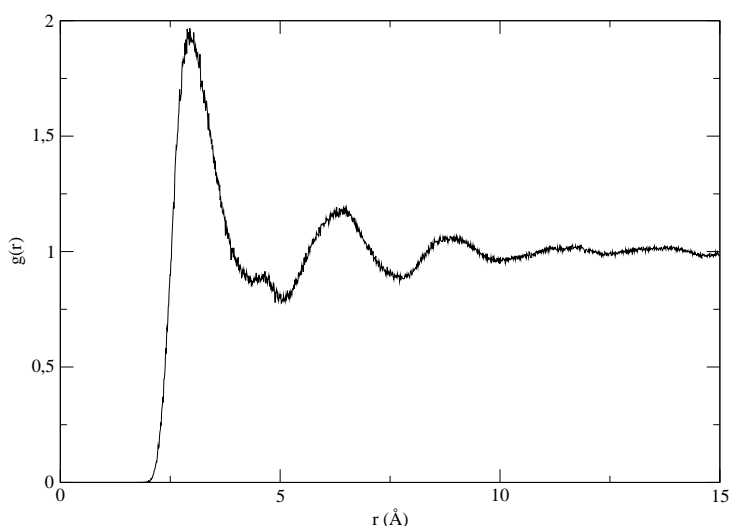


FIG. 3.12 – Fonction de corrélation Sodium-Sodium.

Angle O-Na-O

La figure 3.13 présente la distribution angulaire de l'angle O-Na-O, ainsi que la contribution des angles formés avec les premiers voisins. On notera $x0y$ l'angle formé par le voisin numéro x , l'atome central étudié et le voisin numéro y .

L'angle 102, formés avec des Oxygènes proches voisins, met principalement en jeu des Oxygènes non-pontants. Il est centré sur 97° . L'angle 405, qui met au contraire principalement en jeu des Oxygènes pontants, est centré sur 55° . Un petit calcul trigonométrique montre que, connaissant la distance Na-O, ces valeurs d'angles sont compatibles avec les distances entre paires atomes d'oxy-

gènes respectivement pontants et non-pontants exposées précédemment (voir 3.2.3).

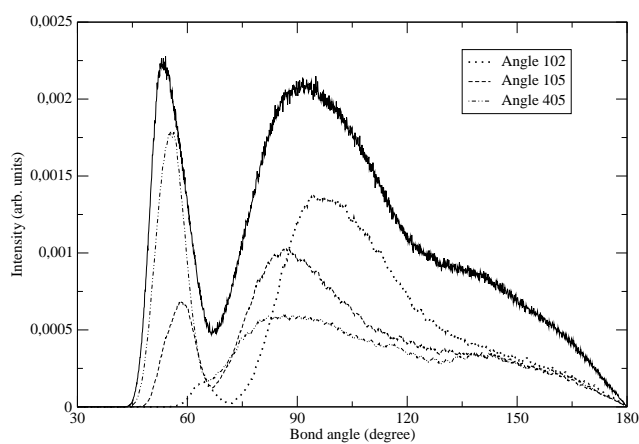


FIG. 3.13 – Distribution angulaire O-Na-O et contribution de l'angle 102, de l'angle 105 et de l'angle 405.

3.3 Étude de la diffusion

3.3.1 Intérêt

La mobilité des ions alcalins joue un rôle crucial dans les propriétés physiques de nombreux verres contenant des alcalins. Par exemple, la résistance d'un verre face à la dissolution dépend notamment du taux de transport des ions alcalins vers la surface du verre. La conductivité électrique dépend également clairement de la mobilité des alcalins. Par ailleurs, la mobilité dépend de la structure atomique : elle détermine quels chemins sont possibles au sein du réseau. [4]

3.3.2 Méthode

En suivant chaque atome de Sodium le long de sa trajectoire, on relève le déplacement quadratique moyen (noté msd - mean square displacement) en fonction du temps. On peut alors remonter au coefficient de diffusion par la relation (valable en 3D) :

$$msd = 6Dt \quad (3.2)$$

3.3.3 Influence de la température

La figure 3.14 présente l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen des ions Sodium pour $T=1000K$ (toujours sous forme solide) et $T=1500K$ (sous forme liquide) et la figure 3.15 présente le coefficient de diffusion instantané correspondant. Le régime diffusif commence à partir $t = 7.10^{-11}s$. On peut déterminer le coefficient de diffusion en effectuant une régression linéaire en ce limitant au domaine du régime diffusif.

Comme on pouvait s'y attendre, le déplacement quadratique moyen augmente avec la température. La régression linéaire permet d'obtenir les résultats regroupés dans la tableau 3.3.3, qui sont cohérents avec les valeurs expérimentales.

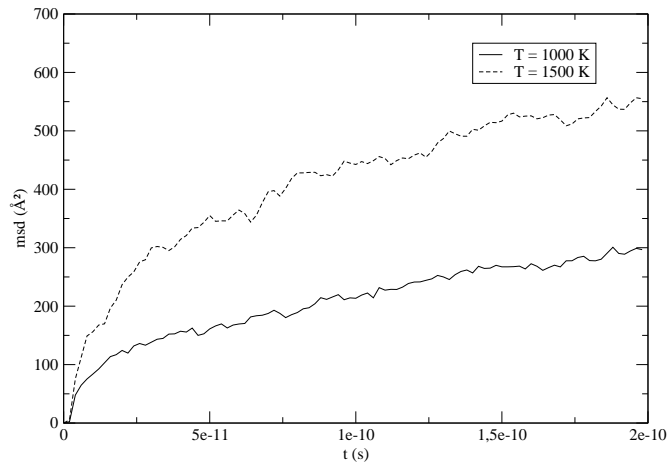


FIG. 3.14 – Déplacement quadratique moyen des ions Sodium en fonction du temps pour différentes températures.

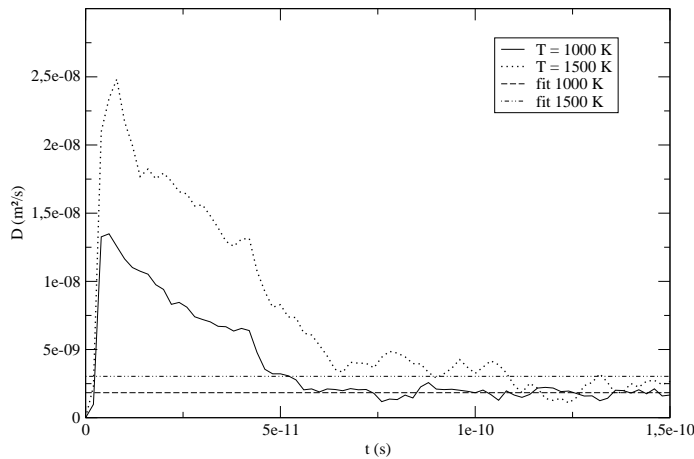


FIG. 3.15 – Coefficient de diffusion instantané des ions Sodium en fonction du temps pour différentes températures.

Température	Coefficient de diffusion
1000 K	$1,9 \cdot 10^{-9} m^2/s$
1500 K	$3,1 \cdot 10^{-9} m^2/s$

FIG. 3.16 – Valeurs des coefficients de diffusion des ions Sodium.

3.4 Influence de la pression

3.4.1 Intérêt

Sous l'effet de la pression, le réseau se réorganise et les coordinences des atomes changent. Ainsi, certains atomes de Silicium voient leur coordinence augmenter et passent à une géométrie octaédrique. Ce changement de coordinence doit être pris en compte dans le calcul des contraintes exercées sur le réseau (voir section 2.2.5) : la rigidité augmente. A une certaine pression, on s'attend à observer une transition de rigidité, le réseau passant d'un état flexible à un état rigide.

3.4.2 Méthodologie

La compression est réalisée dans l'espace NPT. Dans cet espace, la pression est maintenue constante, ce qui induit de grandes fluctuations du volume (voir figure 3.17). On fait varier la pression de 0 à 30 GPa par paliers de 0.5 GPa. A chaque palier de pression, on effectue 100 000 pas de Dynamique Moléculaire, dont 1000 pas d'équilibration. Les trajectoires sont enregistrées tous les 500 pas à partir du 5000ème pas (100 enregistrements) de façon à ce que le système ait pu préalablement s'adapter à la nouvelle contrainte imposée..

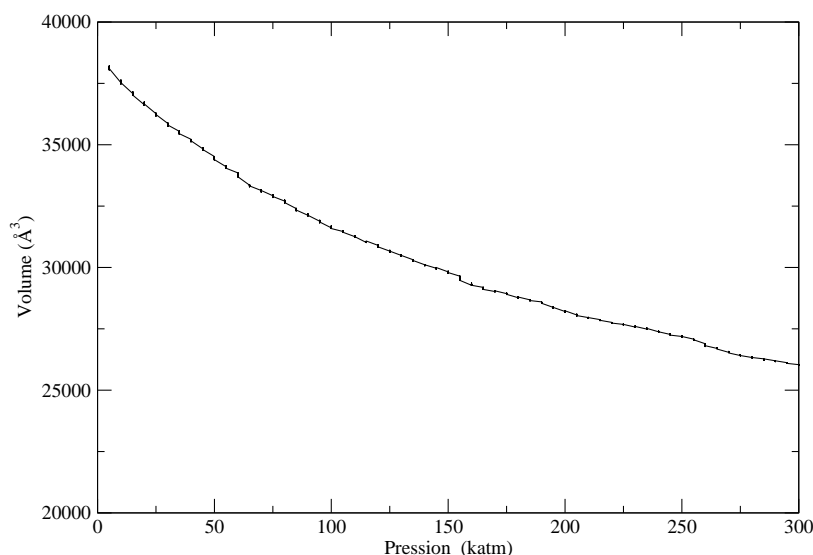


FIG. 3.17 – Variations du volume en fonction de la pression appliquée au système.

3.4.3 Fonction de corrélation totale

Les premiers effets de l'application d'une pression au verre peuvent être esquissés en observant l'évolution de la fonction de corrélation totale au long de la compression 3.18. On observe un léger décalage des pics vers la gauche, synonyme de diminution de la distance inter-atomique. Les pics ont également tendance à s'élargir, ce qui suggère une augmentation des coordinences.

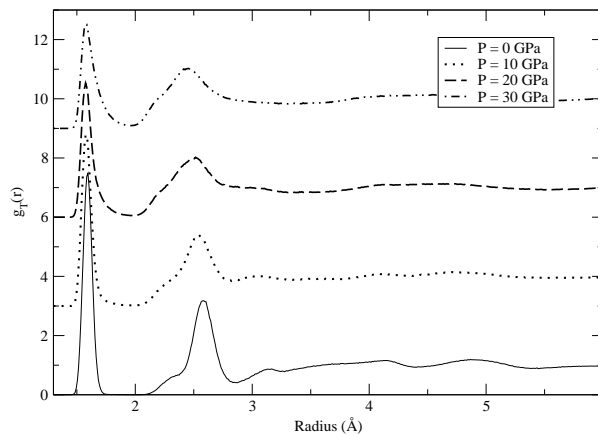


FIG. 3.18 – Fonction de corrélation totale normalisée en fonction de la pression appliquée au verre.

3.4.4 Coordinence du Silicium

Intéressons-nous plus particulièrement à l'environnement du Silicium. La figure 3.19 présente l'évolution de la fonction de corrélation de paire Si-O en fonction de la pression. Si la position du pic relatif aux premiers voisins reste relativement constante, on remarque que celle du pic relatif aux seconds voisins diminue avec l'augmentation de la pression. Le réseau se réorganise donc pour s'adapter à la compression. Une fois de plus, le pic relatif aux premiers voisins semble s'élargir, ce qui suggère une augmentation de la coordinence.

L'intégration de la fonction de corrélation de paire Si-O jusqu'à son premier minimum nous permet d'obtenir l'évolution de la coordinence de Si en fonction de la pression (voir figure 3.20). Comme on s'y attendait, la coordinence moyenne de Si augmente sensiblement avec la pression. On peut donc s'attendre à une transition de rigidité du verre par simple augmentation de la pression.

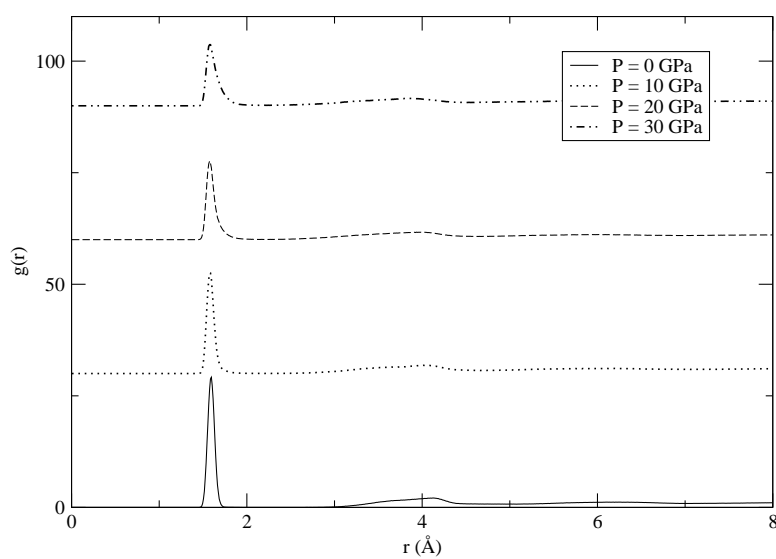


FIG. 3.19 – Fonction de corrélation de la paire Si-O en fonction de la pression appliquée au verre.

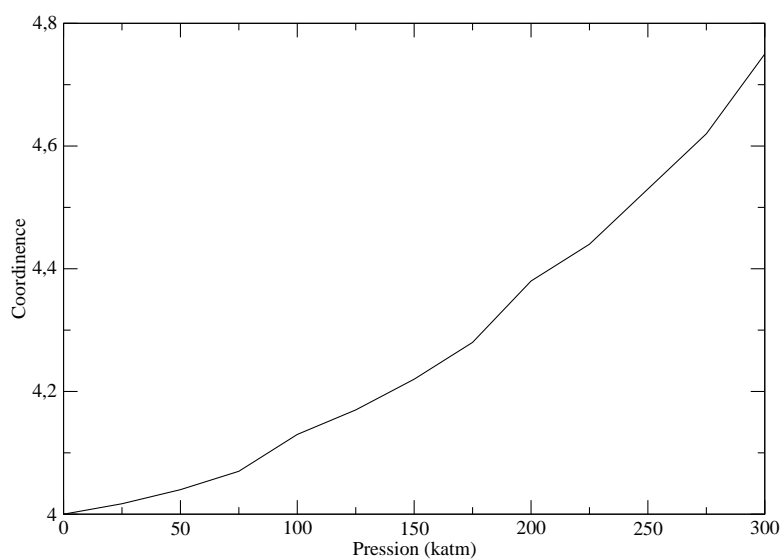


FIG. 3.20 – Coordinence de Si en fonction de la pression appliquée au verre.

3.4.5 Diffusion

La réorganisation du verre sous l'effet de la pression a nous seulement des conséquences structurales mais aussi des conséquences sur la mobilité des ions Sodium. On s'attend intuitivement à ce que la mobilité des ions diminue sous l'augmentation de la pression puisque le réseau se densifie.

Les figures 3.21 et 3.22 présentent l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen des ions Sodium pour différentes pressions à $T = 1000$ K et à $T = 5000$ K. Pour plus de lisibilité, les courbes sont décalées les unes au dessus des autres.

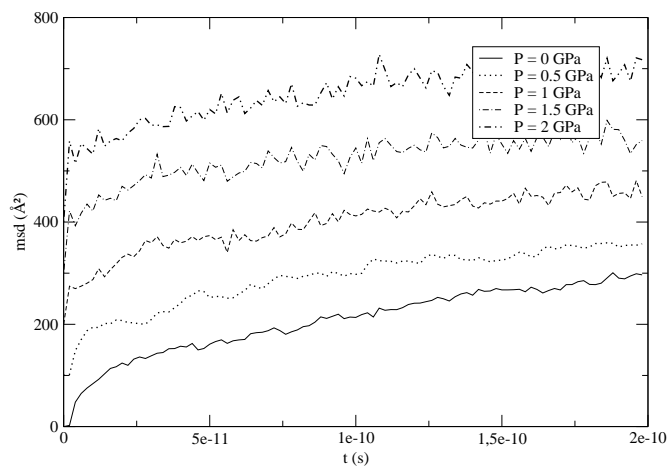


FIG. 3.21 – Déplacement quadratique moyen des ions Sodium en fonction du temps pour différentes pressions à $T = 1000$ K.

En effectuant des regressions linéaires sur les domaines diffusifs respectifs de ces courbes, il est possible d'accéder à l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la pression (voir figure 3.23). Les importantes fluctuations observées à $T = 1500$ K ne nous permettent pas de conclure sur une éventuelle influence de la pression sur la mobilité des ions Sodium à cette température. En revanche, on observe une nette baisse du coefficient de diffusion à partir de $P = 6$ GPa à $T = 1000$ K. Cette évolution globale est cohérente avec l'idée selon laquelle les ions Sodium sont d'avantage piégés au sein du réseau à mesure que la pression augmente.

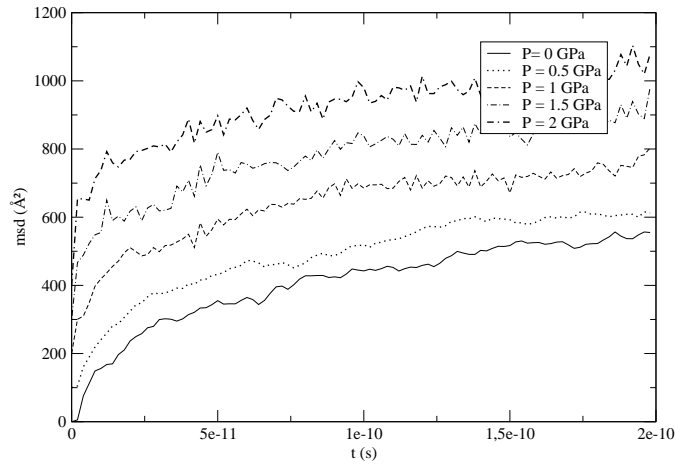


FIG. 3.22 – Déplacement quadratique moyen des ions Sodium en fonction du temps pour différentes pression à $T = 1500\text{K}$.

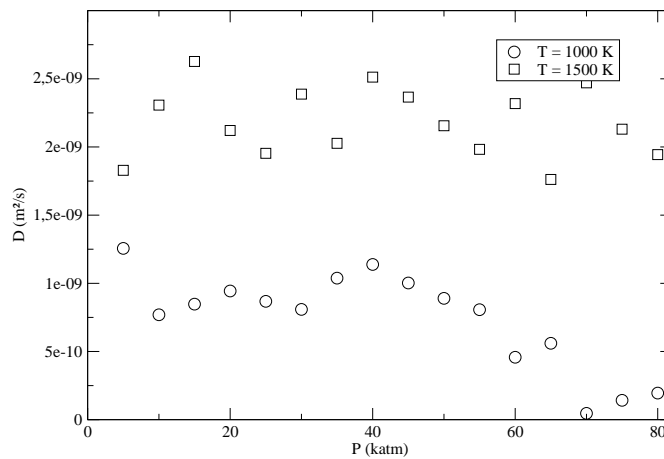


FIG. 3.23 – Coefficient de diffusion des ions Sodium en fonction de la pression pour différentes températures.

Conclusion

Les résultats obtenus

La technique de Dynamique Moléculaire utilisée nous a permis d'accéder à des renseignements très instructifs sur la structure du verre étudié, à l'instar de la contribution des premiers voisins au sein de la fonction de corrélation ou de la fonction de distribution angulaire, mais aussi sur la mobilité des ions au sein du réseau. Les résultats obtenus démontrent que l'on peut légitimement s'attendre à une transition de rigidité au sein du verre sous l'effet de la pression.

Le travail à effectuer dans le futur

Les outils d'analyse fine de la structure du verre vont pouvoir être utilisés pour mieux comprendre les conséquences de l'augmentation de la pression sur l'organisation du réseau ainsi que les manifestations de la transition de rigidité.

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LPTMC pour leur accueil chaleureux. Je remercie tout particulièrement Matthieu Micoulaut, mon maître de stage, qui a toujours su trouver le temps de m'aider et de me guider, et Olivier Bénichou, grâce à qui j'ai eu connaissance des activités de Matthieu Micoulaut.

J'ai également une pensée émue pour mon PC de bureau nommé *Colossus* qui m'a offert le meilleur de ses huit processeurs jour et nuit pendant toute la durée de mon stage.

Bibliographie

- [1] *DLPOLY*.
- [2] *Physics of amorphous materials*. Longman Scientific and Technical, 1990.
- [3] Fabrice Chaimbault. *Mise en évidence de transitions de rigidité dans les silicates d'alcalins*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2004.
- [4] A. N. Cormack, J. Du, and T. R. Zeitler. Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations. *PCCP*, 2002.
- [5] D.I. Grimley, A.C. Wright, and R.N. Sinclair. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990.
- [6] A.C. Wright, A.G. Clare, B. Bachra, and R.N. Sinclair. *Trans. Am. Crystallog. Asso.*, 1991.
- [7] Xianglong Yuan and A.N. Cormack. Local structures of md-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012.

Ce rapport a été produit avec L^AT_EX.