



HAL
open science

Etude des processus de vieillissement des matériaux amorphes hors d'équilibre.

Ali Kerrache

► **To cite this version:**

Ali Kerrache. Etude des processus de vieillissement des matériaux amorphes hors d'équilibre.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université d'Angers, 2005. Français. NNT : . tel-00613722

HAL Id: tel-00613722

<https://theses.hal.science/tel-00613722>

Submitted on 5 Aug 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude des processus de vieillissement des matériaux amorphes hors d'équilibre

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 18 Octobre 2005

pour l'obtention du

Doctorat de l'université d'Angers

(Spécialité : Physique)

par

Ali Kerrache

Composition du jury :

<i>Président :</i>	G. TARJUS	Professeur, Université de Paris VI.
<i>Rapporteurs :</i>	C. ALBA-SIMIONESCO	Directeur de Recherche, Université de Paris Sud.
	D. MORINEAU	Chargé de Recherche, Université de Rennes I.
<i>Examineurs :</i>	G. TARJUS	Professeur, Université de Paris VI.
	André Monteil	Professeur, Université d'Angers.
	J. M. NUNZI	Professeur, Université d'Angers.
<i>Directeur :</i>	Victor Teboul	Chargé de Recherche, Université d'Angers.

Etude des processus de vieillissement des matériaux amorphes hors d'équilibre

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 18 Octobre 2005

pour l'obtention du

Doctorat de l'université d'Angers

(Spécialité : Physique)

par

Ali Kerrache

Composition du jury :

<i>Président :</i>	G. TARJUS	Professeur, Université de Paris VI.
<i>Rapporteurs :</i>	C. ALBA-SIMIONESCO	Directeur de Recherche, Université de Paris Sud.
	D. MORINEAU	Chargé de Recherche, Université de Rennes I.
<i>Examineurs :</i>	G. TARJUS	Professeur, Université de Paris VI.
	André Monteil	Professeur, Université d'Angers.
	J. M. NUNZI	Professeur, Université d'Angers.
<i>Directeur :</i>	Victor Teboul	Chargé de Recherche, Université d'Angers.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des **Propriétés Optiques des Matériaux et Applications** (POMA) de l'université d'Angers. Avant tout, je remercie le professeur André Monteil de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je souhaiterais remercier mon directeur de thèse Victor Teboul pour sa grande disponibilité, sa persévérance et son enthousiasme. Ce fut une chance pour moi de travailler sous sa direction. A ses qualités, tant scientifiques qu'humaines, je dois beaucoup, aussi bien sur le plan professionnel que personnel. Ce que j'ai appris avec lui m'accompagnera encore longtemps, même dans des domaines *a priori* éloignés des domaines de la physique et de la simulation.

Je remercie chaleureusement monsieur Gilles TARJUS (Directeur de recherche à l'université de Paris VI) d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je tiens à remercier madame Christiane ALBA-SIMIONESCO (Directeur de recherche à l'université de Paris Sud) et monsieur Denis MORINEAU (Chargé de recherche à l'université de Rennes I) d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Leurs remarques m'ont été très précieuses pour la mise en forme finale de ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier monsieur André Monteil (Professeur à l'université d'Angers), monsieur Jean Michel Nunzi (Professeur à l'université d'Angers) et monsieur Michel CHRYSOS (Professeur à l'université d'Angers), d'avoir accepté de faire partie des membres de jury de ma thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de mon travail de thèse. Je remercie tous les membres du laboratoire POMA, à commencer par le directeur et tout le personnel administratif, ainsi que tous les enseignants. Je remercie aussi tout le personnel de l'école doctorale de l'université d'Angers pour tous les efforts fournis pour le bon déroulement de la formation des doctorants, et notamment pour les formations pluridisciplinaires et les forums organisés. Je ne vais pas oublier bien sûr mes collègues thésards avec qui j'ai passé de bons moments.

J'aimerais aussi remercier monsieur Hamid Bouzar (maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou), avec qui j'ai commencé l'apprentissage des méthodes de simulation, pour son aide précieuse au cours de cette thèse et pour ses encouragements.

Je tiens à remercier vivement l'agence universitaire de la francophonie (AUF) qui m'a attribué un financement pour préparer cette thèse dans de bonnes conditions. Cette thèse

est réalisée grâce à une bourse de formation par la recherche dans les sciences physiques et mathématiques.

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis : Sudhir, Anju, Unni, Marie, Maya, Serge, Sandrine, Sohrab, Sara, Amel, Hassina, Wallace, Kitty, Gabriella, Ajay, Katherine, Adeline, Sophie, Natasha, Adil, Mohammed, Biba, Wahiba, Nora, Samir, Kamel, Zine Eddine

Merci à toute ma famille et mes proches qui m'ont soutenu tout au long de cette thèse.

Il est difficile - et forcément réducteur - d'essayer de rendre à chacun ce que l'on doit : je voudrais avoir une pensée pour tous ceux que je n'ai pas mentionné, parce qu'ils n'ont pas eu une influence directe sur mon travail de recherche mais qui, par leur soutien, leur intérêt pour mon travail ou tout simplement par leur présence à mes cotés, m'ont beaucoup aidé à avancer dans mes projets.

*Je dédie cette thèse
à ma grand mère,
à mes parents,
à mes frères,
à mon neveu Danny,
à ma nièce Alice,
à mes amis ...*

Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Introduction Générale	1
Chapitre 1 Généralités sur les verres de silice	11
1.1 De l'état liquide à l'état vitreux	12
1.1.1 Etat vitreux	12
1.1.2 Classification des matériaux	13
1.1.3 Liquides surfondus et matériaux vitreux	14
1.1.4 Problématique des liquides surfondus	19
1.1.5 Classification d'Angell	20
1.1.6 Systèmes hors d'équilibre	24
1.1.7 Les amorphes, les cristaux et les liquides	25
1.2 Les verres de silice	25
1.2.1 Structure des verres de silice	26
1.2.2 Echelles d'ordre dans les verres de silice	27
1.2.3 Mouvement des atomes dans un matériau amorphe	30
1.3 Méthodes d'étude des verres de silice	31
1.3.1 Méthodes expérimentales	31
1.3.2 Etudes théoriques	32
1.3.3 Simulation dans les verres	34
Chapitre 2 Simulation par dynamique moléculaire	37
2.1 Les simulations en physique	38
2.2 Dynamique moléculaire	40
2.2.1 Historique de l'utilisation de la dynamique moléculaire	41
2.2.2 Principe de base	41
2.2.3 Equations du mouvement	42
2.2.4 Discrétisation - Algorithme de Verlet	43
2.2.5 Les Conditions aux limites périodiques	46

2.3	Interactions interatomiques	48
2.3.1	Forces et Potentiels	48
2.3.2	Traitement des interactions coulombiennes	50
2.4	Les simulations et les expériences	53
2.4.1	Simulation d'expériences	53
2.4.2	Relation entre les simulations et les expériences	54
2.5	Outils d'analyse	55
2.5.1	Fonctions de distributions radiales	55
2.5.2	Fonctions de corrélation de van Hove	57
2.6	Modèle de simulation	59
Chapitre 3 Propriétés statiques et dynamiques de la silice surfondue		63
3.1	Les propriétés statiques de la silice	65
3.1.1	Fonctions de distributions radiales	65
3.1.2	Fonctions de distributions angulaires	67
3.2	Les propriétés dynamiques de la silice	70
3.2.1	Déplacement quadratique moyen	72
3.2.2	Facteurs de diffusion	74
3.3	Effets du rayon de coupure sur les propriétés de la silice	79
3.3.1	Propriétés statiques de la silice	79
3.3.2	Propriétés dynamiques de la silice	80
Chapitre 4 Hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue		85
4.1	Définition des hétérogénéités dynamiques	86
4.2	Question des hétérogénéités dynamiques	88
4.3	Observation des hétérogénéités dynamiques	89
4.4	Approches théoriques et expérimentales	90
4.4.1	Approches théoriques	90
4.4.2	Approches expérimentales	91
4.4.3	Approches par simulations	91
4.5	Hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue	92
4.5.1	Paramètre non gaussien	92
4.5.2	Distribution des atomes les plus mobiles et les moins mobiles	95
4.5.3	Présence des hétérogénéités dynamiques dans la silice	98
Chapitre 5 Mouvements en chaînes dans la silice surfondue		101
5.1	Hétérogénéités et mouvements en chaînes	102
5.2	Mouvements en chaînes dans les systèmes fragiles	103
5.3	Mouvements en chaînes dans la silice surfondue	104
5.3.1	Mobilité des atomes	105
5.3.2	Fonctions de corrélation de van Hove	106

5.4	Quantification des chaînes dans la silice surfondue	108
5.4.1	Définition des chaînes	108
5.4.2	Longueurs des chaînes	109
5.4.3	Valeur moyenne des longueurs de chaînes	112
5.4.4	Contribution des chaînes au processus de diffusion	113
5.4.5	Corrélation entre les atomes les plus mobiles	114
5.5	Mouvements en chaînes et coopérativité	115
Chapitre 6 Vieillissement des hétérogénéités dynamiques dans la silice		119
6.1	Fonctions de distributions radiales	119
6.2	Paramètre non gaussien	121
Chapitre 7 Vieillissement dans les verres de silice		125
7.1	Définition du vieillissement	126
7.2	Études du vieillissement	127
7.3	Modèles de vieillissement	128
7.3.1	Croissance des domaines	129
7.3.2	Espace des phases	130
7.4	Vieillissement dans les différents systèmes vitreux	132
7.4.1	Les polymères vitreux	133
7.4.2	Les verres dipolaires	133
7.4.3	Les liquides surfondus	134
7.4.4	Les colloïdes	134
7.5	Fonctions de corrélations à deux temps	135
7.6	Vieillissement dans les verres de silice	136
7.6.1	Fonctions de corrélation à l'équilibre	137
7.6.2	Fonctions de corrélation hors d'équilibre	139
7.6.3	Effets de la taille sur le vieillissement de la silice	141
Conclusion générale		147
Liste des publications et communications		153
1	Publications	153
2	Communications	154
Bibliographie		157

Table des figures

1.1	Variation schématique du volume spécifique V_s (ou l'enthalpie H) d'un matériau au cours du refroidissement et les températures de transitions vitreuses associées à différentes vitesses de refroidissement : T_{g1} et T_{g2} pour des vitesses de refroidissement, rapide et lente, respectivement. T_{crist} est la température de cristallisation.	17
1.2	Représentation du tétraèdre de base (SiO_4) sur lequel est basée la structure d'un verre de silice : le verre peut être défini par un réseau désordonné de ces tétraèdres (cf. §1.2.1).	19
1.3	Variation de la viscosité des liquides surfondus en fonction de l'inverse de la température réduite (T_g/T) selon Angell (prise des références [12, 65, 67]). Cette représentation est la base de la classification des liquides surfondus : forts et fragiles.	23
1.4	Paramètres structuraux décrivant l'ordre à courte et moyenne distances dans les verres covalents [84] : (a) paramètres à l'intérieur du tétraèdre, (b) l'angle inter-tétraédral θ et l'angle diédral ϕ décrivant la connexion de deux tétraèdres successifs.	28
1.5	Représentation schématique à deux dimensions de la structure désordonnée de la silice.	29
2.1	Poids $\frac{N_s}{N}$: le rapport entre le nombre d'atomes sur la surface de la boîte de simulation et le nombre d'atomes en volume en fonction de la taille de l'échantillon (arête du cube) en Å : pour un échantillon de 25 Å (et 50 Å), le rapport $\frac{N_s}{N}$ est de l'ordre de 50 % (et 20 %) respectivement.	47

2.2	Représentation schématique de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. En utilisant les conditions aux limites périodiques, lorsqu'une particule se déplace et quitte la boîte principale, ses images dans les cellules voisines se déplacent de la même façon.	48
2.3	Variation du potentiel de BKS pour les paires d'atomes $Si - Si$, $O - O$ et $Si - O$ en fonction de la distance entre les deux atomes.	50
2.4	Représentation schématique du principe de la méthode <i>reaction field</i> : à l'intérieur de la sphère les interactions interatomiques sont évaluées explicitement, et à l'extérieur le système est remplacé par un matériau diélectrique dont la constante diélectrique est ϵ	53
2.5	Principe de calcul d'une fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$: à partir d'une particule, on détermine le nombre de paires de particules situées dans les couronnes successives de rayons compris entre r et $r + dr$	58
3.1	Structure de la silice obtenue par simulation numérique à $T = 3100$ K après une trempe rapide de la température 5000 K.	66
3.2	Les fonctions de distributions radiales $g_{\alpha\beta}(r)$, α et $\beta \in \{O, Si\}$ pour les températures 3250 , 4400 et 6600 K : (a, b et c).	68
3.3	Les fonctions de distributions des angles $O - Si - O$ (a) et $Si - O - Si$ (b) pour les températures 2900 , 3500 et 4000 K.	71
3.4	La variation du déplacement quadratique moyen $\langle r(t)^2 \rangle$ en fonction du temps pour les atomes d'oxygène et de silicium à $T = 3250$ K.	73
3.5	La représentation schématique des mouvements balistiques, effet de cage et régime diffusif des particules.	74
3.6	La variation temporelle du déplacement quadratique moyen pour les atomes d'oxygène et les atomes de silicium pour différentes températures : de haut en bas les températures sont : 4800 , 4400 , 4000 , 3500 , 3250 , 3000 et 2900 K.	75
3.7	La variation des coefficients de diffusion obtenus en utilisant le potentiel BKS et la méthode <i>reaction field</i> avec ($R_c = 10$ Å), pour les atomes d'oxygène et de silicium en fonction de $10^4/T$	77
3.8	La variation des coefficients de diffusion pour les atomes d'oxygène et de silicium en fonction de $10^4/T$ et les ajustements avec des lois d'Arrhenius : comparaison avec les données expérimentales [33, 180] trouvées dans la littérature. Les deux segments (traits pleins et pointillés reproduisent les résultats obtenus par Kob [157].	78

4.1	Représentation schématique à deux dimensions d'une distribution aléatoire de particules où nous supposons qu'on peut distinguer les particules les plus mobiles (représentées en cercles pleins) et les particules les moins mobiles (représentées par des cercles vides) : les particules montrées sur la figure (a) ne représentent aucune hétérogénéité dans l'espace par contre dans la figure (b), les particules mobiles et les moins mobiles présentent une agrégation des atomes mobiles d'une part et une agrégation des atomes lents d'autre part.	87
4.2	La dépendance en fonction du temps des paramètres non gaussiens des atomes d'oxygène et de silicium à une température de 2900 K : les droites verticales montrent les positions des temps caractéristiques t_O^* et t_{Si}^*	94
4.3	La variation temporelle des paramètres non gaussiens des atomes d'oxygène et de silicium pour différentes températures : du haut en bas, les températures sont : 2900, 3000, 3250, 3500, 4000, 4400 et 4800 K.	96
4.4	Fonctions de distribution radiale entre les atomes d'oxygène les plus mobiles (a) et les moins mobiles (b) pour différentes proportions des atomes les plus mobiles et les moins mobiles à la température 3250 K : la fraction des atomes les plus mobiles et les moins mobiles varie de 4 % à 16 %.	97
4.5	Les fonctions de distributions radiales $g_{Si-Si}(r, t_0)$ des 10 % des atomes de silicium les plus mobiles (en cercles) comparées à la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne (trait plein) à la température 5000 K.	99
5.1	Fonctions de corrélation de van Hove $G_{mm}(r, t)$ pour les 10 % des atomes d'oxygène les plus mobiles à la température 3000 K et pour différents temps t (du haut en bas, les temps sont : 250 ps, 180 ps, 90 ps, 45 ps et 0 ps.) La courbe en ligne correspond à $t = t_O^* = 250$ ps. La courbe en cercles pleins représente la fonction de distribution radiale de la paire d'atomes $O - O$	107
5.2	Fonctions de corrélation de van Hove $G_{mm}(r, t)$ pour les 4 % des atomes de silicium les plus mobiles à la température 3000 K et pour différents temps t (du haut en bas, les temps sont : 500 ps, 800 ps, 270 ps, 180 ps et 0 ps.) La courbe en ligne correspond à $t = t_{Si}^* = 500$ ps. La courbe en cercles pleins représente la fonction de distribution radiale de la paire d'atomes $Si - Si$	108

5.3	Le déplacement quadratique moyen et le paramètre non gaussien en fonction du temps à la température $T = 3000K$ pour les atomes d'oxygène et de silicium. Les lignes en continu correspondent aux atomes d'oxygène et les lignes en pointillés aux atomes de silicium, les deux droites verticales représentent les positions des temps caractéristiques t_{ox}^* et t_{si}^*	109
5.4	Le variation de la fonction de van Hove $G_{mm}(r, t)$ en fonction de r pour différentes fractions des atomes d'oxygène les plus mobiles au temps $t = t_{ox}^* = 250 ps$ à la température 2900 K. La fraction des atomes les plus mobiles varie de 2.0 % à 30.0 % (du haut en bas).	110
5.5	Un exemple de mouvements en chaînes des atomes d'oxygène.	110
5.6	La probabilité de trouver un atome mobile participant à une chaîne de longueur n en fonction de la longueur de la chaîne n pour différentes températures (du haut en bas, les températures sont : 3000, 3250, 3500 et 4400 K). Nous avons utilisé les temps caractéristiques t_{ox}^* suivants : 250 ps pour 3000 K, 70 ps pour 3250 K, 22 ps pour 3500 K et 2 ps pour 4400 K.	111
5.7	La valeur moyenne des chaînes de longueur n , formées par les atomes d'oxygène, en fonction du temps pour différentes températures (cercles et triangles) superposées aux différents paramètres non gaussiens (en lignes) pour les mêmes températures. Du haut en bas, les températures sont : 3000, 3100, 3250 et 4000 K (le paramètre non gaussien correspondant à 3000 K n'est pas représenté sur la figure pour une meilleur lisibilité de la courbe).	113
5.8	La fonction $A^n(r, t) = \frac{G_{mm}^n(r, 0)}{G(r, 0)} - 1$ pour différentes chaînes de longueur n à une température de 3000 K et pour les atomes d'oxygène les plus mobiles, du haut en bas les longueurs de chaînes sont : 5, 4, 3 et 2. La première courbe correspond à $A(r) = \frac{G_{mm}(r, 0)}{G(r, 0)} - 1$. Nous ne pouvons pas observer la chaîne de longueur unité (un seul atome mobile), sa représentation correspond à $A^1(r) = 0$	117
6.1	Les fonctions de distributions radiales $g_{Si-Si}(r, t_0)$ des 10% des atomes de silicium les plus mobiles (en cercles pleins à 10 ns après la trempe et en cercles vides à 0.5 ns après la trempe) comparées avec la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne (trait plein) à la température 3500 K.	120

6.2	Les fonctions de distributions radiales $g_{O-O}(r, t_0)$ des 10% des atomes de silicium les plus mobiles (en cercles pleins à 10 ns après la trempe et en cercles vides à 0.5 ns après la trempe) comparées avec la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne (trait plein) à la température 3500 K.	121
6.3	Paramètre non gaussien pour les atomes de silicium à la température 3500 K. Les cercles vides (pleins) correspondent à 0.5 (10) ns après la trempe. . .	122
6.4	Paramètre non gaussien pour les atomes d'oxygène à la température 3500 K. Les cercles vides (pleins) correspondent à 0.5 (10) ns après la trempe. . .	123
7.1	Fonctions d'autocorrélation de la densité à l'équilibre pour un système de 1125 atomes : (a) pour différents vecteurs d'onde (compris entre 1.86 \AA^{-1} et 3.72 \AA^{-1}) à la température 3100 K, et (b) pour un vecteur d'onde, qui correspond au maximum du facteur de structure $S(q)$ et à différentes températures entre 3000 et 4000 K.	138
7.2	Fonctions d'autocorrélation de la densité pour des systèmes de (a) 9000 atomes et (b) 1125 atomes et pour un vecteur d'onde de 2.8 \AA^{-1} à 3100 K, les différents temps d'attente t_w varient de 0 ps 100 ps.	140
7.3	Fonctions d'autocorrélation de la densité obtenues pour les différents systèmes (576, 1125, 4608 et 9000 atomes) et pour différents temps d'attente t_w : (a) 20, (b) 60 et (c) 100 ps, le vecteur d'onde correspond au maximum du facteur de structure $S(q)$ (2.8 \AA^{-1}).	143

Liste des tableaux

1.1	Températures de fusion et températures de transition vitreuse de certains matériaux.	16
2.1	Constantes A_{ij} , B_{ij} , et C_{ij} , tirées de l'article original, utilisées dans le potentiel BKS [241], les charges q_i et les masses m_i des atomes d'oxygène et de silicium	51
3.1	Comparaison des positions des premiers et seconds pics (en Å) des fonctions de distributions radiales des paires $O - O$, $Si - O$ et $Si - Si$ obtenues par diverses modèles de simulation [20, 124, 149, 239, 243, 258] avec les données expérimentales [119, 162, 184].	69
3.2	Les distributions des angles $O - Si - O$ et $Si - O - Si$ obtenues par simulations [20, 149, 249] et comparées aux distributions mesurées par différentes expériences [62, 81, 184, 194, 221].	72
3.3	Les énergies d'activation obtenues dans le cadre de cette étude [149] comparées aux énergies d'activations expérimentales [33, 180] et celles obtenues par d'autres modèles de simulation [128, 157, 169, 224].	79
3.4	Les coefficients de diffusion pour les atomes d'oxygène et de silicium obtenus avec différentes valeurs du rayon de coupure.	81
4.1	Les temps t^* (en picosecondes) pour lesquels les paramètres non gaussien sont maximum pour les atomes d'oxygène et les atomes de silicium.	93

Introduction Générale

Parmi les problèmes majeurs traités dans la physique de la matière condensée, se posent les questions de la dynamique et de la thermodynamique des liquides surfondus, et les phénomènes de relaxation lente [11, 83, 188, 257] dans les matériaux vitreux. Qu'arrivera-t-il à un liquide quand il est refroidi? Ces liquides peuvent se cristalliser à une température dite température de cristallisation. Lorsque l'on refroidit un liquide en dessous de sa température de cristallisation de manière suffisamment rapide, pour que la cristallisation n'ait pas le temps d'avoir lieu, on obtient un liquide surfondu. La diffusion d'une particule est ralentie par les particules voisines. Les réarrangements des atomes sont nécessaires pour que le système évolue vers son état d'équilibre. Ce liquide devient d'autant plus visqueux que sa température est basse devant la température de cristallisation. Les propriétés dynamiques du système subissent un ralentissement considérable (au moins exponentiel en fonction de l'inverse de la température (loi d'Arrhenius), parfois plus qu'exponentiel, suivant le liquide considéré) [11, 83]. On peut alors définir différents temps de relaxation liés au caractère non markovien¹ de ces liquides.

Le ralentissement de la dynamique ne s'accompagne pas de modifications structurales. Les fonctions de distributions radiales et les facteurs de structure sont, en effet, très peu sensibles au changement de température au cours du refroidissement qui conduit à l'état vitreux. Par contre, les propriétés dynamiques de ces matériaux dépendent fortement de la température. L'origine du ralentissement des propriétés dynamiques est, de ce fait, toujours l'objet de conjectures. Le caractère arrhénien de certains liquides surfondus (la silice par exemple) et le caractère non arrhénien d'autres liquides surfondus (comme l'eau) restent toujours un domaine à explorer par des études de simulation.

Ce ralentissement peut permettre de simuler par dynamique moléculaire des phéno-

1. Un processus markovien est un processus sans mémoire.

mènes hors d'équilibre sur des temps caractéristiques relativement courts, donc accessibles aux simulations. Cette voie de recherche sur le vieillissement des matériaux a été beaucoup utilisée pour les polymères notamment. Le vieillissement, considéré au départ comme une limitation expérimentale pour la non reproductibilité des mesures, s'est avéré comme étant un phénomène plus général. Sa compréhension permet d'étudier les matériaux amorphes. Le vieillissement est observé dans les verres structuraux, les polymères, les colloïdes, les gels, les matériaux diélectriques désordonnés et la matière granulaire. Cette étude portera sur les phénomènes de vieillissement dans la silice.

Problématique

Plusieurs études sur la dynamique et la thermodynamique des liquides surfondus [11, 67, 83, 122, 155, 188, 257] par des travaux expérimentaux et par simulation [94, 107, 113, 170, 229] ont été réalisés dans le but de développer une théorie universelle des liquides surfondus et de la transition vitreuse. La viscosité et les temps de relaxation dans les liquides surfondus montrent des comportements différents, selon les matériaux, en fonction de la température [11, 12]. Les liquides surfondus, pour lesquels les temps de relaxation augmentent de manière exponentielle en fonction de l'inverse de la température, sont appelés liquides surfondus forts² comme la silice (SiO_2). Dans ce cas nous parlons de systèmes vitreux arrhéniens. Les liquides surfondus, pour lesquels l'augmentation des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température est plus rapide qu'une simple exponentielle, sont dits liquides fragiles³. La relaxation dans ce type de liquides surfondus est dite super-arrhénienne. Ces derniers sont de loin les plus nombreux dans la nature. Ils comportent l'eau, les liquides moléculaires (comme le toluène par exemple), et les polymères. L'accroissement des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température se poursuit jusqu'à ce que l'on ne puisse mesurer cette relaxation, les temps devenant trop longs pour un expérimentateur qui a une durée limitée. Le système apparaît alors comme étant figé et on parle d'un verre. La transition vitreuse est fixée par convention⁴ lorsque la viscosité du système atteint 10^{13} poises.

Jusqu'à présent, aucune longueur de corrélation statique n'a été observée. Alors, il est naturel de chercher des corrélations dynamiques qui augmentent quand la température

2. En anglais : *strong glass-former*.

3. En anglais : *fragile glass-former*.

4. Il existe plusieurs définitions de la température de transition vitreuse.

diminue. Les hétérogénéités dynamiques ont été observées par simulation dans les systèmes modèles et dans les liquides fragiles. Les hétérogénéités dynamiques ont été avancées pour expliquer le comportement non exponentiel des liquides fragiles. De ce point de vue, les hétérogénéités dynamiques ne devraient pas apparaître dans la silice. Au cours de ce travail, nous nous proposons d'étudier l'existence et la nature des hétérogénéités dynamiques et leur comportement dans la silice surfondue. Les hétérogénéités dynamiques correspondent à l'agrégation des atomes les plus mobiles entre eux et des atomes les moins mobiles entre eux. Ces hétérogénéités dynamiques sont supposées contrôler la dynamique du système. Une étude du vieillissement des hétérogénéités dynamiques et des phénomènes de coopérativité nous aidera à mieux comprendre les phénomènes de vieillissement dans la silice. Pour répondre à ces questions, nous devons comprendre entièrement la dynamique des particules à l'échelle microscopique.

Objectifs de la thèse

Notre but est d'étudier les phénomènes de vieillissement dans la silice. Pour mieux comprendre ces phénomènes, nous étudions l'apparition et l'évolution des hétérogénéités dynamiques avec le temps et leur extension dans l'espace après un refroidissement rapide. Les hétérogénéités dynamiques et les phénomènes de coopérativité, qui déterminent la dynamique du système, peuvent contrôler les phénomènes de vieillissement dans la silice. Ceci nous permettra de mieux comprendre les processus de vieillissement dans les matériaux amorphes. Ce travail nécessitera d'utiliser et de tester de nouvelles méthodes de simulations numériques. La silice étant un verre à structure en réseau et à caractère arrhénien, il paraît intéressant de vérifier si ces hétérogénéités dynamiques apparaissent aussi dans ce cas et peuvent donc ne pas être directement liées au caractère non exponentiel, comme il serait tentant de le supposer *a priori*.

Nous simulerons l'évolution des propriétés dynamiques de la silice et comparerons les résultats avec différents résultats théoriques et expérimentaux. Il faudra dégager les lois de vieillissement universelles (lois générales ne dépendant pas des matériaux) et des lois propres au matériau étudié. Pour cela on pourra comparer nos résultats aux résultats de simulation de systèmes modèles. L'étude du vieillissement des matériaux a bien entendu un intérêt pratique et fondamental (processus hors d'équilibre) considérable. Notre but est de comprendre certaines modifications inexplicées du comportement des verres après

recuit et trempe. Nous essayerons de répondre ou du moins apporter des éléments de réponses à certaines questions qui se posent sur les propriétés statiques et dynamiques de la silice : comment varient les coefficients de diffusion en fonction de la température ? Est-ce que le mouvement des molécules composant ces systèmes, est différent de celui des molécules dans un liquide normal ? Par exemple, est-ce qu'un groupe d'atomes peut se déplacer d'une manière coopérative ? Comment se manifeste le vieillissement ? ...

Procédure

De nombreuses études théoriques [1], expérimentales [25, 151, 188, 219, 220] et des simulations numériques ont été menées pour la compréhension des phénomènes observés dans les liquides surfondus et les matériaux vitreux. Il a été montré depuis plusieurs années, que les propriétés des liquides surfondus et les verres de silice peuvent être reproduites par des simulations de dynamique moléculaire [260]. En effet, des simulations sur des systèmes, relativement simples, utilisant des potentiels interatomiques, ont permis de reproduire les propriétés des liquides surfondus, comme le caractère arrhénien ou non arrhénien et les phénomènes de vieillissement, qui caractérisent ces matériaux.

Si la dynamique moléculaire est bien adaptée pour l'étude de la structure locale des verres, elle peut également être utile pour tenter de répondre à des questions qui émergent sur la nature de la structure vitreuse [135], la relaxation lente vers l'équilibre des matériaux vitreux [82, 188] et les phénomènes de vieillissement [28]. L'apparition des hétérogénéités dans les milieux surfondus [219, 220] a été avancée depuis de nombreuses années pour expliquer leur étrange comportement lors du refroidissement conduisant au verre. Une question, qui intéresse les physiciens aujourd'hui, est de savoir comment se caractérise la dynamique lente, des matériaux vitreux, vers l'équilibre. Aucune hétérogénéité statique n'a pourtant pu être mise en évidence sur l'ensemble des systèmes vitreux, ceux-ci ressemblant, du point de vue statique, à de simples liquides gelés. En revanche des hétérogénéités dynamiques ont été observées dans ces milieux, à la fois de manière expérimentale [26, 45, 129, 166, 237, 238] (par des méthodes de type *Hole Burning* en RMN et en diffusion de la lumière notamment) et par des simulations de dynamique moléculaire sur des systèmes relativement simples [219, 220].

Les principales caractéristiques [82, 83, 188] qui émergent dans les études de liquides

surfondus et matériaux vitreux sont : la dépendance arrhénienne ou non arrhénienne de la viscosité et des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température [92], le caractère non exponentiel des temps de relaxation [71], l'absence de changements significatifs dans les propriétés statiques [99, 145, 167, 236], les hétérogénéités dynamiques [219, 220], les mouvements en chaînes [2, 76, 108, 174], le comportement universel de certaines observables, et le comportement des coefficients de diffusion [69, 121, 131, 228] en fonction de la température, des phénomènes de vieillissement [28, 30, 31], des phénomènes de rajeunissement et mémoire [143]... En particulier, le caractère non exponentiel des fonctions de corrélations et les coefficients de diffusion peuvent être étudiés dans le cadre d'une dynamique hétérogène. L'existence des hétérogénéités dynamiques est maintenant bien établie dans les expériences et dans des simulations [24, 82, 110, 219, 220]. Donc une compréhension de l'origine des hétérogénéités dynamiques, de leurs caractéristiques et leurs vieillissements peut nous aider à mieux comprendre et expliquer les propriétés des liquides surfondus, et notamment les phénomènes de vieillissement.

Dans le but d'éliminer les effets liés à la taille de la boîte de simulation [34, 40, 73, 137, 151, 271], qui apparaissent dans les études de simulations par dynamique moléculaire et qui sont plus importants à basses températures [271], nous avons effectué des simulations dans un système comportant jusqu'à 9000 atomes (soit une boîte de simulation de 50 Å d'arête) en utilisant la version modifiée [120] du potentiel de van Beest [241] et l'algorithme de Verlet [7] pour résoudre les équations du mouvement. Ce potentiel, comme c'est le cas pour d'autres potentiels utilisés pour l'étude de la silice [32, 163, 239, 260], reproduit la structure de la silice [124]. Autrement dit, ils donnent une bonne estimation des positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales des différentes paires d'atomes et les distributions angulaires des différents triplets d'atomes dans la silice. Ce potentiel possède, en plus de la bonne approche de la structure de la silice, la particularité d'être l'un des potentiels les plus utilisés et qui reproduit le mieux possible les propriétés dynamiques de la silice. Selon le potentiel choisi, les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium sont différents, parfois de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux données expérimentales [9, 10]. La densité du système est maintenue constante à 2.3 g/cm^3 . Des études effectuées auparavant ont montré que la densité de la silice est approximativement constante à pression atmosphérique et dans le domaine de température étudié [249]. Après avoir maintenu le système à une température de 7000 K pour assurer l'homogénéisation du liquide, il est refroidi à une température de 5000 K.

Le système est stabilisé à cette température pendant une durée de 20 ns. Le système est ensuite refroidi vers des températures plus basses [23] pour l'étude du vieillissement avec une vitesse de trempe rapide⁵.

Dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus pour l'étude du comportement hétérogène des atomes d'oxygène et de silicium dans la silice surfondue à différentes températures. Nous déterminerons les propriétés statiques et dynamiques de la silice pour différentes températures [149]. Nous déterminerons les fonctions de distributions radiales et angulaires pour étudier d'éventuels changements de la structure en fonction de la température. Nous regarderons comment varient les propriétés dynamiques de la silice pour différentes températures. Nous étudierons les distributions des atomes les plus mobiles et moins mobiles pour montrer si des hétérogénéités dynamiques apparaissent aussi dans la silice, comme c'est le cas des liquides surfondus ou des systèmes modèles fragiles. Nous déterminerons les propriétés de ces hétérogénéités et nous étudierons leur vieillissement [150]. Il a été établi dans les liquides surfondus fragiles, que des atomes mobiles évoluent avec un mouvement coopératif et forment des chaînes composées de quelques atomes. Nous étudierons d'une manière plus approfondie les hétérogénéités dynamiques pour montrer si des mouvements en chaînes apparaissent dans la silice surfondue [232]. De ce fait, nous pourrions voir si ces propriétés constituent un comportement universel des liquides surfondus et non pas uniquement des liquides fragiles. Nous utiliserons des fonctions de corrélations, comme les fonctions de distribution des atomes les plus mobiles et les fonctions de corrélation de van Hove, pour étudier les phénomènes de coopérativité dans la silice. Les phénomènes de vieillissement seront mis en évidence en étudiant les fonctions de corrélation à deux temps. Ces fonctions ne dépendent pas du temps d'attente (âge) de l'échantillon pour un système en équilibre. Dans un système hors d'équilibre, ces fonctions dépendent, au contraire, du temps t_w passé après la préparation de l'échantillon.

Plan général de la thèse

Ce travail sera organisé et présenté de la manière suivante :

Le premier chapitre sera consacré à des généralités sur les verres de silice ainsi que

5. Les vitesses de trempe dans les simulations sont plus grandes que les vitesses de trempe réalisées expérimentalement dans les laboratoires.

les modèles développés pour expliquer les phénomènes de ralentissement dans les liquides surfondus. Nous verrons comment certains auteurs ont essayé de classer les verres selon le comportement arrhénien ou non arrhénien de la dépendance en température de la viscosité (classification d'Angell). Cette classification permet de comprendre quelques propriétés des liquides surfondus, comme leur fragilité. Nous aborderons aussi la notion d'échelles d'ordre dans les verres de silice. Nous parlerons brièvement des méthodes utilisées pour l'étude des matériaux vitreux.

Dans le second chapitre, nous parlerons de la dynamique moléculaire classique. Cette méthode, largement utilisée pour l'étude des matériaux amorphes, permet de simuler les propriétés statiques et dynamiques des systèmes amorphes et beaucoup d'autres systèmes atomiques. Cette méthode constitue un outil puissant pour l'étude d'une très grande variété de phénomènes en considérant la dynamique du système étudié. Nous présenterons de façon détaillée le modèle de simulation adopté dans le cadre de ce travail et les méthodes utilisées pour avoir un code de dynamique moléculaire optimisé. Nous décrirons la méthode *reaction field* utilisée pour tenir compte des interactions interatomiques à longue distance. Le calcul des interactions interatomiques est l'étape la plus coûteuse en termes de temps de calcul dans une simulation de dynamique moléculaire. Cette méthode, bien adaptée aux systèmes désordonnés, réduit le temps de calcul. Nous parlerons aussi des outils nécessaires pour l'analyse des résultats comme le principe de calcul des fonctions de distributions radiales et les fonctions de corrélations.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons quelques résultats concernant la simulation des propriétés statiques et dynamiques de la silice. Dans un premier temps, nous essayerons de répondre à la question concernant les propriétés structurales des verres de silice. Nous déterminerons les fonctions de distributions radiales et angulaires pour pouvoir valider le modèle utilisé dans le cadre de cette étude. Nous montrerons que l'utilisation de la méthode *reaction field*⁶, pour tenir compte des interactions interatomiques à longue distance, permet d'approcher la structure de la silice et de diminuer le temps de calcul. Par la suite, nous aborderons les propriétés dynamiques que nous comparerons avec les données de la littérature et de l'expérience. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la dépendance en température des facteurs de diffusion. Nous étudierons aussi les effets

6. La méthode d'Ewald donne aussi une meilleure approche de la structure de la silice. Nous avons opté pour cette méthode pour réduire le temps de calcul.

du rayon de coupure sur les propriétés dynamiques de la silice et nous montrerons qu'un choix judicieux du rayon de coupure permet à la fois de réduire le temps de calcul et d'obtenir des coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium proches des résultats obtenus par la méthode d'Ewald. Nous déterminerons les énergies d'activation. Nous discuterons aussi de l'effet du rayon de coupure sur les propriétés de la silice.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons l'existence ou non des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue, qui est un liquide surfondu fort. Les hétérogénéités dynamiques correspondent à l'agrégation des atomes les plus mobiles ou atomes les moins mobiles. Nous parlerons d'abord des hétérogénéités dynamiques trouvées dans les liquides surfondus fragiles et dans des systèmes modèles. Par la suite nous essayerons de répondre à la question de l'existence des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue. Si ces hétérogénéités dynamiques apparaissent dans la silice alors il serait très intéressant d'étudier leur nature et leur comportement. Comment évoluent-elles en fonction de la température ? Nous étudierons les hétérogénéités dynamiques en analysant la distribution des particules les plus mobiles en fonction du temps et de la température. Nous présenterons les résultats obtenus pour l'étude du comportement hétérogène des atomes d'oxygène et de silicium dans la silice surfondue. Nous discuterons enfin des temps caractéristiques de ces hétérogénéités dynamiques.

Le cinquième chapitre sera consacré à une étude plus détaillée des hétérogénéités dynamiques que nous observons dans la silice. Ces hétérogénéités présentent des similarités avec les hétérogénéités dynamiques trouvées dans les systèmes modèles. Nous étudierons les mouvements en chaînes et les mouvements coopératifs dans la silice surfondue. Nous étudierons de façon détaillée le comportement de ces chaînes et la dépendance en temps et en température des valeurs moyennes des longueurs de chaînes. Des mouvements en chaînes ont été déjà observés dans des systèmes fragiles et les systèmes modèles. Tout au long de ce chapitre nous montrerons que des mouvements en chaînes apparaissent à basse température dans la silice. En analysant les longueurs des chaînes ainsi formées, nous pouvons nous rendre compte des mouvements coopératifs présents dans les liquides surfondus. Ce qui nous permettra de savoir si ces mouvements coopératifs et mouvements en chaînes, constituent bien un comportement universel des liquides surfondus. Ces chaînes se comportent d'une manière différente pour les atomes d'oxygène et pour les atomes de silicium. Nous avons étudié le vieillissement de ces chaînes d'hétérogénéités. Nous avons

observé différentes agrégations dynamiques. En étudiant le vieillissement de ces différents agrégats, nous avons trouvé un vieillissement différent pour les différentes agrégations dynamiques.

Le sixième chapitre sera consacré à l'étude du vieillissement des hétérogénéités dynamiques. Nous calculerons les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles pour différents temps après la trempe et nous les comparerons aux distributions radiales des atomes de mobilité moyenne. Nous étudierons aussi les paramètres non gaussiens pour différents temps après la trempe. Nous regarderons comment évoluent les hétérogénéités dynamiques avec le temps. Nous comparerons les hétérogénéités dynamiques associées aux atomes d'oxygène et de silicium.

Le dernier chapitre comportera une étude sur le vieillissement des verres de silice. Nous citerons les principales approches développées pour l'étude des phénomènes de vieillissement dans les différents matériaux amorphes et nous parlerons du vieillissement dans certains matériaux vitreux. En utilisant, des fonctions de corrélation à deux temps, nous mettrons en évidence les phénomènes de vieillissement dans les verres de silice. Dans les chapitres 5 et 6, nous avons étudié les phénomènes de vieillissement des hétérogénéités dynamiques en comparant la distribution des atomes les plus mobiles et les moins mobiles pour différents temps après une trempe rapide. Dans ce chapitre, à partir d'une configuration stabilisée à haute température, nous générons des configurations par une trempe à différentes températures plus basses. Nous calculerons les fonctions de corrélations à deux temps pour différents temps d'attente afin de mettre en évidence les phénomènes de vieillissement dans la silice.

Finalement, nous concluons en soulignant les résultats importants dégagés à l'issue de cette étude, des résultats qui viennent s'ajouter à ceux des études antérieures sur les matériaux amorphes pour bien comprendre l'étrange comportement de leurs propriétés en fonction de la température et la relaxation lente observée dans ces matériaux. Ces matériaux qui ont des propriétés intéressantes et un large domaine d'applications, restent toujours sujets d'actualité tant qu'il n'y a pas une théorie universelle qui peut les décrire complètement. Nous terminerons cette thèse par certaines perspectives de notre travail.

Chapitre 1

Généralités sur les verres de silice

Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur un certain nombre de concepts et des généralités sur les liquides surfondus et les matériaux vitreux. Dans un premier temps, nous parlerons des liquides surfondus en général et des verres de silice en particulier. Nous verrons comment varie le volume spécifique ou l'enthalpie libre au cours du refroidissement, qui conduit à l'état vitreux. Nous aborderons aussi la classification des liquides surfondus selon le comportement de leur viscosité en fonction de l'inverse de la température. Nous parlerons de la notion des échelles d'ordre dans les amorphes. Nous comparerons les propriétés des verres avec celles des liquides. Nous citerons ensuite quelques méthodes utilisées pour l'étude de ces matériaux complexes. Tous ces concepts aideront le lecteur à mieux comprendre ce que nous aborderons dans les prochains chapitres.

Vu l'intérêt technologique des matériaux amorphes, leur diversité et leur large domaine d'applications, une étude détaillée de leur structure, de leur comportement en fonction de la température et les phénomènes de vieillissement, s'avère nécessaire. Leur nature amorphe, les relaxations lentes qui les caractérisent, et la dépendance en temps de leurs propriétés, rendent encore plus difficile leur compréhension. L'étude des verres intervient dans différents domaines : **(i)** en physique, les propriétés fondamentales des verres sont différentes des lois applicables pour les solides cristallins, qui sont, généralement, basées sur la périodicité cristalline (théorème de Bloch, structure de bandes ...). Ces propriétés, encore mal comprises du point de vue fondamental, dépendent fortement de la structure du verre à courtes et à longues distances. **(ii)** En sciences des matériaux, dans l'industrie

verrière (tous les types de vitrage : en bâtiment, automobile, conditionnement et emballage, isolation, matériaux optiques, . . .), les verres présentent des propriétés intéressantes par leur formation que par leur propriétés d'usage (isolation, résistance mécanique, coloration, propriétés de surface, ...). Pour un bon contrôle de toutes ces propriétés, une bonne compréhension de la structure microscopique des verres et les effets de la température sur leurs propriétés statiques et dynamiques, s'impose naturellement. **(iii)** En sciences de la terre, la possibilité d'une analogie verre liquide permet de faire une étude structurale des systèmes silicatés à hautes températures, représentative des liquides magmatiques, qui sont difficiles à étudier *in situ*. Les verres géologiques (verres volcaniques ou d'impacts météoritiques) ou les inclusions vitreuses sont également largement étudiées.

1.1 De l'état liquide à l'état vitreux

A partir d'un liquide, qui est dans son état stable à haute température, un refroidissement peut donner une structure cristalline à la température de cristallisation ou un matériau amorphe à une température appelée température de transition vitreuse, si la vitesse de refroidissement est suffisamment grande pour éviter la cristallisation. On obtient ainsi un liquide surfondu. Si la température diminue encore nous obtiendrons un système gelé ou un matériau vitreux. En d'autres termes, un liquide est dans un état métastable quand il est surfondu, par contre la forme cristallisée est plus stable, néanmoins il peut se trouver à l'équilibre ou hors d'équilibre, suivant que le liquide a eu le temps de se relaxer ou non après la trempe. Ce qui demande des temps extrêmement longs. Dans ce qui suit, nous rappellerons les propriétés de ces différents états.

1.1.1 Etat vitreux

Le verre conserve le désordre structural du liquide dans un état métastable que l'on appelle état vitreux [270]. Un verre est généralement¹ obtenu en refroidissant assez rapidement un liquide pour éviter toute cristallisation². L'état obtenu après refroidissement, est si caractéristique qu'il a été nommé état vitreux. Cet état est métastable. Il est intermédiaire entre le cristal et le liquide. Sa structure est souvent considérée comme étant proche de celle du liquide à un instant donné. On dit que le verre est une photographie instantanée de la structure du liquide : il présente à la fois des propriétés de l'état liquide

1. Il existe d'autres méthodes pour obtenir un matériau vitreux.

2. La cristallisation commence par l'apparition des germes ayant une structure cristalline bien définie.

et d'autres de l'état solide, sans pouvoir exactement être placé dans l'un ou l'autre de ces deux états. A la différence des liquides, il n'existe pas de déplacements atomiques importants dans les verres. Les atomes peuvent néanmoins vibrer, plus ou moins harmoniquement, autour de leurs positions d'équilibre.

L'état vitreux de la matière, et la transition associée, c'est à dire la vitrification, ont inspiré une riche et abondante littérature scientifique grâce aux progrès des moyens expérimentaux, tels que les techniques de diffraction et la microscopie électronique, et des méthodes de calcul comme la dynamique moléculaire, ainsi que les moyens de calcul. Ces derniers permettent de faire des simulations sur des systèmes avec un nombre d'atomes raisonnable, pour ne pas avoir des effets liés à la taille du système [34, 40, 137, 151, 271], et pouvoir ainsi reproduire certains phénomènes expérimentaux et expliquer les propriétés auxquelles nous ne pouvons pas accéder expérimentalement. Toutefois la complexité des systèmes vitreux reste entière [11, 65, 83, 188].

Les matériaux, présentant une transition vitreuse, sont très nombreux. En réalité, presque tous les liquides peuvent être vitrifiés³, pourvu que la trempe soit assez rapide pour éviter la cristallisation. Parmi les verres les plus courants, on trouve les verres, dits classiques, à base d'oxyde de silice SiO_2 , des solutions aqueuses, des composés organiques, la plupart des polymères synthétiques, les colloïdes, ... etc. Cette variété de matériaux vitreux peut être classée en plusieurs catégories : la première catégorie contient ce qu'on appelle les matériaux vitreux durs (comme la silice, les verres métalliques, ...), une deuxième catégorie contient les verres mous (comme les colloïdes, les mousses, les matériaux granulaires, ...) et une autre catégorie contient les systèmes modèles comme les systèmes de Lennard-Jones.

1.1.2 Classification des matériaux

En considérant l'ordre à courte et à grande distances, les matériaux peuvent être rassemblés en deux grandes classes : cristallins et amorphes. Les atomes dans les matériaux cristallins sont disposés régulièrement suivant un réseau tridimensionnel⁴. Par contre, les amorphes sont caractérisés par des atomes placés de façon plus irrégulière de telle sorte

3. On peut aussi obtenir un verre par une compression isotherme rapide. Une condensation de vapeur sur une paroi froide ou l'irradiation d'un cristal peut conduire par exemple à un état vitreux.

4. Ils obéissent à certaines règles de symétrie : l'ordre existe à courte et à longue distance.

qu'il est impossible de construire un réseau pour représenter ce genre de structures⁵. Durant les dernières années, les recherches concernant ces structures se sont développées de façon considérable notamment à l'aide des techniques de diffraction et les simulations numériques.

Les matériaux amorphes comprennent, en dehors des verres, de nombreux polymères de poids moléculaires élevés, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques. Cette classification des matériaux, qui ne tient compte que de la géométrie suivant laquelle sont disposés les atomes, permet de comprendre une partie de leurs propriétés. L'exemple le plus connu des matériaux amorphes est, sans doute, ce que l'on appelle en langage courant, le verre ou l'oxyde de silice (SiO_2).

1.1.3 Liquides surfondus et matériaux vitreux

Au cours du refroidissement d'un liquide, la transition vitreuse apparaît sous la forme d'un écart des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie, ...) par rapport à la ligne d'équilibre lorsque le temps de relaxation devient supérieur au temps expérimental. Ceci prend la forme d'un saut des dérivées secondes de l'enthalpie libre G . L'observation d'un saut de la chaleur spécifique par une mesure de calorimétrie est certainement l'une des signatures opératoires de la transition vitreuse macroscopique la plus communément utilisée. Pour chaque type de verre⁶, il existe au moins une propriété macroscopique pour rendre compte de la transition vitreuse qui apparaît au cours du refroidissement d'un matériau. Parmi ces observables, nous pouvons suivre les variations du volume spécifique ou de l'enthalpie du matériau au cours du refroidissement.

La figure 1.1 représente la variation schématique du volume spécifique V_s (ou de l'enthalpie H) d'un matériau en fonction de la température et à pression constante [66, 67] au cours du refroidissement. Sur la figure 1.1, nous avons représenté les trois régions dans lesquelles un système peut se trouver [11]. Dans le domaine A, le système est en équilibre pour toutes les températures de ce domaine (état liquide). Dans le domaine C, le système est totalement gelé et est appelé un verre (état vitreux). Dans le domaine intermédiaire (B), situé entre les deux domaines précédents (A et C), le système est dans un état mé-

5. Il n'existe qu'un ordre à courte distance : ce sont des matériaux désordonnés.

6. Dans le cas des verres de spin, par exemple, les variations de l'aimantation sont utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse.

tastable et les temps de relaxation sont tellement longs qu'ils ne sont pas accessibles expérimentalement. Ce domaine (état surfondu) est plus difficile à comprendre [11].

A haute température, l'état d'équilibre du système est l'état liquide. Une trempe rapide a pour effet de retenir à des températures inférieures à la température de cristallisation T_{crist} un état métastable. En effet, lorsqu'on refroidit un liquide, deux phénomènes peuvent se produire (comme montré sur la figure 1.1) suivant que la vitesse de refroidissement est élevée ou faible. Dans certains cas, il se produit un saut brutal dans l'évolution du volume spécifique V_s (ou de l'enthalpie H). Le système présente alors une transition du premier ordre à une température, appelée température de cristallisation, T_{crist} , où le système passe dans une phase cristalline. Cette transformation est caractérisée par une discontinuité à la température T_{crist} des variables thermodynamiques du système, telles que le volume spécifique V_s ou l'enthalpie H , comme sur la figure 1.1. La transformation ne peut pas être progressive. Il faut qu'il se forme des germes ayant la structure du cristal pour que la cristallisation puisse avoir lieu. La situation, n'est plus la même pour des vitesses de refroidissement suffisamment élevées. La cristallisation peut être évitée si la vitesse de refroidissement est très élevée [12, 14, 240]. En effet, il ne se produit aucun saut, et le volume continue à décroître régulièrement. Seul un changement de pente apparaît pour une température, dite température de transition vitreuse, T_g inférieure à T_{crist} . Le terme transition vitreuse est utilisé pour désigner la disparition de la relaxation structurale au cours du refroidissement. Entre les températures T_g et T_{crist} , le liquide est dans un état métastable, appelé état surfondu.

Sur la figure 1.1, nous avons représenté deux températures de transitions vitreuses, T_{g1} et T_{g2} , qui correspondent à deux vitesses de refroidissement⁷ différentes (vitesse élevée (Verre 1) et vitesse faible (Verre 2)). Pour des températures inférieures à T_g , le matériau est dans l'état vitreux. Sur le tableau 1.1, nous avons rassemblé les températures de fusion et les températures de transition vitreuse de certains matériaux. La température de transition vitreuse augmente avec la vitesse de refroidissement [35, 67, 182]. En pratique, la variation de la température de transition vitreuse est faible (de l'ordre de 3-5°C quand la vitesse de refroidissement varie d'un ordre de grandeur [83]).

Les détails de la transition vitreuse sont légèrement différents dans d'autres systèmes :

7. Les vitesses de refroidissement typiques dans le laboratoire sont entre 0.1 et 100 K/min .

Verres	Transition vitreuse $T_g(^{\circ}K)$	Température de fusion $T_f(^{\circ}K)$
SiO_2	1700	2000
Verre à vitres	800	1000
B_2O_3	526	723
$ZnCl_2$	375	521
Polyéthylène	163	483
Glycérol	180	291

TABLE 1.1 – Températures de fusion et températures de transition vitreuse de certains matériaux.

pourtant dans tous ces cas, et contrairement à ce qui se produit dans la transition ferromagnétique, la transition vitreuse n'est pas accompagnée d'un changement de structure. Les temps d'équilibration au dessus de la température de transition vitreuse T_g sont accessibles expérimentalement et l'on étudie les propriétés dynamiques des liquides à l'équilibre métastable par rapport au cristal quand celui-ci existe et la cristallisation peut être évitée. Au contraire les temps d'équilibration en dessous de T_g sont très longs et dépassent de loin la plage des temps d'observation expérimentaux et les mesures sont faites dans un régime de dynamique lente hors d'équilibre et qui est caractérisée par des effets de vieillissement. Ces propriétés correspondent au fait que, quand le temps s'écoule après la préparation de l'échantillon, ces systèmes deviennent plus rigides et leur relaxation devient lente. L'une des manières de se rendre compte plus précisément du vieillissement du système, consiste à comparer les configurations du système au temps d'attente t_w , écoulé après la préparation, avec celles atteinte à un temps ultérieur. Ces comparaisons peuvent être obtenues en utilisant des fonctions de corrélations à deux temps : en effet, dans la phase vitreuse, on observe que les fonctions de corrélation dépendent non seulement de la différence entre les temps de mesure, comme c'est le cas dans un état d'équilibre, mais aussi du temps d'attente t_w (nous discuterons plus en détails de ces phénomènes dans les chapitres 6 et 7).

Dans un liquide, les molécules sont sensiblement aussi entassées que dans le cristal : ce qui change est leur mode d'arrangement mutuel ; la formation du germe n'exige que de courts déplacements de molécules. Il arrive néanmoins qu'on conserve la phase liquide en dessous de la température de cristallisation T_{crist} et on parle dans ce cas de liquide surfondu. Lorsqu'on poursuit le refroidissement de cet état, on observe une augmentation

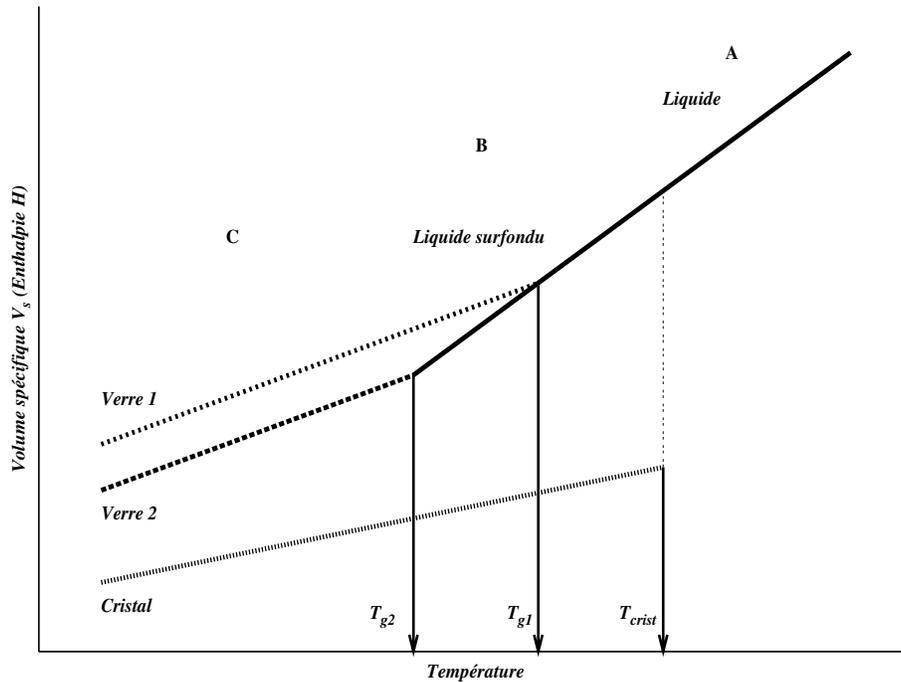


FIGURE 1.1 – Variation schématisée du volume spécifique V_s (ou l'enthalpie H) d'un matériau au cours du refroidissement et les températures de transitions vitreuses associées à différentes vitesses de refroidissement : T_{g1} et T_{g2} pour des vitesses de refroidissement, rapide et lente, respectivement. T_{cris} est la température de cristallisation.

phénoménale de la viscosité du système, sans qu'il y ait des changements significatifs de la structure microscopique du système. En dessous d'une certaine température, la mobilité des particules du système devient si faible que ces particules n'auront plus le temps de se réarranger avant que la température ne diminue encore. Cette réorganisation étant nécessaire à l'équilibre du système, celui-ci s'éloigne de la stabilité thermodynamique et on note le changement des variables thermodynamiques telles que le volume spécifique V_s et l'enthalpie H . Pour des températures encore plus faibles, les temps de réarrangements microscopiques ou en d'autres termes les temps de relaxation deviennent extrêmement longs devant les temps d'observation expérimentaux. Dans ce cas de figure, la structure du matériau est figée, et nous obtenons un état vitreux, qui présente bien entendu, un comportement universel d'une grande variété de matériaux. Cet état ne dépend pas du matériau mais dépend très fortement des vitesses de refroidissement et de l'histoire thermique par laquelle le système est obtenu. La température de transition vitreuse, T_g , peut être caractérisée par les variations du volume spécifique, de la chaleur spécifique ou par

l'étude de la variation de la viscosité du système au cours du refroidissement. Au voisinage de T_g , une forte augmentation de la viscosité est observable [12, 13]. Par convention, on considère que l'état vitreux est atteint lorsque la viscosité du matériau est supérieure à 10^{13} Poises⁸. Il a été montré par plusieurs expériences [35, 36, 142, 171, 206, 265] et dans divers simulations [17, 95, 164, 179, 225, 249, 250, 251, 252] que la température de transition vitreuse, T_g , dépend non seulement de la composition du matériau mais aussi de la vitesse de refroidissement. Plus le liquide est refroidi vite plus la transition se produit à une température élevée (figure 1.1). La transition vitreuse s'observe également sur d'autres grandeurs thermodynamiques ou observables telles que l'enthalpie, énergie potentielle ou des caractéristiques structurales [68, 141, 270]. La température de transition vitreuse T_g n'a pas une valeur bien définie pour un matériau donné. Nous trouvons plusieurs définitions de T_g , avec une incertitude de quelques degrés selon qu'on considère le début ou la fin du changement de comportement des variables thermodynamiques. L'état vitreux dépend aussi de l'histoire thermique du matériau, puisqu'il reflète l'image microscopique du matériau au passage de la température T_g . Comme nous l'avons déjà signalé, plusieurs paramètres, et en particulier la vitesse de refroidissement, peuvent modifier la valeur de cette température. Il n'y a donc pas un seul état amorphe, mais des états amorphes, et ces derniers sont des états hors d'équilibre (cf. §1.1.6).

La silice surfondue est obtenue par fusion du quartz à la température de 1700 °C. A cette température, son coefficient de viscosité est 108 fois plus grand que celui de l'eau. Cette grande viscosité est due à la nature des liaisons interatomiques. La silice dans l'état cristallisé est basée sur des tétraèdres SiO_4 , liés entre eux par des liaisons covalentes fortes $Si - O - Si$. La figure 1.2 représente le tétraèdre de base. A l'intérieur du tétraèdre de base les angles sont bien définis. Dans le liquide, certaines de ces liaisons sont coupées et d'autres distordues ; l'ensemble garde néanmoins de la rigidité. Les angles de liaisons entre les différents tétraèdres suivent une certaine distribution. Donc les germes cristallins auront beaucoup plus de difficultés à se former et à grossir, et ainsi la silice, au cours de son refroidissement, traverse, sans qu'il n'y ait apparition de germes, l'intervalle de température en dessous de la température de cristallisation T_{crist} , où les germes ont une probabilité appréciable d'apparaître. Il n'y a donc pas de cristallisation. Mais la viscosité augmente au fur et à mesure que la température décroît et atteint une telle valeur que la

8. Cette valeur est arbitraire mais c'est une définition largement utilisée et qui correspond à des temps de relaxation de l'ordre de plusieurs minutes.

matière se comporte comme un solide.

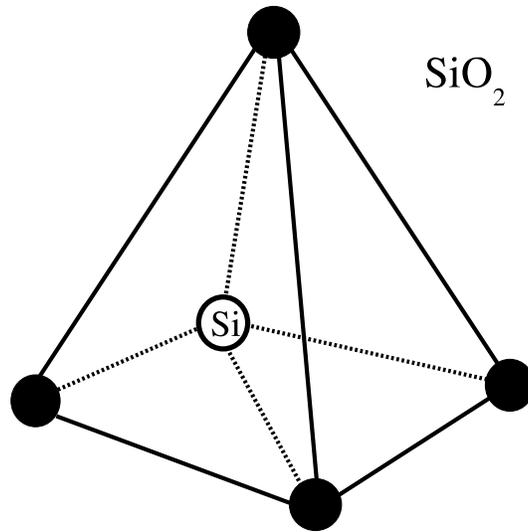


FIGURE 1.2 – Représentation du tétraèdre de base (SiO_4) sur lequel est basée la structure d'un verre de silice : le verre peut être défini par un réseau désordonné de ces tétraèdres (cf. §1.2.1).

1.1.4 Problématique des liquides surfondus

La compréhension de l'état vitreux et sa formation reposent sur un savoir-faire technologique datant de plusieurs siècles. La mise au point des premières techniques de fabrication des verres a probablement commencé en Mésopotamie, environ 4500 ans avant J.-C. L'homme maîtrise depuis très longtemps les techniques de fabrication des verres. Du point de vue fondamental, les propriétés physiques de l'état vitreux et les mécanismes qui conduisent à cet état sont pourtant encore mal compris [11, 65, 161, 188]. Malgré une riche et abondante activité scientifique de plus de 50 ans et la mise au point de nouvelles approches expérimentales et théoriques, ce domaine constitue toujours l'une des questions ouvertes de la physique de l'état condensé et de la matière désordonnée. Les premières approches fondamentales de l'état vitreux ont été mises en forme à partir du milieu du 20^{ème} siècle jusqu'aux années 70 [1, 105, 114, 146]. Ces approches privilégient un lien possible entre le ralentissement extrême des propriétés dynamiques des liquides à basses températures et des grandeurs thermodynamiques telles que la densité et l'entropie. Des notions importantes sont alors mises en place et sont souvent reprises ou parfois redéfi-

nies dans les approches actuelles. De nouvelles notions, telles que dynamique collective et coopérativité, hétérogénéités dynamiques, sont alors apparues.

Pour mieux positionner le problème des liquides surfondus, il est nécessaire de décrire plus en détail leurs propriétés en fonction de la température. De nombreux systèmes ou conditions expérimentales permettent d'abaisser la température d'un liquide en dessous de son point de cristallisation (T_{crist}), tout en évitant la cristallisation. Le système entre alors dans un état d'équilibre métastable vis-à-vis du cristal appelé liquide surfondu. La poursuite du processus de refroidissement du liquide surfondu fait alors apparaître des propriétés dynamiques remarquables. Il est accompagné d'une augmentation extrêmement importante de la viscosité et des temps caractéristiques de la relaxation principale du liquide (dite aussi relaxation structurale et couplée à la relaxation du volume, de l'enthalpie, des réarrangements atomiques, des réorientations des molécules). La figure 1.3 (prise des références [12, 65, 67]), représente la viscosité de certains liquides surfondus en fonction de la température réduite T_g/T . Cette figure montre l'accroissement phénoménal de la viscosité quand on se rapproche de la température de transition vitreuse. Nous reviendrons sur ce point lors de la présentation de la classification d'Angell des liquides surfondus selon le comportement de leur viscosité en fonction de la température (cf. §1.1.5).

1.1.5 Classification d'Angell

Selon les systèmes, la viscosité présente des comportements très variés à l'approche de la transition vitreuse. En effet, pour certains liquides, la viscosité suit une loi d'Arrhenius en fonction de l'inverse de la température, et une loi non arrhénienne pour d'autres systèmes. Angell [12, 13] s'est basé sur cette différence pour proposer une classification des liquides surfondus en liquides surfondus forts et liquides surfondus fragiles. Cette classification permet de mieux comprendre le comportement des liquides surfondus et les matériaux vitreux.

A plus basse température, le retour à l'équilibre du liquide n'est plus observable expérimentalement, définissant ainsi la température de transition vitreuse. La transition vitreuse est donc de nature dynamique et non thermodynamique. La température de transition vitreuse T_g dépend, comme nous l'avons déjà signalé (cf. §1.1.3), des vitesses de refroidissement. Une propriété caractéristique de plusieurs systèmes est la forte déviation

des temps de relaxation moyens par rapport à une loi de type Arrhenius. L'approche de la transition vitreuse est accompagnée d'une nette augmentation de l'énergie d'activation pour des systèmes ne présentant cependant que des interactions moléculaires, dites modestes (de type van-der-Waals). Cette propriété est perceptible dans une représentation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température réduite par rapport à T_g . Ce qui est observé aussi sur la courbe de la viscosité représentée sur la figure 1.3. Ce diagramme est à l'origine de la classification des liquides surfondus, proposée par Angell [12]. Les liquides surfondus sont classés en deux grandes catégories selon le comportement de la viscosité en fonction de la température [12]. Les systèmes présentant la plus forte augmentation de l'énergie d'activation sont appelés liquides fragiles : il s'agit en particulier de l'eau, le toluène, des liquides moléculaires, des polymères et certains liquides ioniques. Les systèmes ayant une énergie d'activation constante sont appelés liquides forts. En d'autres termes : les liquides pour lesquels les temps de relaxation augmentent de manière exponentielle en fonction de l'inverse de la température sont appelés liquides forts comme c'est le cas de la silice SiO_2 , $ZnCl_2$ et BeF_2 . Les liquides pour lesquels l'augmentation des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température est plus rapide qu'une simple exponentielle, sont dits liquides fragiles, comme les matériaux organiques (ortho-Terphenyl) et les verres ioniques ($CaKNO_3$).

Pour les liquides forts, la dépendance de la viscosité en fonction de l'inverse de la température, suit une loi d'Arrhenius :

$$\eta(T) = \eta_0 \times \exp \left[\frac{E_A}{T} \right], \quad (1.1)$$

où E_A est une énergie d'activation. Une étude récente [189] a montré un bon accord entre les données expérimentales de la viscosité et celles obtenues à l'aide d'une relation analytique proposée par Ojovan et al. [189]. La viscosité des liquides surfondus montre une forte énergie d'activation à basse température et une faible énergie d'activation à haute température.

Dans le cas des liquides fragiles, la dépendance de la viscosité en fonction de l'inverse de la température est mieux décrite par une loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)

[91, 231, 245] qui est donnée par la relation suivante :

$$\eta(T) = \eta_0 \times \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right], \quad (1.2)$$

où η_0 et B sont des constantes qui dépendent de la température. Le facteur T_0 est une température caractéristique, différente de la température de transition vitreuse T_g . Elle est inférieure à T_g . Notons que si T_0 peut avoir une signification physique intrinsèque, T_g représente seulement la température en dessous de laquelle les processus physiques mis en jeu dans la diffusion, par exemple, apparaissent gelés à l'échelle des temps expérimentaux. La relaxation dans ce type de liquides est dite super-arrhénienne. Les liquides forts présentent en général des interactions interatomiques très fortes et structurantes (comme dans la silice).

La fragilité d'un système traduit la résistance de la structure à sa dégradation par la température [12]. D'après le diagramme montré sur la figure 1.3, on peut constater une relation qualitative entre la stéréochimie des systèmes et leur fragilité : les liquides forts ont des liaisons essentiellement covalentes, donc orientées (ce sont souvent des structures tétraédriques), tandis que les liquides fragiles ont en général des liaisons moins fortes et peu directionnelles. Les liaisons covalentes sont plus fortes, ce qui entraîne une plus grande résistance de la structure à se modifier par l'effet de la température.

L'un des problèmes majeurs traités par la communauté scientifique de nos jours est de rendre compte, par un processus physique universel, d'une dynamique qui peut s'étaler sur des échelles de temps différentes (des temps microscopiques aux temps géologiques), avec une énergie d'activation croissante. L'approche qui est reprise par la plupart des modèles théoriques, est basée sur l'existence d'une échelle caractéristique supplémentaire dans le liquide surfondu. Cette longueur peut être de nature différente selon les modèles considérés. Les notions de coopérativité ont été déjà introduites par la théorie d'Adam et Gibbs [1]. La notion d'hétérogénéités dynamiques a été aussi introduite [82, 220]. Jusqu'à présent, plusieurs concepts ont été introduits comme la dynamique collective qui met en jeu quelques dizaines de particules, une longueur de corrélation ou une longueur de coopérativité qui augmentent quand la température diminue, et la formation des domaines

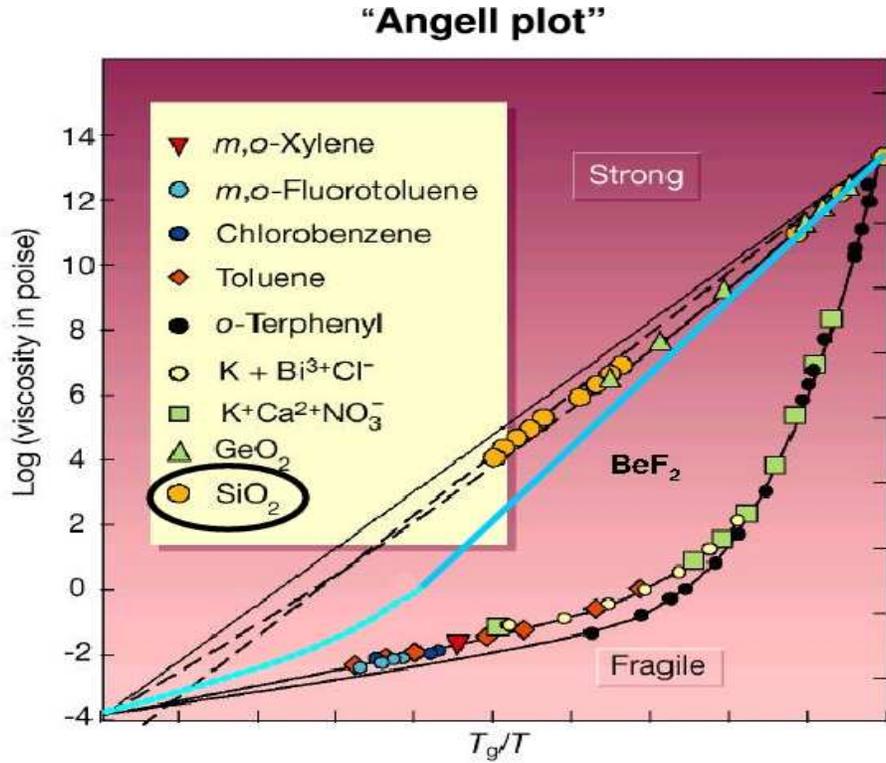


FIGURE 1.3 – Variation de la viscosité des liquides surfondus en fonction de l’inverse de la température réduite (T_g/T) selon Angell (prise des références [12, 65, 67]). Cette représentation est la base de la classification des liquides surfondus : forts et fragiles.

supramoléculaires. Ces différents concepts découlent d’approches différentes. Néanmoins, ils permettent de limiter l’étude de l’état liquide surfondu sur une échelle intermédiaire de l’ordre de quelques nanomètres. La notion de distribution de taille à cette échelle permet une description de type hétérogène. Cette description est cohérente avec l’étirement observé dans les fonctions de relaxations structurales. Les processus mis en jeu à l’échelle mésoscopique (entre la taille moléculaire et les limites macroscopiques), sont difficiles à mettre en évidence d’une manière expérimentale. En particulier, se pose la question de leur nature structurale. L’un des aspects qui a été particulièrement étudié ces dernières années, est la recherche de l’existence d’une possible signature à cette échelle sur des grandeurs structurales telles que les fonctions de corrélation de paires et les facteurs de structure.

1.1.6 Systèmes hors d'équilibre

Les situations dans lesquelles un système évolue, sans se relaxer vers un état d'équilibre, sont de loin les plus fréquentes dans la nature. Les raisons en sont diverses : **(i)** un système n'est pas forcément isolé, en contact avec un thermostat, ou entouré d'un réservoir de particules, Ce qui empêche son évolution vers un état d'équilibre ; **(ii)** il peut exister des temps de relaxation très supérieurs aux temps microscopiques (adsorption de protéines aux interfaces, polymères, verres structuraux, verres de spin ...); **(iii)** le phénomène peut posséder une irréversibilité intrinsèque (liée à des phénomènes dissipatifs). Pour la compréhension de ces divers phénomènes, il est nécessaire d'introduire une modélisation fondamentalement hors d'équilibre (milieux granulaires, fragmentation, phénomènes de croissance). Un verre est un système hors d'équilibre thermodynamique. Nous utilisons ici le mot équilibre thermodynamique au sens large du terme, en incluant les états métastables du système. Un liquide surfondu n'est qu'un état métastable, mais on peut le considérer à l'équilibre du point de vue dynamique.

Un verre est hors d'équilibre dans le sens où des changements continuent à s'opérer sur toutes les échelles de temps. La cinétique de retour à un état stable est si longue qu'elle ne peut être atteinte sur l'échelle des temps expérimentaux. Cette situation, qui semble assez paradoxale, se retrouve généralement dans des systèmes hors d'équilibre. Comme exemple, nous pouvons citer un écoulement turbulent. Ce système est hors d'équilibre tant qu'on injecte constamment de l'énergie (arrivée permanente du fluide). Si on cesse d'apporter de l'énergie au système, le fluide redevient stable. Ce qui n'est pas le cas dans un verre. Ce dernier reste toujours hors d'équilibre sur des échelles de temps très longues sans aucun apport énergétique extérieur.

Lorsqu'on maintient un verre à une température constante, son caractère hors d'équilibre se manifeste par le vieillissement des observables mesurées dans le système. La relaxation observée (voir figure 1.1), traduit la recherche lente d'un état d'équilibre stable. L'état vitreux dépend, en plus de la vitesse de la trempe, du temps écoulé depuis sa préparation. En effet, les mesures de certaines propriétés de ces liquides, comme l'aimantation dans le cas des systèmes magnétiques, pour des temps différents après la trempe, montrent que ces propriétés dépendent fortement du temps écoulé après la trempe. C'est ce qu'on appelle phénomènes de vieillissement. Nous en parlerons d'avantage dans les chapitres 5, 6 et 7.

1.1.7 Les amorphes, les cristaux et les liquides

Les verres peuvent être obtenus de plusieurs manières [14]. Ils sont formés, schématiquement, quand la vitesse de refroidissement du liquide est plus importante que la vitesse de cristallisation. C'est le cas de la silice où la cristallisation à partir de l'état liquide désordonné exige la rupture puis la formation de liaisons $O - Si - O$ très fortes. Il est alors possible de figer l'état liquide en un état vitreux ou amorphe. En résumé, l'état amorphe apparaît comme intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallin. Nous comparerons ces trois états différents.

Les trois états constituent des phases condensées et dans chaque état les atomes sont en contact, par conséquent il faut prendre les mêmes considérations énergétiques pour l'étude de ces trois états. Dans l'état amorphe comme dans l'état cristallin, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre déterminées. Le point commun entre l'état liquide et l'état amorphe est l'absence de l'ordre à longue distance et la présence d'un ordre à courte distance (nous développerons ce point dans le paragraphe (cf. §1.2.2)) : cet ordre peut être de nature topologique (distances ou arrangements caractéristiques des atomes). Dans l'état liquide, en plus des vibrations atomiques, les atomes sont en mouvements de translation. Lorsque le liquide est refroidi en dessous de T_g , seuls les mouvements de vibrations autour de la position d'équilibre subsisteraient. Donc l'état amorphe correspond au gel de l'état liquide. La principale différence entre un verre et un liquide est évidemment macroscopique : le liquide coule tandis que le verre se comporte comme un solide. De plus, les propriétés physiques d'un liquide relaxent dans le temps lorsqu'on change la température et/ou la pression, tandis que celles d'un verre ne relaxent pas ou le font sur des échelles de temps extrêmement longues, donc inaccessibles expérimentalement. Les propriétés de relaxation et de configuration du liquide par rapport au verre sont liées aux changements de structure à haute température et en constituent la mesure macroscopique.

1.2 Les verres de silice

Nous entendons parfois dire que le verre des très vieilles églises est plus épais en bas qu'en haut des vitres parce que le verre est un liquide et après quelques siècles il aurait coulé vers le bas. Ceci, évidemment, n'est pas vrai. Au moyen âge, les vitres étaient souvent fabriquées avec le procédé suivant : un bloc de verre fondu était roulé, soufflé, aplati, et finalement mis en rotation dans un disque avant d'être coupé en vitres. Les panneaux

de verre étaient plus épais au voisinage des bords du disque et étaient souvent installés avec la partie la plus lourde en bas. D'autres techniques aussi ont été utilisées mais c'est seulement avec les techniques récentes utilisant du verre flottant qu'on a pu obtenir des vitres plates de bonne qualité.

1.2.1 Structure des verres de silice

La plus grande partie des solides possède une structure cristalline au niveau microscopique. Les atomes sont arrangés selon un motif bien régulier. Si le solide est porté à une très haute température, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre dans le motif jusqu'à la température de fusion, où le cristal se désagrège et les atomes commencent à couler. A cette température, il y a une nette distinction entre le solide et le liquide, qui sont séparés par une transition de phase du premier ordre, c'est-à-dire une transition accompagnée d'une discontinuité dans les propriétés thermodynamiques du matériau comme l'enthalpie et le volume spécifique (comme le montre la figure 1.1, cf. §1.1.3). Un liquide est caractérisé par une propriété appelée viscosité qui constitue une mesure de sa résistance à couler⁹. La viscosité de certains liquides surfondus est représentée sur la figure 1.3 (cf. §1.1.5). Quand un liquide est refroidi, sa viscosité augmente. Cette augmentation de la viscosité a tendance à empêcher la cristallisation. Généralement, quand un liquide est refroidi jusqu'en dessous de sa température de fusion (T_f), des petits cristaux se forment et le liquide devient solide, mais parfois il peut devenir surfondu et rester liquide bien qu'au dessous de sa température de fusion parce qu'il n'y a pas de sites de nucléation ou de germination pour initier le processus de cristallisation. Si la viscosité augmente suffisamment pendant le refroidissement alors le liquide pourrait ne jamais cristalliser, ce qui entraîne la formation d'un verre.

La structure de l'état vitreux est caractérisée par l'absence de l'ordre à longues distances et des propriétés de symétrie, propres aux matériaux cristallins. Le verre est obtenu en gelant un liquide, donc nous attendons à retrouver, du moins, à courtes distances les propriétés d'un liquide, à savoir les corrélations spatiales entre les particules voisines. A courte distance en revanche, l'ordre est bien défini et correspond aux unités structurales de base du réseau (triangles, tétraèdres) et aux distributions des sites de coordination qui répondent aux lois de Pauling. La difficulté de la détermination structurale des verres se

9. La viscosité de l'eau à température ambiante est de l'ordre de 0.01 poise et celle d'une huile épaisse pourrait être de l'ordre de 1.0 poise.

pose à l'échelle des moyennes distances (cf. §1.2.2).

Le manque de modèles structuraux précis, pour décrire les verres, vient du désordre atomique qui caractérise ces derniers. La structure d'un cristal parfait est entièrement décrite par la position des atomes à l'intérieur d'une cellule unitaire et par les symétries de translation permettant de reproduire cette cellule dans les trois directions de l'espace. Une description totale d'un verre nécessiterait la connaissance des coordonnées de chaque atome dans le composé, ce qui est impossible et ne peut pas être appliqué pour un autre verre. Il est alors préférable de parler en terme statistique de la position des atomes et de déterminer les principes qui définissent leur arrangement [102]. Plusieurs modèles ont été introduits pour expliquer la structure des verres. L'un des premiers est celui de Lebedev [270] dans lequel il considère que le verre est constitué de petits domaines cristallins. Il est difficile de justifier ce modèle car les spectres de diffraction d'un verre ne font apparaître aucune raie de diffraction visible. Un autre modèle est proposé par Zachariasen [269] où la structure du verre repose sur un réseau désordonné dans lequel seraient aléatoirement substitués des ions. Un autre modèle, intermédiaire entre les deux précédents, a été introduit par Porai-Koshits. Dans ce modèle la maille est aléatoirement déformée. Le modèle de Zachariasen décrit bien les verres covalents.

1.2.2 Echelles d'ordre dans les verres de silice

Une meilleure compréhension de la structure des verres repose sur une meilleure connaissance de l'ordre à courte et à moyenne portées. Les verres sont caractérisés par l'absence de l'ordre à longues distances, ce qui n'est pas le cas des cristaux. Par contre l'ordre est bien établi à courtes distances. Dans la silice SiO_2 , les tétraèdres mettent en commun les oxygènes de leurs sommets et forment alors une structure tridimensionnelle (de formule SiO_2 puisque les oxygènes sont communs à deux tétraèdres). Pour illustrer la notion d'ordre dans les verres structuraux, deux échelles peuvent être définies [84] : une échelle à courtes distances et une autre à moyennes distances. Un exemple de structure de la silice est montré sur la figure 1.4 où nous montrons les différents angles et les liaisons interatomiques.

Nous distinguons généralement trois types d'ordre dans les verres [84, 261] :

1. Courtes distances : pour les courtes distances (de 1 à 5 Å) l'ordre local est im-

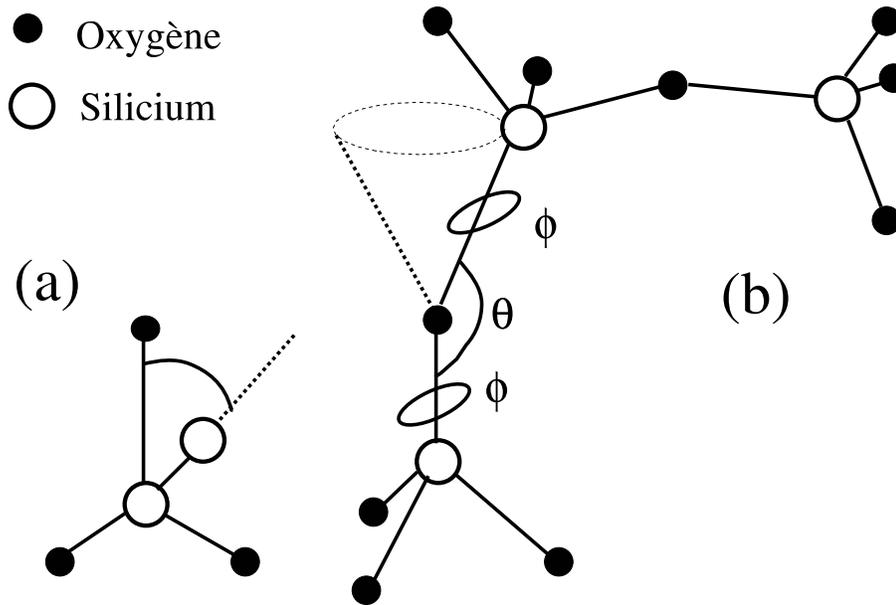


FIGURE 1.4 – Paramètres structuraux décrivant l’ordre à courte et moyenne distances dans les verres covalents [84] : (a) paramètres à l’intérieur du tétraèdre, (b) l’angle inter-tétraédral θ et l’angle diédral ϕ décrivant la connexion de deux tétraèdres successifs.

posé par les polyèdres de coordination des différents cations. Ces polyèdres sont définis par la coordinence, la longueur et les angles de liaison : tétraèdres SiO_4 (figure 1.2). Les verres qui ont des liaisons dirigées et un caractère covalent important (silicates, borates, phosphates, germanates) sont bien décrits par un modèle aléatoire continu¹⁰. Ce dernier constitue le modèle courant de la structure vitreuse. Il est introduit par Zachariasen [269] en 1932. Ce modèle repose sur l’idée d’un réseau continu de tétraèdres SiO_4 . La variabilité des relations d’angle entre ces tétraèdres, conduit au désordre à toutes les échelles au-delà de l’ordre local. L’ordre local (longueurs de liaisons, coordinence) s’établit suivant les principes de stabilité communs aux cristaux (principes cristallographiques, lois de Pauling). Autour de 5 Å, l’ordre est donné par le type de connexion entre les polyèdres de coordination : sommets, arêtes ou faces. Il est défini par la distribution de l’angle inter-polyédral et par les corrélations d’orientations entre les polyèdres. Le paramètre caractéristique de ces orientations est l’angle diédral (figure 1.4). D’autres modèles ont été proposés pour décrire d’autres verres. Nous pouvons citer le modèle structural de réseau aléatoire modifié¹¹, développé par Creaves [57].

10. *Continuous Random Network : CRN*

11. *Random Modified Network : RMN*

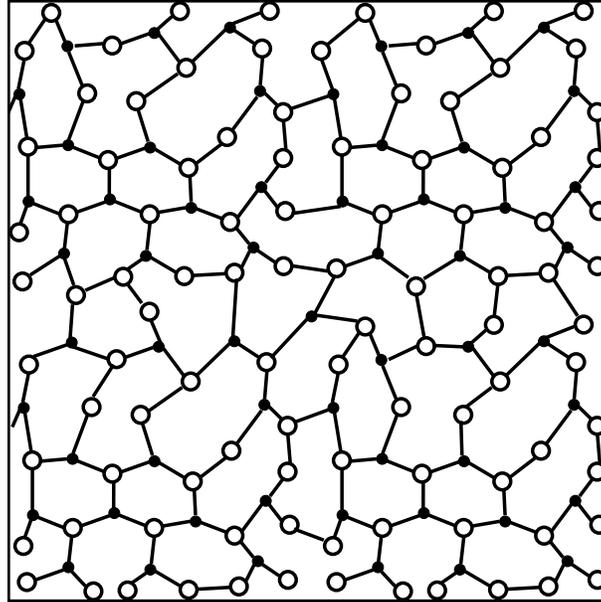


FIGURE 1.5 – Représentation schématique à deux dimensions de la structure désordonnée de la silice.

2. Moyennes distances : ce domaine de distances (5 à 20 Å) peut encore être décomposé en trois échelles successives : **(i)** autour de 5 Å, l'ordre est donné par le type de connexion entre les polyèdres de coordination (sommets, arêtes ou faces). Il est défini par la distribution de l'angle inter-polyédral θ et par les corrélations d'orientations entre les différents polyèdres. Le paramètre caractéristique de ces orientations est l'angle diédral ϕ (figure 1.4). **(ii)** de 5 à 8 Å, l'ordre est associé aux corrélations entre les paires d'angles diédraux, il s'agit donc de corrélations à 5 atomes ou 3 polyèdres. Cette échelle d'ordre est celle des anneaux de polyèdres et des unités super structurales. Enfin **(iii)** de 8 à 20 Å, l'ordre s'assimile à la dimensionnalité locale du réseau, 1, 2 ou 3 selon qu'on a localement des chaînes, des feuillets ou une structure tridimensionnelle respectivement.

La relation entre l'ordre local (unités de base et sites cationiques) et l'ordre à moyennes distances (hétérogénéités, topologie) est encore très mal interprétée et fait l'objet des études de structure des verres, notamment par simulation numérique. Les outils expérimentaux les plus appropriés pour l'étude de ces échelles sont les méthodes de diffraction, de rayons X ou de neutrons, associées à la conception de modèles, par exemple par Monte

Carlo Inverse¹² ou la dynamique moléculaire. Toutefois les spectroscopies Raman et Infra Rouge (IR) peuvent être aussi sensibles à certaines structures bien définies des moyennes distances, comme les anneaux de petites tailles (3-4 tétraèdres SiO_4 dans les silicates). La résonance magnétique nucléaire (RMN), par l'intermédiaire des interactions dipolaires et quadripolaires, est couramment utilisée pour l'étude de la polymérisation du réseau, des seconds voisins, des conformations et des distributions angulaires [191, 227]. L'ensemble des résultats sur l'étude de la structure des verres conduit finalement à envisager la structure comme intermédiaire entre deux extrêmes : d'un côté une structure semblable à la structure cristalline à moyenne échelle, de l'autre une structure de réseau continu, désordonnée pour des distances à partir de 3 Å.

3. Longues distances : les verres sont caractérisés par l'absence de l'ordre à longue distance. A ces distances l'ordre concerne seulement les fluctuations de densité ou de composition (séparation des phases).

1.2.3 Mouvement des atomes dans un matériau amorphe

Les positions mutuelles de l'atome, à un instant déterminé (à 10^{-13} seconde près) dans un matériau amorphe et dans le liquide correspondant sont en fait très semblables, souvent même presque identiques. Ce qui différencie les deux états, ce sont les mouvements des atomes. En schématisant les deux cas extrêmes, nous pouvons considérer que dans le liquide, une molécule donnée (ou un atome), à cause de son mouvement et de celui de ses voisines diffuse facilement, c'est à dire que sa trajectoire irrégulière l'écarte en moyenne de son point de départ, de plus en plus que le temps passe. Par opposition, dans un solide amorphe, comme dans le cristal, la molécule reste attachée à un site : elle vibre constamment mais reste encagée dans un petit volume de position fixe. En fait, toute situation réelle est intermédiaire entre ces deux schémas simplistes. D'une part dans le liquide, la molécule vibre dans la cage formée par ses voisines pendant un certain temps, que nous appellerons τ , avant de se retrouver dans une autre position adjacente ou voisine, ce qui constitue un processus élémentaire de diffusion. Dans un matériau amorphe, le temps τ devient très long, mais néanmoins, il peut se produire aussi de temps en temps un saut en un site voisin [247]. La diffusion par saut est caractéristique des verres. Le temps τ varie pour une substance avec la température, et à une température donnée, dépend de la nature de la substance. Ce sont des images dynamiques de la structure des matériaux

12. *RMC method.*

amorphes qui tenteront d'expliquer les variations de leurs propriétés avec la température.

La difficulté de la transition vitreuse consiste à bien comprendre le domaine de dynamique activée quand la température diminue. Cette dynamique force les particules à coopérer pour pouvoir bouger en même temps qu'elle amène le système dans un bassin de configurations (le puits). Ce dernier point est considéré dans les théories entropiques de la transition vitreuse, particulièrement la théorie d'Adam et Gibbs [1].

1.3 Méthodes d'étude des verres de silice

Les verres de silice ont des propriétés très remarquables. Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines. Vu leur double intérêt, technologique et scientifique, ces matériaux ont reçu une attention particulière par la communauté scientifique. Ils ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales, théoriques et par simulation numérique.

1.3.1 Méthodes expérimentales

Diverses techniques sont développées pour l'étude des matériaux vitreux. Nous citerons à titre d'exemple les techniques de diffraction, les techniques de sondes locales et un ensemble de techniques macroscopiques. Dans les techniques de diffraction, on mesure en général l'intensité du rayonnement après interaction avec le matériau. Les intensités mesurées sont en rapport direct avec les distances interatomiques et la structure microscopique du matériau. En plus des techniques de diffraction de rayon X et de neutrons, s'ajoute une autre technique très développée, qui est la microscopie électronique. Les techniques de sondes locales nous apportent des informations sur l'état d'un atome et de son entourage immédiat, en mesurant les distributions de grandeurs physiques telles que le champ hyperfin, gradient du champ électrique ... L'ensemble de ces techniques combiné aux mesures macroscopiques¹³ apportent des informations dont il faut tenir compte dans la modélisation de ces systèmes.

En résumé, comme aucune méthode expérimentale ne saurait rendre compte à elle seule de la structure et de la composition des amorphes que l'on étudie. Il faut appliquer plusieurs techniques expérimentales pour obtenir les informations que nous cherchons sur

13. Nous entendons par les mesures macroscopiques, toutes les mesures des propriétés magnétiques, électriques, optiques et de diffusion atomique.

la structure et la composition des matériaux amorphes. Les expériences de diffraction donnent la valeur moyenne des distances interatomiques et le nombre de coordination total moyen pour la première, la seconde, et parfois la troisième couche atomique. L'analyse des spectres de la technique EXAFS¹⁴, permet d'avoir une bonne détermination des nombres de coordination et de l'asymétrie des distributions atomiques. D'autres mesures de spectroscopie (RMN par exemple) peuvent compléter l'information sur la géométrie locale du système amorphe. Une fois toutes ces informations réunies, il ne reste qu'à proposer un modèle de structure et de tester s'il peut reproduire les propriétés trouvées.

1.3.2 Etudes théoriques

Plusieurs approches théoriques ont été mises au point dans le but de comprendre et d'expliquer les divers phénomènes observés dans les matériaux vitreux. Certaines théories sont basées sur les phénomènes observés à l'approche de la transition vitreuse. Certaines de ces approches considèrent la transition vitreuse comme un phénomène où certaines variations thermodynamiques [67] disparaissent quand on se rapproche de la température de transition vitreuse. Ces approches théoriques sont dites approches phénoménologiques. D'autres approches sont dites théories microscopiques. Ces dernières sont basées sur le principe selon lequel les propriétés physiques d'un matériau macroscopique peuvent être calculées à partir des données microscopiques en connaissant le potentiel inter-atomique qui décrit le système. La théorie de couplage de modes (MCT) [115, 161] fait partie de cette catégorie.

Les principales théories phénoménologiques [14, 67, 78, 139, 259] sont : la théorie d'Adam et Gibbs [1], la théorie du volume libre et ses dérivées [52, 53], et la théorie de Gibbs-DiMarzio [106]. En 1965, Adam et Gibbs [1] ont développé une théorie basée sur l'hypothèse suivante : des régions dynamiques et coopératives apparaissent quand la température se rapproche de la température de transition vitreuse [1]. Les particules dans ces régions, présentent des mouvements coopératifs. Cette théorie est basée sur un ensemble d'hypothèses ; telle que la diminution du nombre d'agrégats dynamiques quand la température diminue, les fluctuations du nombre d'atomes dans chaque agrégat dynamique sont très faibles. Avec ces hypothèses, le nombre moyen d'agrégats peut être connu.

En 1959, Cohen et Turnbull [52] ont développé une autre théorie pour expliquer la

14. *Extended Ray Absorption Fine Structure.*

transition vitreuse. Dans le but d'illustrer l'idée de base de cette théorie, nous choisirons un système de sphères dures avec une densité moyenne ρ_m . Si nous fixons les positions de toutes les sphères à l'exception de la i ème sphère, cette dernière peut se déplacer dans le volume libre délimité par d'autres sphères voisines. Les volumes affectés pour les diverses sphères sont corrélés entre eux. Cette théorie est basée sur certaines hypothèses. Chaque sphère possède un volume libre qui l'entoure. Nous admettons que la probabilité de la distribution des volumes libres est décrite par une exponentielle avec est le volume libre moyen par particule. Le volume libre associé à chaque particule et le volume moyen, diminuent quand la densité augmente ou quand la température diminue. L'hypothèse la plus importante est qu'il existe une température pour laquelle le volume libre associé à chaque particule disparaît complètement. Cette théorie a été étendue par Cohen et Grest [52, 53]. L'idée de base était de faire un lien direct avec la transition vitreuse. Si la température diminue, les volumes libres associés aux particules voisines se recouvrent et des clusters se forment. Dans ce cas, la particule peut se déplacer sur une distance macroscopique. En diminuant encore la température, il existerait une température pour laquelle le volume libre associé à la particule tend à disparaître complètement. Ce qui conduit à la localisation des particules dans des configurations figées. En d'autres termes, le système se retrouve dans un état vitreux. Si ce scénario est vrai, la température de transition vitreuse coïnciderait avec la température pour laquelle le volume libre associé aux particules tend à disparaître complètement lors du rapprochement des particules. Une autre théorie phénoménologique est la théorie dite de Gibbs-DiMarzio [106].

Les théories phénoménologiques décrites précédemment, et qui sont basées sur des hypothèses cruciales, décrivent mal la transition vitreuse et l'état vitreux. Il a fallu développer des théories microscopiques pour mieux comprendre les phénomènes de la transition vitreuse. Les premières approches sont développées par Bengtzelius et al. [21] en 1984. Ces auteurs ont appliqué la théorie de couplage de modes (MCT), développée par Kawasaki [147], dans le but de décrire les phénomènes de ralentissement observés en se rapprochant du point critique, et les fluctuations locales de la densité dans un liquide surfondu. Cette théorie consiste à trouver les solutions aux équations du mouvement de la fonction d'auto-corrélation de la densité $F(q, t)$ en faisant certaines approximations. Nous parlons de couplage de mode parce que les approximations faites conduisent à un ensemble d'équations couplées auto-cohérentes pour $F(q, t)$. Avec cette théorie, il est possible de déterminer le facteur de structure $S(q, t)$, qui peut être comparée à celle obtenue par les

expériences de diffraction de lumière et de neutrons [38]. Les propriétés des équations de la théorie de couplage de modes ont été largement étudiées par Gotze et ses collaborateurs [60, 115, 116, 117, 157, 159, 161, 216]. Les équations de base de la théorie de couplage de modes pour les liquides simples, ont été obtenues en considérant différentes approches [63, 152, 268]. Ces diverses approches aboutissent à un même formalisme mathématique de la théorie de couplage de modes. Il a été montré aussi que cette théorie reste valable pour des systèmes de dimension infinie [152]. D'autres preuves de la théorie de couplage de modes sont vérifiées en utilisant des modèles sphériques [96] et des modèles de verres de spin [28, 153].

1.3.3 Simulation dans les verres

Les progrès de la physique de la matière condensée résultent d'allers-retours permanents entre expériences, modélisation théorique et, de plus en plus, simulations numériques. En dépit du développement des techniques expérimentales, la représentation de la structure des verres reste encore partielle. Le recours à des simulations peut aider à mieux représenter les verres par les modèles structuraux existants. Actuellement, les techniques de simulation occupent une place importante dans l'étude des matériaux amorphes. Ce progrès est réalisé grâce au développement des moyens de calculs et les méthodes numériques. Les calculateurs actuels permettent de faire des simulations sur des systèmes de taille suffisante pour pouvoir comparer, dans certaines situations, les résultats de simulation aux résultats expérimentaux, et dans d'autres, d'essayer de comprendre ou d'apporter des éléments de réponses sur des questions posées et inaccessibles par les différentes méthodes expérimentales. Les techniques de simulation de dynamique moléculaire ou de Monte Carlo sont celles qui ont été le plus souvent utilisées.

La dynamique moléculaire permet de suivre en fonction du temps et pour différentes températures, les mouvements d'un ensemble d'atomes interagissant au moyen d'un potentiel donné. Nous obtenons ainsi des informations sur la dynamique du système, sur son comportement lors de la transition vitreuse ou sur la structure du verre. Cette méthode a été appliquée à un grand nombre de verres. Cependant, pour des raisons de temps de calcul, les vitesses de trempe numériques sont plus importantes que celles obtenues expérimentalement. De plus, la détermination des potentiels interatomiques représentant correctement les interactions interatomiques est une opération très délicate.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu global sur les liquides surfondus et sur les verres. Nous avons rappelé quelques propriétés des verres qui nous seront utiles pour la compréhension des notions que nous aborderons dans les chapitres à venir. Nous avons mis en évidence la classification des liquides surfondus selon le comportement de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Quand la température diminue, les mouvements des particules sont limités et ces dernières se trouvent enfermées dans les cages formées par les particules voisines. Pour sortir de ces cages, il faut une réorganisation des particules voisines, ce qui conduit ces particules à coopérer dans leur mouvement. Les notions d'hétérogénéités dynamiques, de coopérativité ont été émises pour expliquer certains phénomènes des matériaux vitreux, tels que l'augmentation de la viscosité et le caractère non arrhénien des liquides surfondus fragiles. Les matériaux amorphes sont en effet encore loin d'avoir révélé tous les secrets de leurs propriétés structurales et dynamiques.

Une étude détaillée de la structure des matériaux amorphes nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes expérimentales et le développement d'un modèle de structure pour effectuer des simulations. Le prochain chapitre sera consacré à la simulation par dynamique moléculaire et au modèle de calcul des configurations que nous analyserons pour étudier le caractère hétérogène des atomes d'oxygène et de silicium en fonction du temps et de la température et mettre en évidence les phénomènes de vieillissement dans la silice.

Chapitre 2

Simulation par dynamique moléculaire

Introduction

De façon générale, le problème majeur de la modélisation en sciences de la matière condensée est de rendre compte des diverses échelles mises en jeu : spatiales (du nm au μm) ou temporelles (de la picoseconde à l'heure, voire plus). Ces diverses échelles interviennent simultanément. Par exemple, diverses longueurs caractéristiques sont à considérer dans un phénomène d'auto organisation, divers temps caractéristiques interviennent dans les processus cinétiques de croissance et de diffusion. La méthodologie moderne part d'une description à l'échelle atomique des interactions interatomiques (structure électronique), ce qui permet d'identifier ensuite les mécanismes élémentaires mis en jeu à des échelles inférieures au nanomètre et à la nanoseconde, puis d'en déduire des mécanismes effectifs donnant accès aux échelles supérieures de distance et de temps, par l'utilisation des simulations de type Monte-Carlo.

Les différentes méthodes de simulation utilisées sont : dynamique moléculaire, Car-Parrinello et Monte Carlo. Cependant, la lourdeur de ces méthodes, en restreint actuellement l'usage à des systèmes relativement simples, aux échelles de temps et d'espace les plus basses, même si des avancées sont en cours vers l'étude d'une matière plus complexe : nano tubes, verres (couplage entre les simulations de dynamiques moléculaires quantique et classique). Pour une simulation numérique de matériaux plus réalistes, plus ou moins loin de l'équilibre, dans des conditions (température, pression, ...) variées, on ne peut pas décrire la structure électronique à l'aide des seules méthodes *ab-initio*. L'alternative est de les utiliser pour fonder des potentiels d'interactions interatomiques, semi empiriques,

qui soient plus réalistes et bien adaptés au type de liaisons chimiques mises en jeu dans chaque type de système. Le meilleur protocole en modélisation des solides semble être le suivant : structure électronique *ab-initio*, potentiels semi empiriques, mécanismes élémentaires (dynamique moléculaire), et en fin mécanismes effectifs. Les développements algorithmiques et numériques, de nos jours, mettent le doigt sur la nécessité de réaliser des compromis appropriés entre le niveau de détail de la description, l'investissement que le calcul représente, et l'information que l'on peut en extraire. Ceci rappelle que la modélisation (qui comprend, en plus du calcul numérique, les approches analytiques) est, par essence même, un art où s'exprime le sens physique dans un dialogue fructueux entre les théoriciens et les expérimentateurs.

2.1 Les simulations en physique

Beaucoup de problèmes physiques, souvent très différents, sont traités par la dynamique moléculaire. Cette méthode consiste en une simulation numérique du mouvement des atomes ou des molécules d'un système donné en fonction du temps (calcul des positions et des vitesses). Elle peut être utilisée dans différents ensembles thermodynamiques (NVE, NVT, NPT ...). Cette technique est largement utilisée pour simuler les propriétés des solides et des liquides. Elle est appliquée dans plusieurs domaines¹. Les principales méthodes de simulations numériques utilisées pour l'étude des matériaux amorphes sont : **(i)** la méthode dite de Monte-Carlo, mise au point en 1953 [7, 177] et **(ii)** la dynamique moléculaire, inventée par Alder et al. [6, 7]. L'intérêt de ces méthodes est de donner une dépendance temporelle réaliste des grandeurs étudiées. L'inconvénient par rapport aux simulations Monte-Carlo est le coût en termes de temps de calcul. Avec la méthode Monte-Carlo, nous avons accès à des données statiques sur le système étudié alors qu'avec la dynamique moléculaire nous avons accès à des propriétés statiques et dynamiques du système.

La limitation de la méthode Monte-Carlo provient du fait que cette dernière ne considère pas la dynamique réelle du système étudié. Dans le but de tenir compte de la dynamique du système, défini à partir d'un Hamiltonien, il est possible de résoudre, par in-

1. Par exemple, en microélectronique pour étudier la diffusion des éléments dopant dans un substrat, en biologie pour étudier les macromolécules et pour la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques, ... etc.

tégration numérique, les équations du mouvement de chaque particule du système. Cette méthode est dite dynamique moléculaire. Elle consiste à calculer les positions et les vitesses de chaque particule en fonction du temps et par conséquent elle offre la possibilité de calculer précisément les propriétés dynamiques (corrélations temporelles) du système à l'équilibre, ainsi que des propriétés statiques (facteurs de structure, fonctions de distributions radiales et angulaires), comme dans le cas de la méthode Monte-Carlo, pour une comparaison directe avec les données expérimentales. L'utilisation efficace d'un nouvel outil de calcul est basée sur la connaissance de ses possibilités; les ordres de grandeurs des systèmes étudiés accessibles à la puissance des ordinateurs actuels. Cette méthode permet l'étude des phénomènes sur des échelles de temps accessibles par la simulation. Pour un système tridimensionnel, on peut résoudre les équations du mouvement pour des systèmes de quelques centaines à quelques dizaines de milliers d'atomes; même pour les plus grands systèmes (par exemple 10000 atomes), cela signifie que, le long d'une arête de la boîte, le nombre de particules est de l'ordre de $(10^4)^{(1/3)} \simeq 21$. D'où la nécessité d'introduire des conditions périodiques (cf. §2.2.5) pour rendre le système pseudo-infini. Pour des systèmes atomiques, en dehors de la région critique, cela est largement suffisant, mais se révèle très limitant lors de l'étude des systèmes moléculaires très complexes, comme les polymères biologiques.

Même si la démarche à suivre dans une étude par dynamique moléculaire est relativement simple, certaines limites apparaissent. Ces dernières sont liées, d'une part à la puissance limite des calculateurs dont nous disposons actuellement, et d'autre part aux méthodes de calcul. Ceci dit, la taille du système étudié et le temps de l'expérience, sont alors limités. La boîte de simulation peut ainsi avoir une taille typique de l'ordre de 20 à 100 Å de côté. Des effets, liés à la taille de la boîte, peuvent alors apparaître dans les simulations [137, 151]. Les temps de calcul varient entre centaines de picosecondes à quelques dizaines de nanosecondes. Le pas du temps utilisé pour la simulation étant fini, cela induit des erreurs sur le calcul des positions des atomes au cours du temps. Ces erreurs augmentent rapidement [97]. Ce qui rend cette méthode en partie stochastique. Cependant cette limitation semble ne pas avoir d'effets sur les résultats obtenus. En pratique, ces multiples limitations sont le plus souvent peu contraignantes et les résultats obtenus reproduisent, dans de nombreuses situations avec une bonne précision, les résultats expérimentaux.

L'intérêt de la dynamique moléculaire est de s'affranchir des effets statistiques présents dans les mesures macroscopiques. Elle permet aussi de créer des systèmes modèles pour tester de nouvelles théories mises au point dans des configurations simples où des résultats théoriques exacts sont possibles. Cette méthode permet aussi d'étudier des systèmes pour lesquels les expériences sont difficiles à réaliser. Elle permet, théoriquement, d'accéder à toutes les informations qu'on peut tirer du système puisque les trajectoires sont connues.

2.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation moléculaire basée sur un champ de force empirique paramétrable spécifiquement pour un système à partir des résultats expérimentaux ou selon des calculs quantiques ou *ab-initio*. Par exemple, des champs de forces moléculaires ont été développés pour l'étude des acides aminés et les protéines. Plusieurs potentiels ont été proposés pour l'étude des verres de silice (cf. §2.3.1). Cette méthode consiste à suivre la trajectoire d'une molécule ou d'une particule en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne. En d'autres termes, elle consiste à simuler les mouvements atomiques au cours du temps (calcul des positions et des vitesses).

L'idée de la dynamique moléculaire est très ancienne. Elle constitue une notion fondamentale dans le domaine de la matière condensée. L'idée de base est très simple : si on connaît le potentiel d'interaction entre les atomes ou les molécules et sous certaines conditions initiales, on peut utiliser, dans le cadre de la mécanique classique, la relation fondamentale de la dynamique pour obtenir l'évolution en fonction du temps des positions de chaque atome ou molécule en intégrant numériquement les équations du mouvement (cf. §2.2.4). Pour un système, dans le cadre de la mécanique classique, l'idée intuitive de la dynamique moléculaire est que de très complexes expériences peuvent être réalisées sur des calculateurs. En principe, avec ce genre de simulations on peut connaître les positions et les vitesses de chaque atome ou molécule au cours de la simulation. Avec ces données nous déterminons un grand nombre d'observables que l'on peut comparer directement aux résultats expérimentaux. Néanmoins dans certains cas il est difficile de confronter directement les résultats d'une simulation avec des résultats expérimentaux, ceci peut être lié au potentiel utilisé d'une part, qui n'est pas toujours un potentiel réel, et d'autre part à une différence de plusieurs ordres de grandeur entre certaines variables dans les simulations et les expériences réelles, comme les vitesses de trempe par exemple. Néanmoins la dyna-

mique moléculaire reste toujours un outil très puissant pour la simulation des phénomènes physiques.

2.2.1 Historique de l'utilisation de la dynamique moléculaire

Les premières simulations, utilisant la dynamique moléculaire, ont été réalisées dans le domaine de l'astronomie en 1941 [132] sur un système relativement petit (deux groupes de 37 lampes). Après la deuxième guerre mondiale et avec l'avènement des moyens de calcul, il a été possible d'intégrer les équations du mouvement pour un système comportant plusieurs particules. Parmi les premiers travaux, on peut citer à titre d'exemple les travaux d'Alder et Wainwright [6] sur des sphères dures, et les simulations utilisant le potentiel de Lennard-Jones [201] quelques années plus tard.

Dans les amorphes et systèmes vitreux, les simulations par dynamique moléculaire constituent un outil essentiel pour l'étude des propriétés structurales et dynamiques de ces matériaux. Les méthodes expérimentales déterminent les propriétés physiques du système étudié, que l'on peut comparer avec les résultats de la simulation. Ceci nous permet de tester si le modèle, adopté, reproduit plus au moins bien les différentes propriétés du système, ou certaines d'entre elles. Par exemple le facteur de structure expérimental doit être en bon accord avec le facteur de structure déterminé par le modèle de façon à pouvoir considérer que le modèle soit acceptable. Le modèle pourra, par la suite, être appliqué pour prédire certains phénomènes ou comprendre le comportement de plusieurs propriétés physiques du système en question.

2.2.2 Principe de base

La dynamique moléculaire est basée sur l'approche suivante : à partir d'un modèle décrivant les interactions interatomiques dans un système, il est possible de résoudre les équations du mouvement et de déterminer par la suite l'état du système à n'importe quel instant ultérieur. Ainsi pour débiter la simulation, il faut se donner un ensemble réaliste de N positions atomiques et appliquer ensuite les lois de la mécanique classique afin d'obtenir un ensemble statistique de configurations reproduisant le plus exactement possible le système étudié. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle, et son mouvement au cours du temps est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes. L'échelle du temps atomique est de l'ordre de :

1 femtoseconde (10^{-15} s). Les forces exercées sont considérées comme constantes. La molécule est donc perçue comme une entité dynamique dont les atomes modifient leurs positions spatiales au cours du temps. C'est l'ensemble de ces positions et les configurations obtenues qui servira pour la détermination des propriétés du matériau en évaluant des moyennes statistiques sur l'ensemble des configurations enregistrées tout au long de la simulation (cf. §2.5).

2.2.3 Equations du mouvement

Considérons un ensemble de N atomes dont les positions par rapport à une origine sont notées r_i . La force $\mathbf{F}_i(r_i)$, exercée par les $N - 1$ autres atomes, peut s'exprimer en fonction des forces d'interactions de paires atomiques $\mathbf{f}_{ij}(r_{ij})$ sous la forme suivante :

$$\mathbf{F}_i(r_i) = \sum_{j,j \neq i} \mathbf{f}_{ij}(r_{ij}). \quad (2.1)$$

La forme du potentiel d'interactions, entre deux atomes i et j , $V_{ij}(r_{ij})$, dont dérive la force, sera discutée ultérieurement (cf. §2.3.1). A partir de la force $\mathbf{F}_i(r_i)$, on peut déterminer la position de l'atome i en utilisant l'équation de Newton :

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i, \quad (2.2)$$

où m_i est sa masse et $\ddot{\mathbf{r}}_i$ est la dérivée seconde par rapport au temps de la variable position.

Il existe différents algorithmes pour résoudre cette équation. Parmi les méthodes les plus simples et les plus utilisées en dynamique moléculaire, on peut citer à titre d'exemple, les méthodes de prédicteurs correcteurs et l'algorithme de Verlet [7, 244] et ses différentes variantes. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'algorithme de Verlet (cf. §2.2.4).

2.2.4 Discrétisation - Algorithme de Verlet

Pour une intégration numérique des équations différentielles du mouvement, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une très grande variété de choix d'algorithmes de discrétisation est possible, mais comme nous allons le voir par la suite, il est très important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps. L'algorithme de Verlet est historiquement l'un des premiers introduits et il reste encore l'un des plus utilisés à l'heure actuelle.

Pour des raisons de simplicité, considérons un système de N particules identiques. Soit \mathbf{r} un vecteur de $3N$ composantes : $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ où \mathbf{r}_i désigne le vecteur position de la particule i . L'équation du mouvement du système est de la forme :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)). \quad (2.3)$$

En faisant un développement de Taylor, on aura :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4), \quad (2.4)$$

et de manière similaire,

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4). \quad (2.5)$$

En faisant la somme des deux équations précédentes, on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4). \quad (2.6)$$

La nouvelle position d'une particule i est donc calculée avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions. On peut toutefois déterminer celles-ci de la manière suivante :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^4). \quad (2.7)$$

L'efficacité d'une simulation de dynamique moléculaire est évidemment liée à l'algorithme utilisé et à ses propriétés. La rapidité de l'exécution peut être aussi déterminante. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans les simulations de dynamique moléculaire est consommé dans l'évaluation, à chaque pas du temps, des forces d'interactions entre les particules, d'où la nécessité de choisir une méthode plus efficace pour tenir compte des interactions interatomiques. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la méthode de champ de réaction² (cf. §2.3.2).

La précision du calcul avec l'algorithme de Verlet est grossièrement donnée par,

$$\Delta t^4 N_t, \quad (2.8)$$

où N_t est le nombre de pas de la simulation. Le temps maximal écoulé dans la simulation est donné par $\Delta t N_t$. Il semble intéressant d'utiliser un algorithme faisant intervenir des dérivées de coordonnées à des ordres plus élevés. Les algorithmes d'ordres plus élevés ont tendance à fournir une dynamique aux temps courts de meilleure qualité, mais l'énergie totale du système tend à fluctuer aux temps longs. L'algorithme de Verlet conduit à de faibles fluctuations de l'énergie totale aux temps longs.

Une symétrie particulièrement importante, contenue dans les équations de Newton, est la symétrie par renversement du temps. Il est important de noter que l'algorithme de Verlet satisfait bien cette symétrie. En effet, en changeant $\Delta t \rightarrow -\Delta t$, l'équation (2.6)

2. RF : Reaction Field

reste inchangée. La conséquence de cette propriété est que, si à un instant t de la simulation on inverse la flèche du temps, la trajectoire de la dynamique moléculaire revient sur ses pas. Les erreurs d'arrondi accumulées dans la simulation limitent la réversibilité quand le nombre de pas de calcul devient important. En revanche on peut, en utilisant cette propriété de l'algorithme, tester l'importance des erreurs d'arrondi en inversant le temps dans la simulation pour des temps de plus en plus longs. Les systèmes Hamiltoniens ont la propriété de conserver le volume de l'espace des phases quand le système évolue et l'on souhaite respecter celle-ci en dynamique moléculaire. Si un algorithme ne possède pas cette propriété, cela implique que l'énergie ne peut pas être conservée³ au delà des temps courts. Cette propriété est bien vérifiée dans le cas de l'algorithme de Verlet.

Il existe une autre variante de l'algorithme de Verlet, connue sous le nom d'algorithme *Leap frog* ou *saute-mouton*, basée sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour des intervalles de temps entiers. Si on définit les vitesses pour les temps $t + \Delta t/2$ et $t - \Delta t/2$:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t}, \quad (2.9)$$

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t}. \quad (2.10)$$

On obtient immédiatement les positions aux temps $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t, \quad (2.11)$$

et de manière similaire,

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t - \Delta t/2)\Delta t. \quad (2.12)$$

3. Pour que cette propriété soit vérifiée, il est nécessaire qu'entre deux temps le Jacobien de la transformation entre les nouvelles et les anciennes coordonnées dans l'espace des phases soit égal à 1.

En utilisant l'équation (2.6), on obtient la relation :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(r(t))}{m} \Delta t + O((\Delta t)^3). \quad (2.13)$$

Puisqu'il est basé sur l'équation (2.6), cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires dans le calcul des positions). Il peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique fait intervenir des temps demi-entiers (elle fait intervenir les vitesses).

2.2.5 Les Conditions aux limites périodiques

Les simulations par dynamique moléculaire sont réalisées sur des systèmes finis, contenant jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes. 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. Du fait de la petite taille des échantillons simulés, les surfaces doivent jouer un rôle important sur les propriétés simulées. Typiquement pour un échantillon de 1000 atomes, la moitié des atomes peut être considérée comme étant en surface (figure 2.1) : un cube de $10 \times 10 \times 10$ atomes, aura $8 \times 8 \times 8 = 512$ atomes dans le cœur de l'échantillon et donc 488 en surface. Sur la figure 2.1, nous avons représenté la variation de la fraction des atomes de surface par rapport aux atomes de volume en fonction de la taille de l'échantillon (en Å). Pour un système de 9000 atomes (50 Å), un peu plus de 20 % des atomes se trouvent sur la surface. Pour un système de 1125 atomes (25 Å), un peu plus de 50 % des atomes se trouvent sur la surface.

Dans ces systèmes, les effets de bord ou de surface ne sont pas négligeables. Nous nous intéressons à la structure des matériaux infinis. Alors, afin de rendre pseudo infini les systèmes qu'on modélise, 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, ...). Donc la solution pour contourner ce problème est d'appliquer les conditions aux limites périodiques [7, 123]. Pour cela, nous considérons le système comme un ensemble de N

atomes contenus dans une boîte de volume V . C'est ce qui constitue la cellule principale. Les conditions périodiques consistent à faire des répliques de la cellule principale dans toutes les directions de l'espace autour de la cellule principale. Ainsi, lorsqu'une particule est amenée à sortir de la boîte principale, elle est remplacée par une de ses images de la cellule adéquate. Cette procédure assure la conservation du nombre total d'atomes au cours d'une simulation. En ce qui concerne le verre, qui est amorphe et isotrope, le choix d'une description dans des boîtes cubiques est naturel. La figure 2.2 est une représentation schématique des conditions aux limites périodiques à deux dimensions. Lorsqu'un atome sort de la boîte de simulation par un de ses cotés, il est réintroduit par le coté opposé. De cette manière, le système est rendu pseudo infini. Nous utilisons des boîtes cubiques pour décrire un volume sans surface.

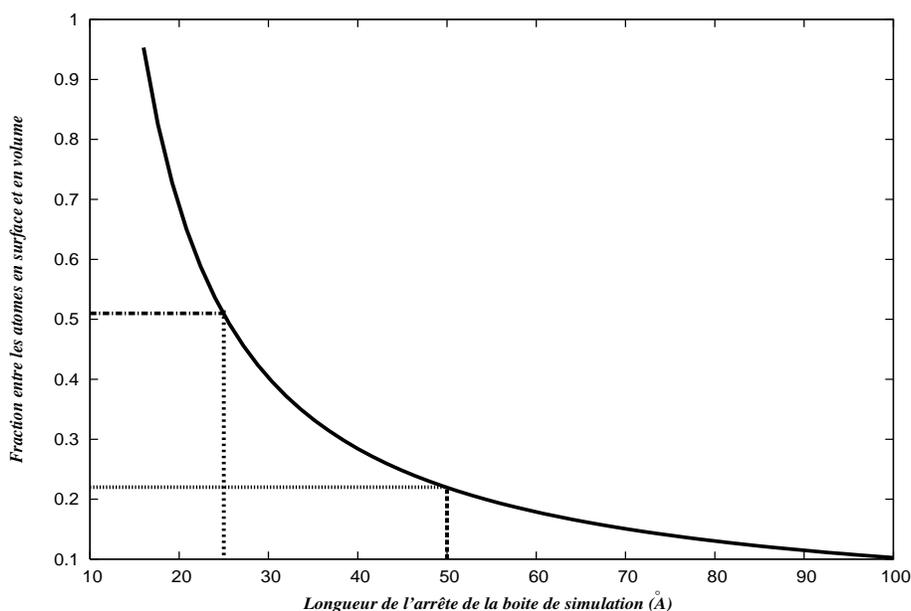


FIGURE 2.1 – Poids $\frac{N_s}{N}$: le rapport entre le nombre d'atomes sur la surface de la boîte de simulation et le nombre d'atomes en volume en fonction de la taille de l'échantillon (arête du cube) en Å : pour un échantillon de 25 Å (et 50 Å), le rapport $\frac{N_s}{N}$ est de l'ordre de 50 % (et 20 %) respectivement.

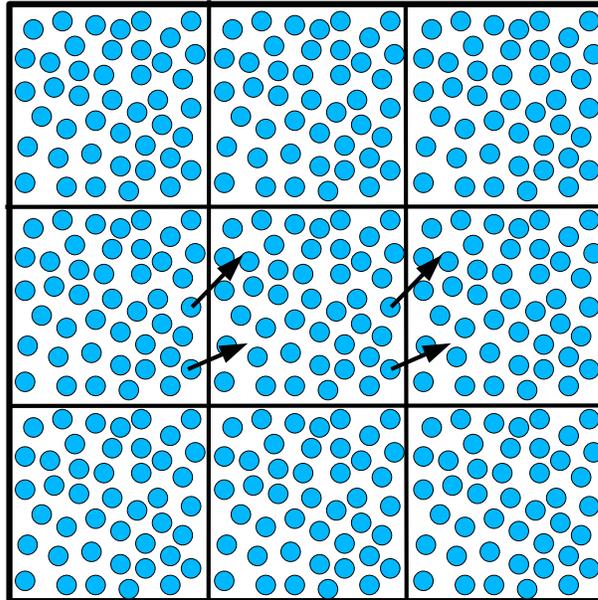


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. En utilisant les conditions aux limites périodiques, lorsqu’une particule se déplace et quitte la boîte principale, ses images dans les cellules voisines se déplacent de la même façon.

2.3 Interactions interatomiques

2.3.1 Forces et Potentiels

Dans le domaine des liquides surfondus et les systèmes vitreux, les simulations par dynamique moléculaire peuvent être classées en trois grandes catégories différentes. Chacune a son domaine de validité et son domaine d’application. La nature des potentiels utilisés et leur complexité définissent les barrières entre ces différentes approches. La première catégorie utilise de simples potentiels, qui ne sont pas réalistes pour des systèmes physiques, mais ils comportent, tout de même, un caractère réaliste du fait qu’ils sont composés d’un terme répulsif et d’un terme attractif. De longues simulations sont accessibles par ces potentiels. Elles peuvent être utilisées pour l’étude des phénomènes hors d’équilibre. La seconde catégorie utilise des potentiels semi empiriques développés pour étudier un système bien défini. La dernière catégorie consiste en des simulations de type *ab-initio* des interactions interatomiques.

La détermination des trajectoires des atomes nécessite la connaissance des forces interatomiques, elles mêmes dérivant d'un potentiel. Notons $V_{ij}(r_{ij})$ le potentiel d'interaction entre l'atome i et l'atome j , séparés par une distance r_{ij} . L'énergie potentielle peut s'écrire alors sous la forme :

$$U = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}(r_{ij}). \quad (2.14)$$

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

$$\mathbf{f}_{ij}(r_{ij}) = -\nabla V_{ij}(r_{ij}). \quad (2.15)$$

Différents modèles de potentiels existent dans la littérature et sont utilisés pour simuler les propriétés statiques et dynamiques de la silice. On peut citer le potentiel de TRIM [32, 260], le potentiel développé par Kubicki et al. [163], le potentiel de Tsuneyuki [239], le potentiel de van Beest Kramer (BKS) [241] et le potentiel modifié de Matsui [125, 175].

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le potentiel de BKS [241] modifié [120]. Ce potentiel reproduit les propriétés statiques et dynamiques de la silice surfondu [124, 136, 137, 249].

Le potentiel BKS est donné par la relation suivante :

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \times \exp(-B_{ij} \times r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (2.16)$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et l'atome j , q_i est la charge de l'atome i et les constantes A_{ij} , B_{ij} , et C_{ij} sont données dans le tableau 2.1. La figure 2.3 montre le potentiel d'interaction entre les paires d'atomes ($Si - Si$, $O - O$ et $Si - O$) en fonction

de la distance entre les deux atomes. Les masses et les charges des ions sont données dans le tableau 2.1.

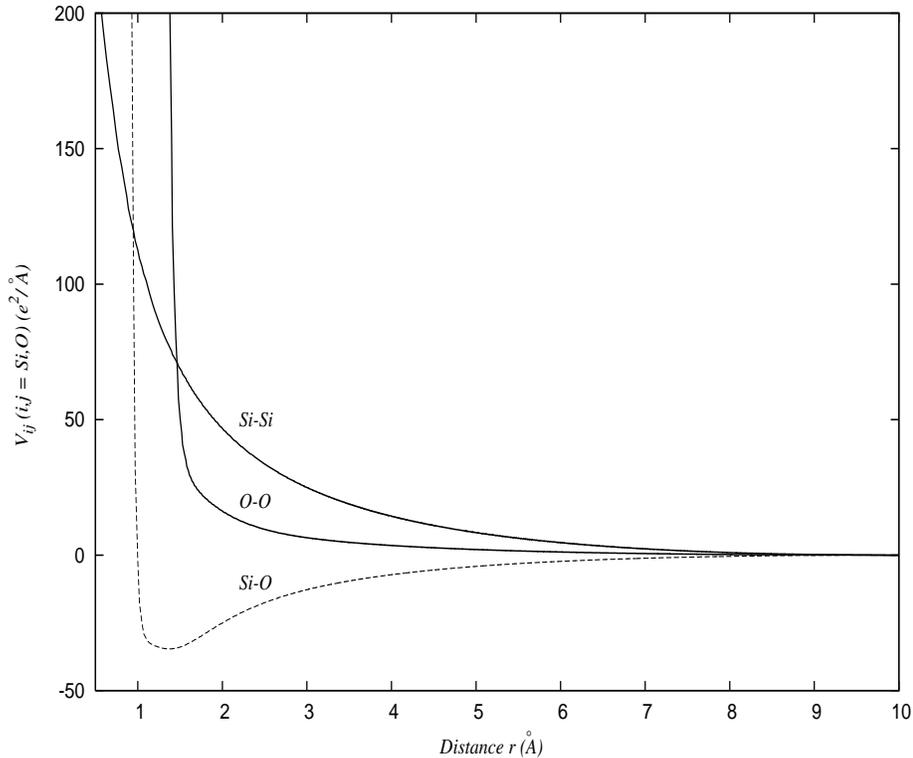


FIGURE 2.3 – Variation du potentiel de BKS pour les paires d’atomes $Si - Si$, $O - O$ et $Si - O$ en fonction de la distance entre les deux atomes.

2.3.2 Traitement des interactions coulombiennes

Comme, nous l’avons décrit précédemment, suivre le mouvement des atomes d’un système nécessite une intégration numérique des équations du mouvement. Cette dernière n’est possible que si nous connaissons les interactions interatomiques. Il est donc nécessaire de calculer ces forces d’interactions à chaque pas de temps. Or le calcul exact de l’ensemble des forces d’interactions est une opération très coûteuse en termes de temps de calcul. En effet la complexité algorithmique de ces calculs est proportionnelle au carré du nombre d’atomes. Dans la pratique, pour des petits systèmes (moins de 1000 atomes) le calcul complet des forces d’interactions représente plus de 90 % du temps de calcul d’une itération complète. Les forces d’interactions coulombiennes ont une portée infinie, ce qui rend impossible de les calculer d’une manière exacte. Les programmes de dynamique molé-

Constantes	O-O	Si-O	Si-Si	unités	Atome	q_i	m_i (u.a.)
A	1388.7730	18003.7572	0.0	eV	O	-1.2	15.9940
B	2.76000	4.87318	0.0	\AA^{-1}			
C	175.0000	133.5381	0.0	eV \AA^6	Si	+2.4	28.0855

TABLE 2.1 – Constantes A_{ij} , B_{ij} , et C_{ij} , tirées de l'article original, utilisées dans le potentiel BKS [241], les charges q_i et les masses m_i des atomes d'oxygène et de silicium

culaire utilisent des approximations pour réduire la complexité algorithmique⁴ du calcul des interactions interatomiques. Il existe plusieurs techniques pour le calcul des forces d'interactions interatomiques : la méthode *reaction field*, calcul des forces suivant les distances⁵, la méthode des moments multipolaires et la méthode d'Ewald.

Dans le cas de la silice, comme dans beaucoup d'autres systèmes, il est nécessaire de connaître les interactions interatomiques à courtes et à longues portées. Ces interactions sont très difficiles à évaluer à cause de leurs grande portée et du nombre important d'atomes [22, 218]. Vu leur importance, différentes méthodes ont été développées pour le calcul de ces interactions [222]. Les différentes méthodes peuvent se regrouper en deux grandes catégories : une catégorie qui explicite les interactions entre les particules, comme la méthode d'Ewald [7, 86, 173], et une autre qui utilise une description continue, comme les méthodes de Poisson-Boltzman et la méthode *reaction field*, que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude. L'utilisation de la méthode *reaction field*, sans porter des corrections sur les forces à longue portée, peut causer des distorsions dans les propriétés des systèmes étudiés [218, 223]. Pour des systèmes larges, ces méthodes deviennent de plus en plus coûteuses en termes de temps de calcul, à cause du nombre d'interactions interatomiques à calculer, qui augmente en fonction du nombre d'atomes. Ceci dit, la méthode *reaction field* peut être une alternative pour diminuer le temps de calcul si nous utilisons un système large. Les premières simulations utilisant cette méthode ont été réalisées sur l'eau par Barker et al. [15]. Cette méthode a été beaucoup plus utilisée dans les liquides où la constante diélectrique est bien connue.

4. Le calcul des interactions interatomiques et l'intégration des équations du mouvement ont des complexités algorithmiques proportionnelles au carré du nombre d'atomes dans le système.

5. *Distance Classes*.

Dans la méthode *reaction field*, il est admis que toute particule est entourée d'une sphère de rayon R_c , appelé rayon de coupure. A l'intérieur de la sphère, les interactions interatomiques sont calculées explicitement. En dehors de la sphère, le système est considéré comme un milieu diélectrique continu, de constante diélectrique ϵ . Chaque dipôle, présent à l'intérieur de la sphère, produit une polarisation dans le milieu diélectrique en dehors de la sphère [192]. En retour, ce champ interagit avec la paire d'atomes, qui est à l'origine de ce champ. En procédant ainsi, le champ électrique est composé de deux contributions : une contribution à courte distance des particules qui se trouvent à l'intérieur de la sphère et une contribution à longue distance des particules qui se trouvent à l'extérieur de la sphère et qui sont considérées comme un milieu diélectrique continu. Cette méthode revient à remplacer la somme infinie des interactions coulombiennes à longue distance par une somme finie, restreinte à la sphère de rayon R_c et le champ en retour créé par le milieu diélectrique en dehors de la sphère.

Avec la méthode *reaction field*, on calcule seulement les interactions entre les atomes se trouvant à une distance inférieure au rayon de coupure R_c . En effet les forces d'interactions diminuent rapidement quand la distance augmente. Si les charges sont réparties d'une manière homogène dans le système, les forces de Coulomb s'annulent à longues distances. Il est aussi possible de négliger les forces d'interaction au delà du rayon de coupure. En pratique, la répartition des charges n'est pas homogène dans le système. Donc il faut tenir compte des interactions interatomiques au delà du rayon de coupure. Il ne faut pas perdre de vue, que nous étudions un système dynamique. Une coupure brutale des forces et des énergies d'interactions au voisinage de la sphère de coupure peut créer une variation brutale des forces et des énergies d'interactions interatomiques surtout lorsqu'un atome sort de la sphère. L'introduction de cette méthode et le fait que la constante diélectrique d'un verre est bien définie, restreint le nombre de variables et nous pouvons jouer sur le rayon de coupure pour modifier l'écrantage des interactions interatomiques.

La méthode *reaction field* réduit le temps de calcul. Mais la taille des systèmes étudiés, parfois plus de 30000 atomes, et le nombre des itérations nécessaires à une bonne simulation, de l'ordre de 100000 itérations, nécessitent de grands et de puissants moyens de calcul. Cette méthode ne permet pas de modéliser tous les phénomènes électrostatiques. Son utilisation ne fait pas l'unanimité mais elle est très largement utilisée dans des programmes de dynamiques moléculaires pour l'étude des protéines. Elle est considérée

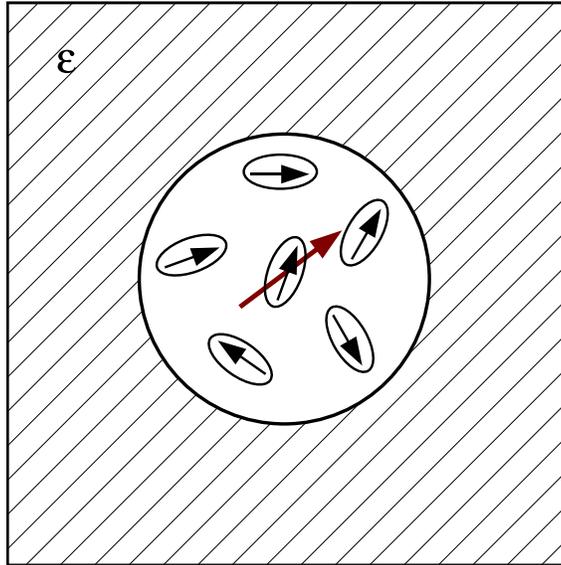


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du principe de la méthode *reaction field* : à l'intérieur de la sphère les interactions interatomiques sont évaluées explicitement, et à l'extérieur le système est remplacé par un matériau diélectrique dont la constante diélectrique est ϵ .

comme suffisante pour la plupart des phénomènes liés au mouvement des protéines.

2.4 Les simulations et les expériences

Les simulations sont parfois considérées comme des expériences et parfois comme des études théoriques. D'un côté, nous utilisons des modèles, et non pas des systèmes réels : ceci peut nous permettre de considérer les simulations comme des modèles théoriques. De l'autre côté, la procédure de vérification des modèles ressemble à celle utilisée dans les expériences réelles. Ceci dit, les études de simulations peuvent être considérées à la fois comme étant des méthodes théoriques et des expériences.

2.4.1 Simulation d'expériences

Nous sommes souvent amenés à simuler des expériences pour des raisons multiples : cela peut être un moyen de dialogue avec les expérimentateurs, bien sûr. Par exemple, imaginons que l'on ait fait une expérience sur un ordinateur et que l'on ait ajusté un modèle théorique sur les résultats de la simulation : on obtient alors un ensemble de

paramètres (i) qui sont sensés décrire le système physique étudié. Toutefois, le fait qu'un ajustement d'un modèle quelconque fonctionne bien, ne peut pas constituer une preuve de sa validité. On fait alors des simulations sur un système en principe très proche et l'on simule la même expérience : on peut ajuster alors le même modèle que précédemment aux résultats expérimentaux obtenus par la simulation. Cela donnera un jeu de paramètres (ii) qui décrivent le système simulé de la même façon que (i) pour le système réel. Finalement il arrive que l'on puisse calculer directement les paramètres physiques du modèle sans passer par un ajustement d'expériences, ce qui donne un autre jeu de paramètres (iii). Si l'on compare (i) et (ii), on teste alors la simulation : est-elle proche de la réalité ? Si l'on compare (ii) et (iii), on teste le modèle, ce qui peut donner de précieux renseignements, en particulier dire si l'ajustement aux données de la vraie expérience est susceptible de fournir des informations fiables, ou, parmi les paramètres ajustés, ceux qui sont dignes de confiance et ceux qui ne le sont pas.

2.4.2 Relation entre les simulations et les expériences

Il existe plusieurs relations entre les expériences et les simulations. Parmi les plus utilisées, on trouve la relation entre les fonctions de distributions radiales et le facteur de structure. En effet les fonctions de distributions radiales sont facilement accessibles par des simulations de dynamique moléculaire et les facteurs de structure sont donnés par des expériences de diffraction. Les expériences de diffraction (de neutrons ou de rayon X) fournissent des informations sur la structure du système et les fonctions de distributions radiales de différentes paires d'atomes constituant le système. En particulier la diffraction de neutron permet de déterminer le facteur de structure que l'on peut comparer au facteur de structure déterminé par simulation. Ce dernier est donné par la relation suivante :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N \langle b^2 \rangle} \sum_i \sum_{j, j \neq i} b_i b_j \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}}. \quad (2.17)$$

La somme est faite sur tous les atomes de la boîte de simulation. Les $r_{ij} = r_i - r_j$ représentent la différence entre les positions des atomes i et j .

Il est préférable de travailler avec des fonctions de distributions radiales $g(r)$, plutôt que d'utiliser les facteurs de structure. Ces derniers sont liés [61] aux fonctions de distri-

butions radiales par la relation suivante :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 n_0} \int_0^\infty [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ. \quad (2.18)$$

Pour qu'un modèle quelconque soit crédible, il faut qu'il y ait un bon accord entre le facteur de structure déterminé par ce modèle et le facteur de structure déterminé par les expériences de diffractions de rayons X ou de neutrons. Notons qu'un bon accord pour les fonctions de distributions radiales et les facteurs de structure, est une condition nécessaire mais pas suffisante pour dire que le modèle reproduit bien la structure étudiée. Nous pouvons trouver dans la littérature des simulations avec des modèles qui donnent un accord satisfaisant pour les facteurs de structure et les fonctions de distributions radiales mais qui ne traduisent pas la réalité de la structure car les autres propriétés sont très différentes, même largement très loin des propriétés réelles de la structure en question. En effet, les travaux de Rustzai et al. [213] ont montré qu'un bon accord avec les facteurs de structure peut être obtenu dans certains modèles, mais avec des distributions angulaires au moins deux fois plus larges que les distributions réelles.

2.5 Outils d'analyse

Avec une simulation de dynamique moléculaire, on peut calculer différentes quantités thermodynamiques, mais aussi les fonctions de corrélations spatiales et temporelles. Ces fonctions caractérisent la structure du système simulé et fournissent des quantités plus détaillées que les simples données thermodynamiques. Elles peuvent de plus être confrontées, d'une part directement aux résultats expérimentaux de diffusion de neutron, et d'autre part aux différentes approximations théoriques développées au cours des dernières années. Les fonctions de corrélations dynamiques ne peuvent être comparées qu'avec une simulation de dynamique moléculaire qui comprend une évolution microscopique réelle. En utilisant la théorie de la réponse linéaire, on peut caractériser la dynamique de retour à l'équilibre en calculant les fonctions de corrélations temporelles de l'équilibre, et déterminer les coefficients de diffusion.

2.5.1 Fonctions de distributions radiales

Dans une simulation de dynamique moléculaire avec des conditions aux limites périodiques, on ne peut pas étudier la structure du système au delà d'une distance égale à $L/2$ (pour une boîte à symétrie cubique), car le système est périodique dans chaque direction principale de la boîte. Le calcul de la fonction de distribution radiale nécessite une discrétisation de l'espace. Notons que dans une simulation, on peut soit calculer la fonction de distribution radiale $g(r)$ et obtenir le facteur de structure $S(Q)$ par transformée de Fourier, soit calculer directement $S(Q)$, puis calculer par transformée de Fourier inverse $g(r)$. Pour les deux méthodes, la connaissance des corrélations est limitée à la demi-longueur de la boîte. Pour le facteur de structure, cela entraîne qu'il y ait un vecteur d'onde minimum (π/L) en dessous duquel la simulation ne peut donner aucune information. On peut, par contre, arrêter le calcul pour une distance inférieure à la demi-longueur de la boîte de simulation si la fonction recherchée tend vers zéro très rapidement, ou encore si seule la structure à courte distance nous intéresse.

La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ est une mesure de l'ordre des atomes les uns par rapport aux autres. Elle donne la probabilité de trouver un atome j à une distance r par rapport à un atome i , pris comme référence. Elle nous renseigne principalement sur la structure locale ou l'ordre à courte distance. Notons $dN_{ij}(r)$ le nombre d'atomes de type j dans une couronne de sphère de volume dV , comprise entre les sphères de rayons r et $r + dr$, centrées sur un atome i (comme montré sur la figure 2.5).

Par définition [123] la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$\left(\frac{dN_{ij}}{dV}\right)_r = \frac{N_j}{V} g_{ij}(r), \quad (2.19)$$

où N_j est le nombre total d'atomes de type j contenus dans la boîte de simulation. Le cas $g(r) = 0$ correspond au cas pour lequel $dN_{ij} = 0$, ce qui se traduit par le fait qu'il n'y a pas d'atomes de type j dans le volume considéré. Pour un liquide, $g(r)$ part de zéro, puisque fixant une particule du fluide, il y a une probabilité quasi-nulle de trouver une autre particule collée sur la première, puis présente quelques oscillations amorties de

part et d'autres de la valeur 1 et tend finalement vers 1 aux grandes distances. Un liquide présente donc, à courte portée, un ordre local évoquant un solide. C'est pourquoi on dit, globalement, qu'un liquide est caractérisé par un ordre à courte distance⁶. Le principe de calcul de la fonction de distribution radiale est illustré sur la figure 2.5. La validité de cette formule repose sur l'approximation suivant laquelle la fonction $g(r)$ ne varie que très peu sur l'intervalle compris entre r et $r + dr$. Une diminution de la largeur du pas permet de vérifier a posteriori que cette condition est satisfaite. Il faut par contre se garder de trop diminuer le pas, car le nombre de paires comprises dans chaque élément d'histogramme devient trop faible et les erreurs statistiques augmentent.

En dernier lieu, comme le calcul de la fonction de corrélation nécessite de faire (pour une configuration donnée) une sommation sur toutes les paires de particules, pour un pas de simulation, le nombre de termes à sommer augmente comme le carré du nombre de particules, N^2 , multiplié par le nombre de fois que cette moyenne est réalisée au cours de la simulation. Dans le calcul direct du facteur de structure $S(Q)$, le nombre de termes à calculer est proportionnel à N , multiplié par le nombre de vecteurs d'onde utilisé pour le stockage du facteur de structure et multiplié par le nombre de fois que cette moyenne est réalisée. L'évaluation des fonctions trigonométriques peut aussi pénaliser le calcul du facteur de structure. En principe, le calcul de la fonction de distribution radiale $g(r)$, suivi du calcul du facteur de structure $S(Q)$ par transformée de Fourier de $g(r)$, devrait donner le même résultat que le calcul direct du facteur de structure ; mais compte tenu de la durée finie de la simulation et de la distance limitée par la taille de la boîte, les erreurs statistiques ainsi que des erreurs d'arrondi peuvent produire des différences entre ces deux calculs.

2.5.2 Fonctions de corrélation de van Hove

La description détaillée de l'évolution temporelle des corrélations spatiales dans les liquides nécessite l'introduction de fonctions de corrélations dépendantes du temps pour étudier en fonctions du temps les fluctuations de la densité locale. Ces fonctions sont introduites par van Hove et sont données par la relation suivante :

6. C'est pourquoi, du point de vue de l'ordre, un verre est une sorte de liquide figé ou une image instantanée d'un liquide.

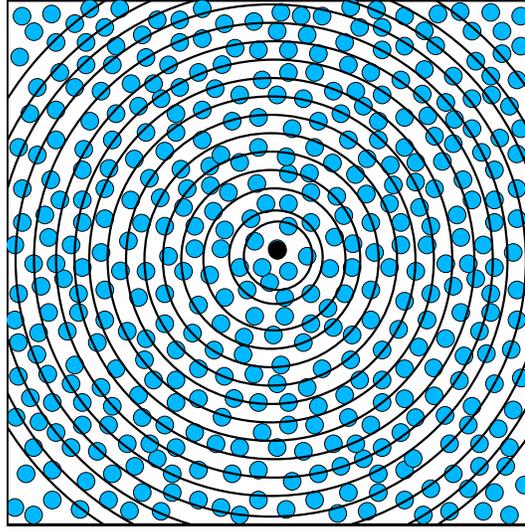


FIGURE 2.5 – Principe de calcul d’une fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$: à partir d’une particule, on détermine le nombre de paires de particules situées dans les couronnes successives de rayons compris entre r et $r + dr$.

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(r, t) \rho(r, 0) \rangle . \quad (2.20)$$

Cette fonction peut être décomposée en deux fonctions, désignés par⁷ : $G_s(r, t)$ et $G_d(r, t)$:

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t), \quad (2.21)$$

avec,

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \delta(r + r_i(0) - r_i(t)) \rangle, \quad (2.22)$$

et

7. Ces indices viennent de l’anglais : comme indiqué ci-dessus, $G_s(r, t)$ est la fonction *self*, tandis que $G_d(r, t)$ est la fonction *distinct*

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r + r_j(0) - r_i(t)) \right\rangle. \quad (2.23)$$

La signification physique de la fonction de corrélation de van Hove est que la quantité $4\pi r^2 G(r, t) dr$ est proportionnelle à la probabilité de trouver une particule i dans une région d'espace de rayon dr autour du point r au temps t choisi, étant donné qu'il existe une particule j à l'origine à l'instant $t = 0$. L'écriture de cette fonction sous la forme de la somme de deux contributions différentes *self* et *distinct* correspond aux cas $i = j$ et $i \neq j$, c'est-à-dire que les particules i et j peuvent être soit la même, soit différentes. Pour des systèmes homogènes et isotropes, $G_s(r, t)$ et $G_d(r, t)$ sont, toutes les deux, fonctions de r .

La normalisation de $G_s(r, t)$ et $G_d(r, t)$ s'écrit de la façon suivante :

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 G_s(r, t) dr = 1, \quad (2.24)$$

et

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 G_d(r, t) dr = N - 1, \quad (2.25)$$

Ces résultats sont valables à tout instant t et représentent la conservation du nombre total de particules.

2.6 Modèle de simulation

Comme dans le cas des expériences réelles, pour les simulations de dynamique moléculaire, nous devons préparer le système à étudier. La première étape de la modélisation d'un verre consiste à équilibrer un liquide à haute température pour assurer son homogénéisation avant de le tremper vers des températures très basses. Après un choix du système (dans un certain ensemble thermodynamique) et d'un potentiel, nous procédons en suivant les principales étapes de base dans un programme de dynamique moléculaire [7, 98, 165, 202]. Ces étapes peuvent se résumer en :

- 1. Initialisation :** cette étape consiste à initialiser toutes les variables et appliquer les conditions aux limites périodiques pour rendre le système pseudo infini.
- 2. Calcul des forces :** nous calculons les forces d'interactions entre les particules en utilisant le potentiel choisi et une méthode pour calculer les interactions interatomiques.
- 3. Intégration des équations du mouvement :** dans cette partie, nous utilisons un algorithme adéquat (Verlet par exemple) pour calculer les intégrales des équations du mouvement et déterminer les positions de chaque particule.
- 4. Résultats :** Dans cette partie, nous sauvegarderons les configurations obtenues et nous mettrons les résultats de la simulation sous une forme que l'on peut exploiter par la suite pour le calcul des grandeurs thermodynamiques et les différentes fonctions de corrélation.

Dans le cadre de ce travail et dans le but d'étudier les propriétés statiques et dynamiques de la silice, ainsi que les phénomènes de vieillissement de certaines observables, nous avons utilisé un modèle basé sur la dynamique moléculaire. L'algorithme de Verlet [7, 244] est utilisé pour résoudre les équations du mouvement des atomes d'oxygène et de silicium. La bonne implémentation de l'algorithme de Verlet dans l'ensemble micro canonique se vérifie par la stabilité de l'énergie. Les fluctuations de l'énergie totale dépendent de la température, du pas de temps utilisé et de l'algorithme choisi pour l'intégration des équations du mouvement. Pour l'algorithme de Verlet, l'écart quadratique moyen de l'énergie totale évolue comme le pas de temps au carré [7]. Lorsque le pas de temps augmente, les fluctuations de l'énergie augmentent aussi. Un pas de temps trop grand ne permet plus la conservation de l'énergie totale. Le pas de temps doit être choisi de façon à ce que l'énergie soit conservée. Dans la présente étude, le pas de temps est de l'ordre de 10^{-15} s. Ce choix est largement suffisant pour obtenir une énergie totale constante au cours d'une simulation.

Les présentes simulations ont été faites sur des systèmes comportant jusqu'à 9000 atomes, ce qui correspond à un échantillon dont l'arête est de l'ordre de 50 Å. Des effets de taille sur la dynamique d'un système sont observables dans d'autres liquides surfondus modèles ou dans la silice pure [72, 137, 151]. Pour ces liquides, il est observé que les atomes sont beaucoup moins mobiles dans le cas de systèmes comportant une centaine

d'atomes que dans des systèmes comportant plus d'un millier d'atomes. Le potentiel utilisé est celui de BKS [241] modifié [120], qui à notre connaissance est le potentiel le plus utilisé et qui reproduit le mieux possible les propriétés statiques et dynamiques de la silice [124, 136, 137, 249]. Les interactions interatomiques à longue portée ont été prises en compte en utilisant la méthode *reaction field* [7] au lieu de la méthode d'Ewald [7, 86], qui est gourmande en temps de calcul. Nous avons utilisé un rayon de coupure de 10 Å.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé le modèle utilisé dans le cadre de cette étude. Ce modèle est basé sur la version modifiée du potentiel proposé par van Beest et al. Ce potentiel est le plus utilisé pour l'étude des propriétés dynamiques de la silice qu'il reproduit relativement bien. Nous avons utilisé la méthode *reaction field* pour tenir compte des interactions coulombiennes à longue distance. Nous avons opté pour l'algorithme de Verlet pour résoudre les équations du mouvement. A partir d'une configuration stabilisée à haute température pour assurer l'homogénéisation du liquide, le système subit une trempe rapide vers les températures d'étude. Les configurations obtenues sont analysées à l'aide des outils évoqués dans les paragraphes précédents (fonctions de distributions radiales et angulaire, fonctions de van Hove ...). Dans les prochains chapitres, nous exposerons les résultats de l'analyse de ces configurations. Ainsi nous commencerons par l'étude des propriétés statiques et dynamiques de la silice.

Chapitre 3

Propriétés statiques et dynamiques de la silice surfondue

Introduction

La silice est l'un des matériaux les plus étudiés dans la matière condensée et en sciences des matériaux. Les verres de silice interviennent dans plusieurs domaines : de la géophysique aux technologies des fibres optiques (télécommunications), stockage des déchets nucléaires et le bâtiment. Dans l'étude du phénomène de la transition vitreuse, les verres de silice constituent un prototype des liquides surfondus forts [13, 150, 232]. L'origine du comportement arrhénien de la dépendance en température de certains liquides forts, comme le cas de la silice, reste encore un sujet ouvert pour une exploration théorique et par des modèles de simulation numérique. Les simulations par dynamique moléculaire reproduisent bien le caractère arrhénien de certains liquides surfondus [124, 135, 137, 157, 233, 234, 249]. Cette méthode a donné des résultats satisfaisants sur l'étude des liquides surfondus fragiles et sur des systèmes modèles. Il semble que la dynamique moléculaire est très adaptée pour l'étude de l'origine de la fragilité. Le caractère arrhénien ou non arrhénien est une conséquence directe du potentiel. Plusieurs modèles et potentiels ont été développés pour l'étude de la silice surfondue [37, 93, 124, 163, 175, 241, 239].

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés statiques et dynamiques de la silice pour différentes températures après une trempe rapide. Ce qui permettra de valider le modèle de simulation et l'utiliser pour étudier les phénomènes de vieillissement dans la silice. Nous simulerons les fonctions de distributions radiales et angulaires pour différentes tem-

pératures. Ces fonctions de distributions nous renseignent sur la structure de la silice et sur d'éventuels changements en fonction de la température. Nous déterminerons principalement les positions des premiers et des seconds pics observés dans les fonctions de distributions radiales et nous les comparerons avec les données trouvées dans la littérature, positions obtenues par différentes simulations [20, 124, 239, 243, 258] et expériences [119, 162, 184].

Les présentes simulations ont été réalisées avec un rayon de coupure $R_c = 10 \text{ \AA}$. Certaines simulations ont été faites avec différents rayons de coupure R_c dans le but d'étudier l'effet de l'écrantage des interactions interatomiques à longue distance sur les coefficients de diffusion et les fonctions de distributions radiales et angulaires. En utilisant la méthode *reaction field*, nous avons obtenu des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par la méthode d'Ewald et nos résultats donnent des énergies d'activation qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En faisant varier la température, nous avons trouvé que les coefficients de diffusion suivent une loi arrhénienne en dessous de 4000 K.

Les propriétés statiques et dynamiques de la silice ont été étudiées par dynamique moléculaire en utilisant différents potentiels [32, 125, 163, 175, 239, 241, 260]. Ces derniers reproduisent plus au moins bien les propriétés statiques des verres de silice [124]. En effet, ils donnent une bonne estimation des positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales et une meilleure distribution des angles. Bien que ces potentiels donnent une approche plutôt satisfaisante au niveau de la structure de la silice, néanmoins les propriétés dynamiques sont généralement très différentes ou mal reproduites [124, 125, 259] par les différents potentiels. Elles diffèrent parfois de plusieurs ordres de grandeur [125]. Pour des températures très basses, les coefficients de diffusion peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur [124] pour les différents potentiels. Certains de ces potentiels, comme le potentiel de BKS [135, 137, 241], utilisent la méthode *reaction field* et les autres la méthode d'Ewald [7, 86] pour tenir compte des interactions à longue portée. Ce potentiel reproduit bien les propriétés structurales de la silice [124] et donne accès à des énergies d'activation [33, 180], qui sont en bon accord avec les données expérimentales [124, 135, 137, 249]. Les coefficients de diffusion obtenus par ce potentiel sont très grands pour être comparés directement aux données expérimentales [33, 124, 180].

Pour l'étude de la structure de la silice, nous devons utiliser un système infini, ce qui est réalisé en appliquant les conditions aux limites périodiques (cf. §2.2.5). Des données expérimentales¹ [56] montrent des variations significatives, de l'ordre de 1 % dans la densité de la silice pour des échantillons dont les dimensions des cotés du cube sont inférieurs à 30 Å. Ce qui correspond à une région qui contient environ 2000 atomes. Pour simuler par dynamique moléculaire et reproduire la structure de la silice afin de comparer aux résultats expérimentaux, nous devons utiliser des boîtes de simulations dont le volume doit être au minimum de l'ordre de 40 nm^3 , c'est à dire un cube de 34 Å d'arête.

3.1 Les propriétés statiques de la silice

Avant d'étudier les propriétés dynamiques de la silice, il est important de comprendre ses propriétés statiques. Dans cette partie, on se propose d'étudier les propriétés statiques de la silice. L'objectif principal est de déterminer les fonctions de distributions radiales et les fonctions de distributions angulaires obtenues en utilisant le potentiel BKS et la méthode *reaction field*. Plusieurs températures ont été considérées pour étudier d'éventuels changements de la structure de la silice en fonction de la température. Nous montrerons que ce modèle est bien adapté pour reproduire les propriétés statiques de la silice. La silice peut être décrite par un réseau désordonné de tétraèdres (cf. §1.2.1). La figure 3.1 représente la structure de la silice obtenue par simulation sur un système composé de 1125 atomes à la température 3100 K après une trempe rapide de 5000 K et un temps suffisant pour l'équilibration de la structure.

Cette partie sera organisée de la manière suivante : nous commencerons par la détermination des fonctions de distributions radiales et angulaires. Nous discuterons des positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales et nous les comparerons aux résultats obtenus par d'autres méthodes et les résultats expérimentaux.

3.1.1 Fonctions de distributions radiales

L'avantage de calculer les fonctions de distributions radiales $g(r)$ dans les simulations de dynamique moléculaire, est le fait que ces dernières sont liées au facteur de structure $S(Q)$ qui est accessible expérimentalement par des expériences de diffraction. La fonction de distribution radiale $g(r)$ intervient dans le calcul des propriétés thermodynamiques du

1. Angle Xray Scattering

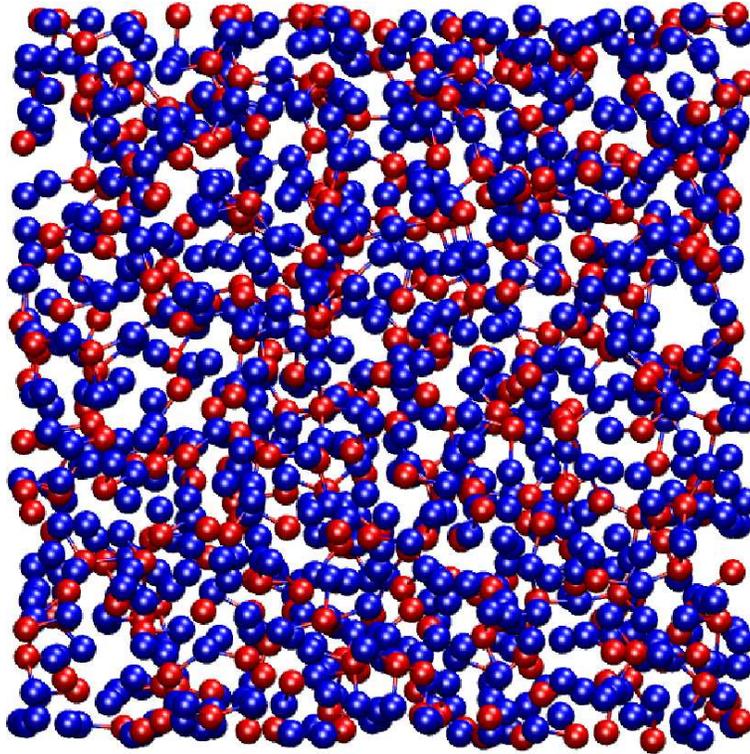


FIGURE 3.1 – Structure de la silice obtenue par simulation numérique à $T = 3100$ K après une trempe rapide de la température 5000 K.

liquide.

Dans le but d'étudier les propriétés structurales de la silice, nous avons calculé les fonctions de distributions radiales $g_{\alpha\beta}(r)$, α et $\beta \in \{O, Si\}$ [123] pour toutes les paires d'atomes et pour différentes températures. Les résultats que nous présentons ici sont obtenus en utilisant un rayon de coupure de 10 \AA . L'effet de la variation du rayon de coupure sera discuté ultérieurement (cf. §3.3). Les fonctions de distributions radiales pour les températures 3250, 4400 et 6600 K sont montrées sur la figure 3.2 (a, b et c). Nous constatons que pour chaque paire d'atomes, les fonctions de distributions radiales possèdent la même allure et que les positions des premiers et seconds pics semblent ne pas changer en fonction de la température. La structure de la silice varie peu en fonction de la température. Les positions des premiers et seconds pics sont rassemblées dans le tableau 3.1. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [119, 162, 184] et les résultats des autres simulations, trouvés dans la littérature, [20, 124, 239, 243, 258]. En particulier, les résultats obtenus par la méthode *reaction field* et la méthode d'Ewald sont

en bon accord. Les différents potentiels, comparés dans le tableau 3.1, donnent des résultats [20, 124, 239, 243, 258] en bon accord avec les données expérimentales concernant les positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales [119, 184]. La différence entre les résultats de simulations et les données expérimentales est très faible selon qu'on utilise la méthode d'Ewald ou la méthode *reaction field*. Dans la silice, la position du premier pic de la fonction de distribution radiale $g_{Si,O(r)}$ est 1.60 Å. La valeur expérimentale correspondante est 1.62 Å selon Mozzi et al. [184] et 1.608 Å selon Grimley et al. [119]. Pour la liaison $O - O$, elle est de l'ordre de 2.61 Å et la valeur expérimentale correspondante est de 2.626 Å selon Grimley et al. [119].

En regardant de près les fonctions de distributions radiales pour différentes températures, il semble que les positions des pics ne varient pas avec la température. Nous avons obtenu les mêmes allures des fonctions de distributions radiales et les mêmes positions des premiers et des seconds pics que les positions données par d'autres simulations [20, 124, 239, 243, 258] et les données expérimentales [119, 162, 184]. Nous observons sur la figure 3.2 (a, b et c) que la position du premier pic ne change pas avec la température. Néanmoins la position de second pic pour $Si - Si$ (figure 3.2 (a)) varie de 5.20 Å à 5.03 Å quand la température varie de 6600 K à 3250 K. Les figures 3.2 (b et c) montrent que les positions des premiers et seconds pics pour $Si - O$ et $O - O$ ne varient pas avec la température. De plus ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [119, 162, 184]. Ces résultats montrent que les propriétés statiques de la silice ne sont pas très sensibles au changement de température. Nous verrons plus loin que les propriétés dynamiques dépendent fortement de la température (cf. §3.2).

3.1.2 Fonctions de distributions angulaires

La silice vitreuse est de loin la structure la plus étudiée. Curieusement sa structure reste encore mal comprise. Cette dernière peut être représentée par un réseau désordonné de tétraèdres SiO_4 (cf. §1.4). Les longueurs des liaisons entre deux types d'atomes et les distributions des angles sont bien définies. Les angles $Si - O - Si$ sont de l'ordre de 142° et des angles $O - Si - O$ très proches de 109.47°. En utilisant une technique spectroscopique² [81, 254], il a été montré que les angles $Si - O - Si$ varient entre 140° et 155°. Le désordre dans des structures de verre est attribué surtout aux variations des angles

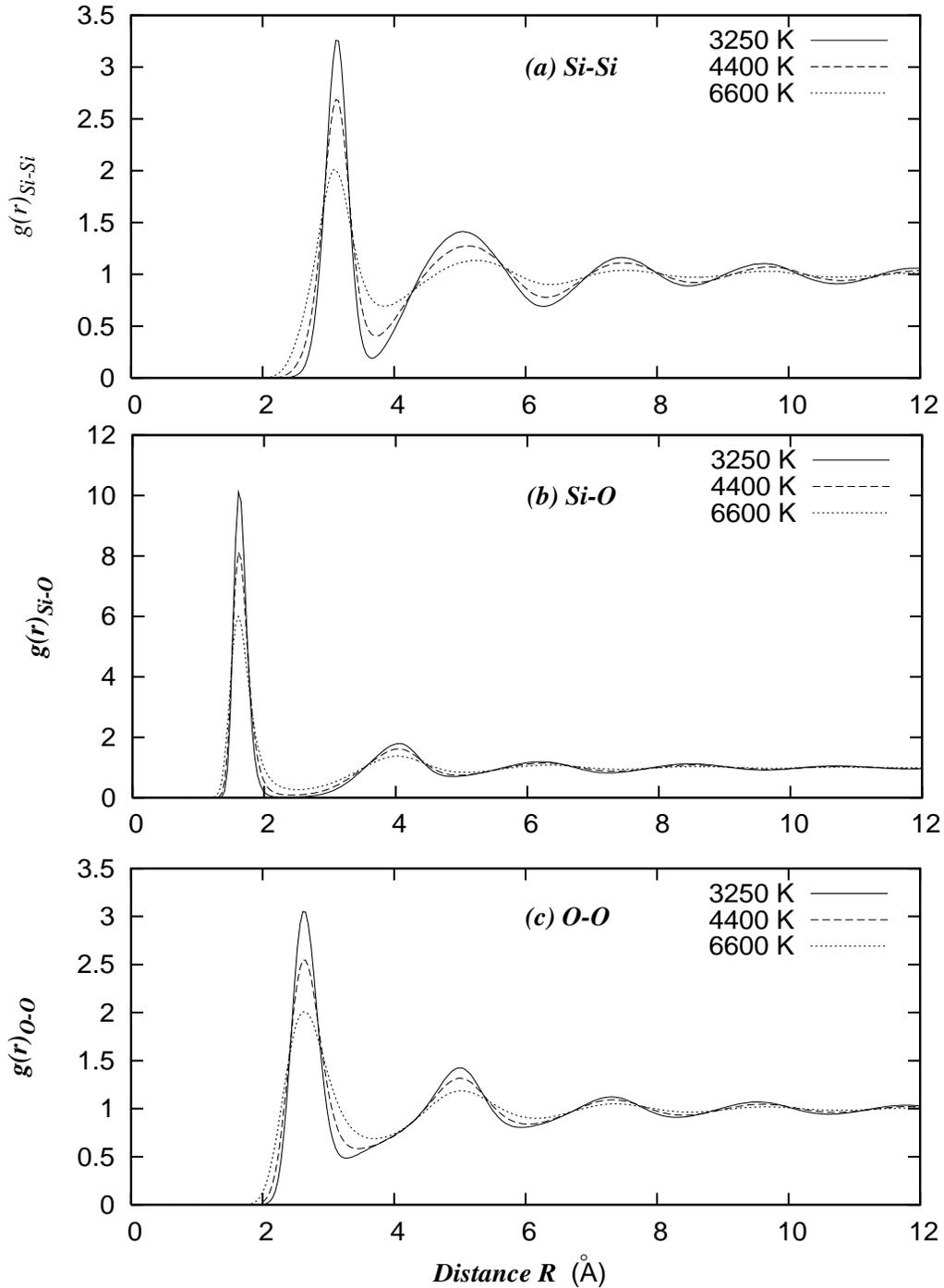


FIGURE 3.2 – Les fonctions de distributions radiales $g_{\alpha\beta}(r)$, α et $\beta \in \{O, Si\}$ pour les températures 3250, 4400 et 6600 K : (a, b et c).

Paires atomiques	Simulations	Ce travail [149]	Expériences.
1 ^{er} O-O	2.62(1) Réf. [239] 2.60(1) Réf. [124, 258] 2.65(1) Réf. [243] 2.66 Réf. [20]	2.61	2.626 Réf. [119] 2.65 Réf. [184]
1 ^{er} Si-O	1.63(1) Réf. [239] 1.61(1) Réf. [124, 243, 258] 1.62 Réf. [20]	1.60	1.620 Réf. [184] 1.608 Réf. [119]
1 ^{er} Si-Si	3.16(1) Réf. [239] 3.14(1) Réf. [124, 258] 3.13(1) Réf. [243] 3.08 Réf. [20]	3.11	3.077 Réf. [162] 3.12 Réf. [184]
2 nd O-O	5.06(1) Réf. [239] 5.01(3) Réf. [124, 258] 5.05(5) Réf. [243]	5.01	4.95 Réf. [184]
2 nd Si-O	4.14(2) Réf. [239] 4.10(4) Réf. [124, 258] 4.18(1) Réf. [243]	4.03	4.15 Réf. [184]
2 nd Si-Si	5.06(10) Réf. [239] 5.12(6) Réf. [124, 258] 5.11(6) Réf. [243]	5.03-5.20	5.18 Réf. [184]

TABLE 3.1 – Comparaison des positions des premiers et seconds pics (en Å) des fonctions de distributions radiales des paires $O-O$, $Si-O$ et $Si-Si$ obtenues par divers modèles de simulation [20, 124, 149, 239, 243, 258] avec les données expérimentales [119, 162, 184].

$Si-O-Si$ et à la distribution de l'angle diédral $Si-O-Si$ entre deux tétraèdres voisins [242]. Donc, la détermination de ces distributions est nécessaire pour l'analyse de la structure de la silice au delà de l'unité de base, qui est le tétraèdre SiO_4 . La distribution des angles $Si-O-Si$ dans la silice a été étudiée par la diffraction des rayons X. Les premiers résultats sur la distribution des angles $Si-O-Si$, en utilisant la diffraction des rayons X, sont obtenus par Mozzi et al. en 1969 [184]. Leur large distribution des angles $Si-O-Si$, avec un angle le plus probable de l'ordre de 144° , a été confirmée par d'autres auteurs [62, 103, 186] quelques années plus tard, contrairement aux travaux de da-Silva

et al. [221] qui ont donné un angle $Si - O - Si$ le plus probable autour de 152° . Avec le développement de la méthode de diffraction des rayons X à hautes énergies, des mesures plus exactes et une haute résolution spatiale réelle sont devenues réalisables. Poulsen et al. [198] ont utilisé ces expériences pour étudier la distribution des angles $Si - O - Si$ dans la silice vitreuse et ont analysé les résultats en terme d'un modèle de l'ordre à courte portée. Ce modèle donne une distribution des angles $Si - O - Si$ centrée sur 147° avec une largeur à mi-hauteur de 35° . En utilisant les données de Poulsen et al. [198] et les résultats obtenus par diffraction de neutrons [119, 187], Neufeind et al. [187] ont montré que la distribution des angles $Si - O - Si$ est centrée autour de 147° avec une largeur à mi-hauteur de seulement 17° .

Nous montrons sur la figure 3.3 (a et b) les fonctions de distribution des angles $O - Si - O$ et $Si - O - Si$, qui déterminent avec les fonctions de distributions radiales l'état de l'ordre à courte distance dans la structure du verre. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont rassemblés dans le tableau 3.2 et comparés aux résultats expérimentaux [62, 81, 194, 221, 254] et ceux obtenus par divers modèles de simulation [20, 249]. Nous avons représenté les fonctions de distributions angulaires pour trois températures (2900, 3500 et 4000 K). Notons que pour les autres températures étudiées, les fonctions de distribution angulaires possèdent la même allure que celles montrées sur la figure 3.3. Les angles $O - Si - O$ sont de l'ordre de 107° , cette valeur est plus petite de 2° que la valeur expérimentale [81, 254]. Les angles $Si - O - Si$ sont centrés [81] sur la valeur de 147° . Cette valeur est plus grande de 5° par rapport à la valeur expérimentale donnée par Pettifer et al. [194]. Les résultats sont en bon accord avec les simulations antérieures [20, 249] et les données expérimentales [62, 81, 184, 221].

3.2 Les propriétés dynamiques de la silice

En étudiant les propriétés statiques, nous avons montré que ce modèle reproduit de façon satisfaisante la structure de la silice et que les fonctions de distributions radiales et angulaires sont très peu sensibles à la température. Dans cette partie, nous regarderons comment évoluent les propriétés dynamiques de la silice en fonction de la température. Nous montrerons comment varie le déplacement quadratique moyen des atomes d'oxygène et de silicium en fonction du temps et de la température. Nous utiliserons le déplacement quadratique moyen pour déterminer les coefficients de diffusion de chaque type de parti-

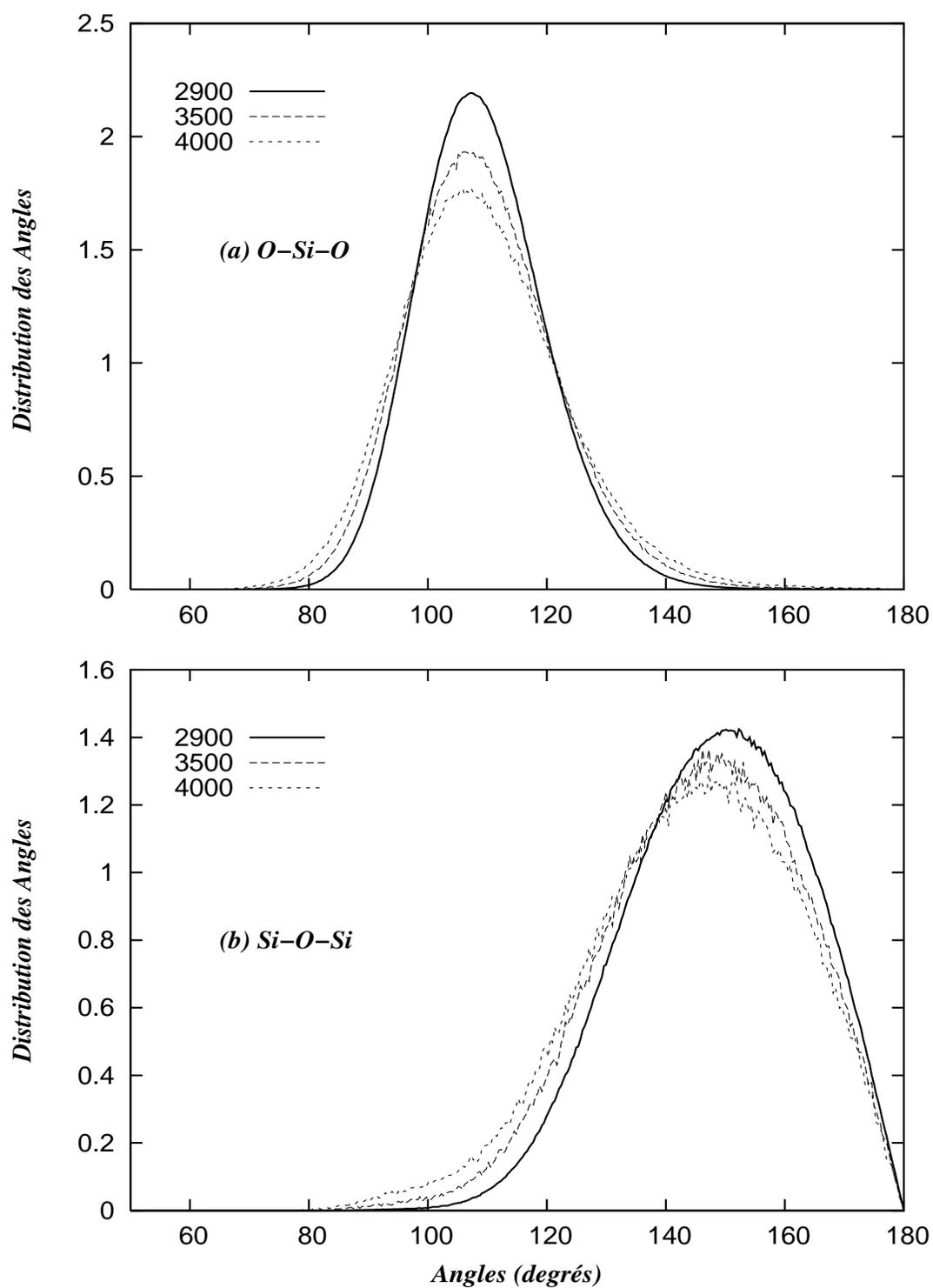


FIGURE 3.3 – Les fonctions de distributions des angles $O - Si - O$ (a) et $Si - O - Si$ (b) pour les températures 2900, 3500 et 4000 K.

Angle	Simulations	Ce travail	Expériences
$O - Si - O$	108.3° (12.8°) Réf. [249] 109° (7°) Réf. [20]	107.28°	109.5° Réf. [184] 109.47° Réf. [81] 109.7° Réf. [62] 109.4° Réf. [221]
$Si - O - Si$	152° (35.7°) Réf. [249] 145° (13°) Réf. [20]	147.24°	144° (38°) Réf. [184] 142° Réf. [81] 142° (26°) Réf. [194] 144° – 152° Réf. [62] 153° Réf. [221]

TABLE 3.2 – Les distributions des angles $O - Si - O$ et $Si - O - Si$ obtenues par simulations [20, 149, 249] et comparées aux distributions mesurées par différentes expériences [62, 81, 184, 194, 221].

cule.

3.2.1 Déplacement quadratique moyen

L'une des plus simples propriétés dépendantes du temps, accessibles dans une simulation de dynamique moléculaire, est le déplacement quadratique moyen, qui est donné par la relation suivante :

$$\langle r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle, \quad (3.1)$$

Le déplacement quadratique moyen des atomes est caractérisé par deux régimes principaux : un régime balistique où le déplacement quadratique moyen est proportionnel à t^2 aux premiers instants et un régime diffusif aux temps plus longs où le déplacement quadratique moyen est proportionnel à t . La figure 3.4 montre le déplacement quadratique moyen pour les atomes d'oxygène et de silicium à une température de 3250 K. Nous distinguons sur la figure 3.4 les deux principaux régimes : pour des temps très courts, nous observons un mouvement balistique des particules et le régime diffusif pour des temps

longs. Ces deux régimes existent à hautes comme à basses températures (figure 3.6) mais un troisième régime est souvent évoqué : un plateau dû à l'effet de cage. Ce dernier est d'autant plus important que la température est basse [133, 161]).

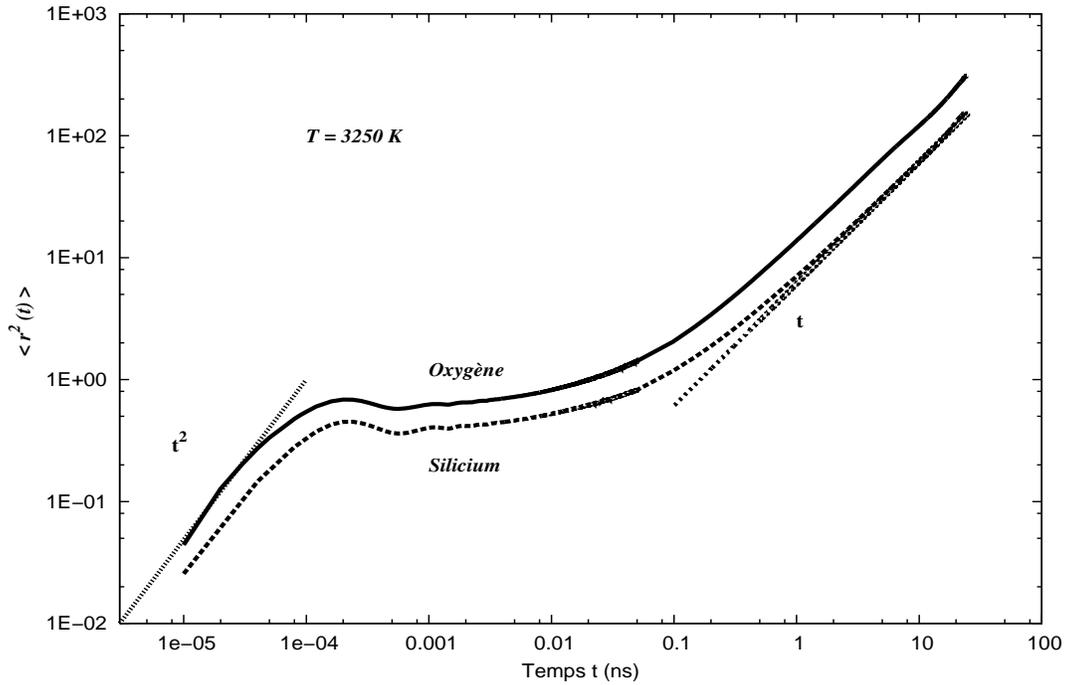


FIGURE 3.4 – La variation du déplacement quadratique moyen $\langle r(t)^2 \rangle$ en fonction du temps pour les atomes d'oxygène et de silicium à $T = 3250$ K.

Le régime balistique, $\langle r(t)^2 \rangle = \langle (vt)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle t^2$, est dû au fait que les vitesses des particules sont constantes pour des temps très courts. Pour des temps longs, $\langle r(t)^2 \rangle \sim t$, le régime diffusif est observé pour toutes les températures étudiées. Quand la température diminue, les temps pour lesquels le régime diffusif apparaît, deviennent de plus en plus longs ; et un plateau apparaît entre le régime diffusif et le régime balistique, comme on peut le voir sur la figure 3.4. Ce plateau sur le déplacement quadratique moyen peut être interprété par l'effet de cage : aux temps très courts, les atomes ont un mouvement balistique et n'entrent pas en collision avec leurs plus proches voisins (évolution du déplacement quadratique moyen en t^2), à partir d'un certain moment, les atomes rencontrent leurs plus proches voisins qui forment alors une cage et les empêchent de diffuser. Après un certain temps, une ouverture peut se présenter et la particule arrive à s'échapper de cette cage. Donc à partir d'une échelle de temps suffisamment élevée, cette barrière, qui

empêche la diffusion, est surmontée et les atomes diffusent en suivant une marche aléatoire (évolution du déplacement quadratique moyen en t). Au bout de plusieurs sorties de cages [247], la particule diffuse. La figure 3.5 montre une représentation schématique des différents régimes par lesquels le mouvement d'une particule peut passer au cours du temps.

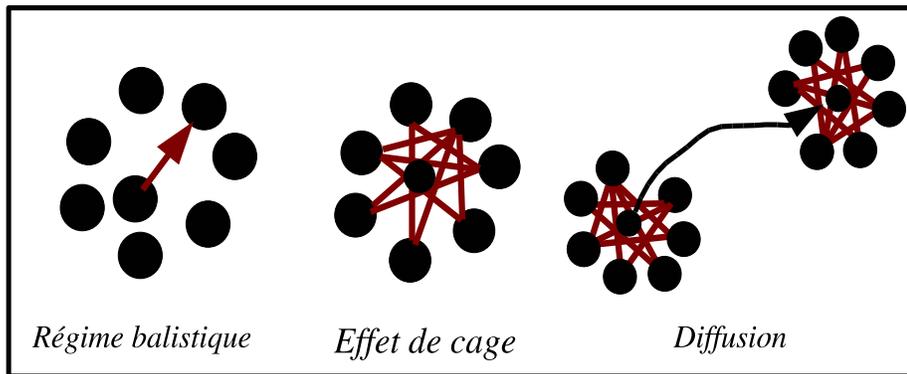


FIGURE 3.5 – La représentation schématique des mouvements balistiques, effet de cage et régime diffusif des particules.

Pour chaque température, la dépendance temporelle du déplacement quadratique moyen des atomes d'oxygène et de silicium fait apparaître les trois régimes. Notons que le plateau est très large à basses températures. Quand la température augmente le plateau diminue et disparaît à très hautes températures. La figure 3.6 montre le déplacement quadratique moyen des atomes d'oxygène et de silicium pour des températures entre 4800 K et 2900 K. Nous constatons que la diffusion des atomes apparaît sur des échelles de temps de plus en plus longues quand la température diminue. En d'autres termes, quand la température diminue, la diffusion des atomes d'oxygène et de silicium devient de plus en plus ralentie et s'opère sur des échelles de temps très longues. A hautes températures, le régime diffusif commence à partir d'un temps de l'ordre de la picoseconde à plus basse température, les particules deviennent diffusives typiquement à partir de la nanoseconde (figure 3.4). Entre les deux échelles, les particules sont emprisonnées dans les cages formées par leurs voisines. Le fait que le régime diffusif soit atteint pour toutes les températures est une condition nécessaire mais non suffisante pour que le système soit en équilibre.

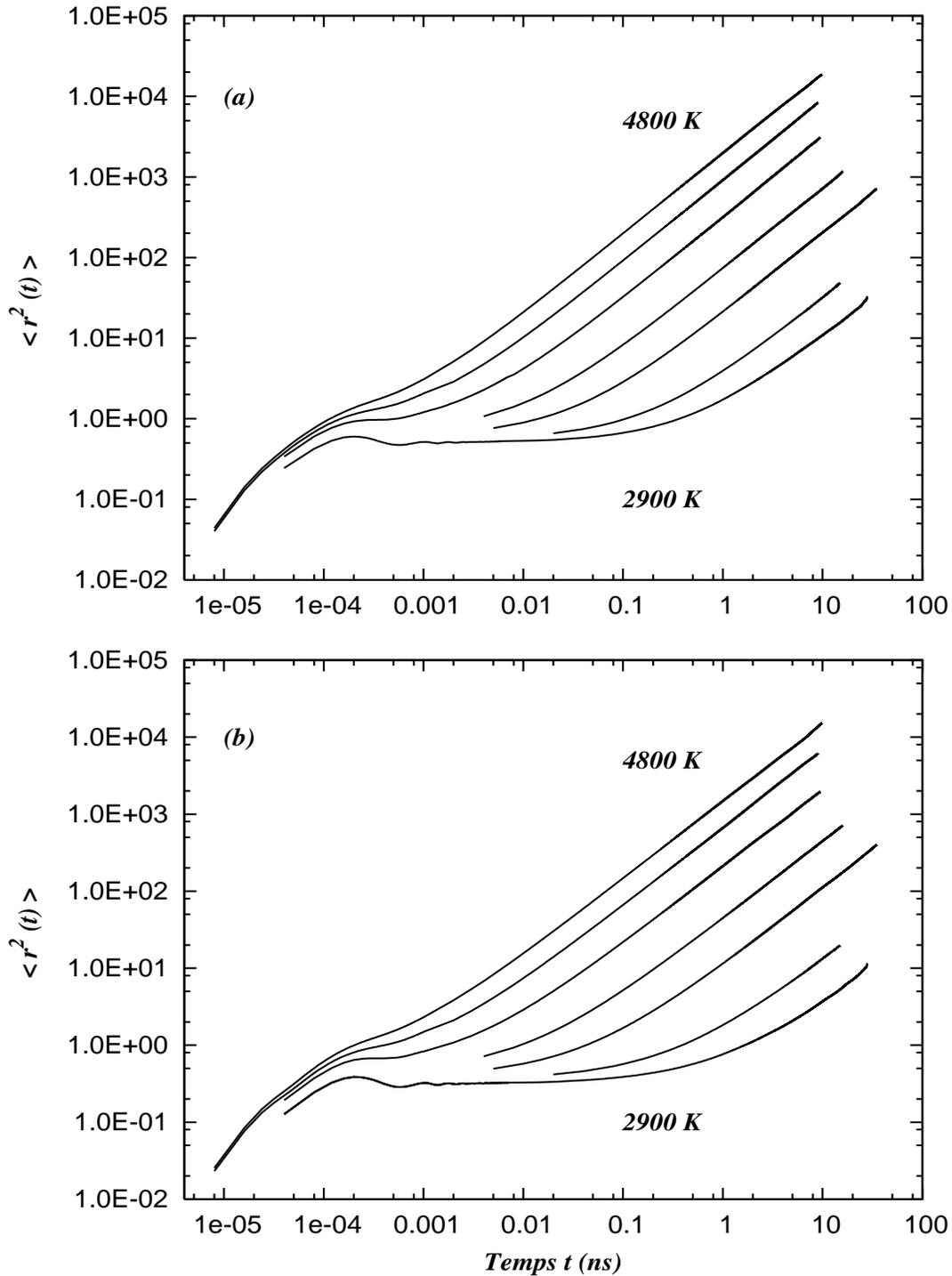


FIGURE 3.6 – La variation temporelle du déplacement quadratique moyen pour les atomes d’oxygène et les atomes de silicium pour différentes températures : de haut en bas les températures sont : 4800, 4400, 4000, 3500, 3250, 3000 et 2900 K.

3.2.2 Facteurs de diffusion

Les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium ont été calculés en utilisant différents potentiels [32, 125, 163, 175, 239, 241, 260]. Ces potentiels reproduisent bien les propriétés statiques de la silice. La détermination des facteurs de diffusion par dynamique moléculaire est fortement dépendante des potentiels utilisés. Le potentiel BKS semble plus adapté pour calculer les facteurs de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium dans la silice pure [134].

Dans le régime diffusif, les atomes suivent une marche aléatoire et la loi d'Einstein 3.2 peut alors être appliquée afin de déterminer les coefficients de diffusion D des différentes espèces à partir de leurs déplacement quadratique moyen respectifs :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle}{6t}, \quad (3.2)$$

Pour toutes les températures considérées dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un rayon de coupure de 10.0 Å. La figure 3.7 montre la variation des coefficients de diffusion pour les atomes d'oxygène et de silicium en fonction de $1/T$ pour différentes températures entre 2900 K et 7000 K. A basses températures, les facteurs de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium suivent une loi arrhénienne, qui est donnée par la relation suivante :

$$D(O, Si) = D_0(O, Si) \times \exp \left[-\frac{E_A}{T} \right], \quad (3.3)$$

où E_A représente l'énergie d'activation. Les facteurs préexponentiels $D_0(O, Si)$ sont $4.7 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $23.5 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivement pour l'oxygène et le silicium.

Dans le but de comparer et de confronter nos résultats aux données expérimentales, nous avons calculé les énergies d'activation pour les atomes d'oxygène et de silicium. Les énergies d'activations calculées à partir de ces pentes sont de l'ordre de 4.72 (4) eV pour

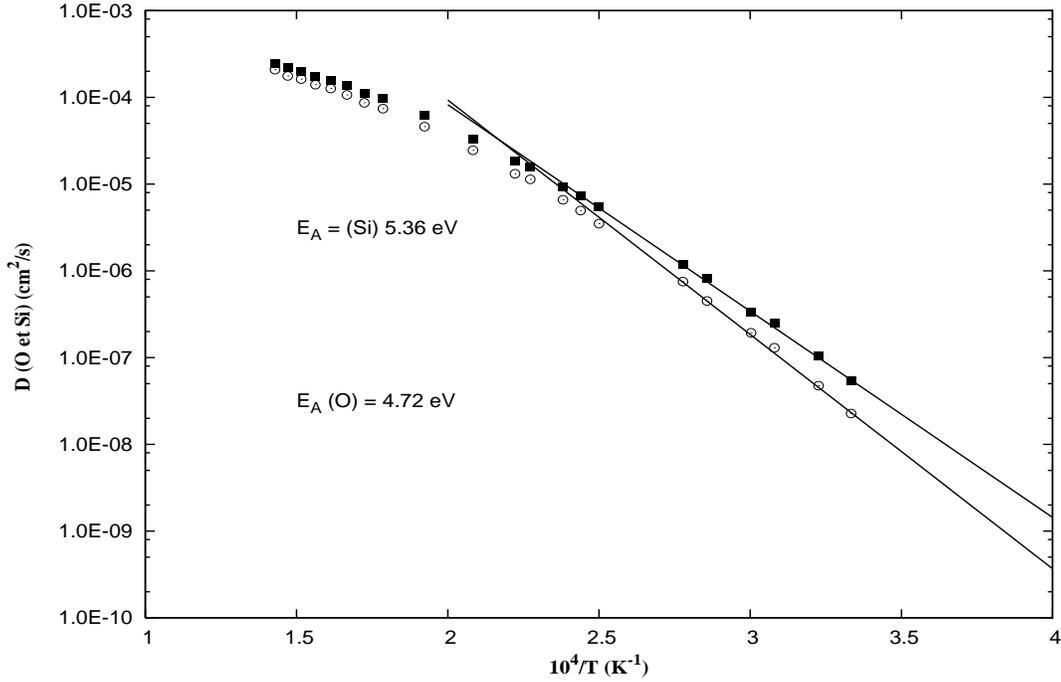


FIGURE 3.7 – La variation des coefficients de diffusion obtenus en utilisant le potentiel BKS et la méthode *reaction field* avec ($R_c = 10 \text{ \AA}$), pour les atomes d’oxygène et de silicium en fonction de $10^4/T$.

l’oxygène et de l’ordre de $5.36(3) \text{ eV}$ pour le silicium. Ces énergies d’activation sont en bon accord avec les résultats obtenus par simulation [157] et avec les résultats expérimentaux [33, 180]. Les valeurs expérimentales sont 4.7 eV pour l’oxygène [180] et 6 eV pour le silicium [33]. En particulier, les valeurs des énergies d’activations que nous avons obtenu, sont situées entre les résultats expérimentaux [33, 180] et les résultats obtenus par des simulations utilisant la méthode d’Ewald [135, 137, 157, 249]. L’ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau 3.3. La région où les coefficients de diffusion suivent un comportement arrhénien s’étend entre 3000 K et 4400 K. Pour des températures inférieures à 3000 K, les temps de relaxation sont si longs que l’on n’arrive pas à stabiliser la structure et par conséquent les temps de calcul deviennent de plus en plus longs.

Nous avons reproduit sur la figure 3.8 les coefficients de diffusion des atomes d’oxygène et de silicium obtenus dans le cadre de cette étude et nous les avons superposé à certains résultats expérimentaux trouvés dans la littérature dans un large domaine de température (1100 K à 7000 K). Les lignes correspondent à un ajustement des coefficients de diffusion

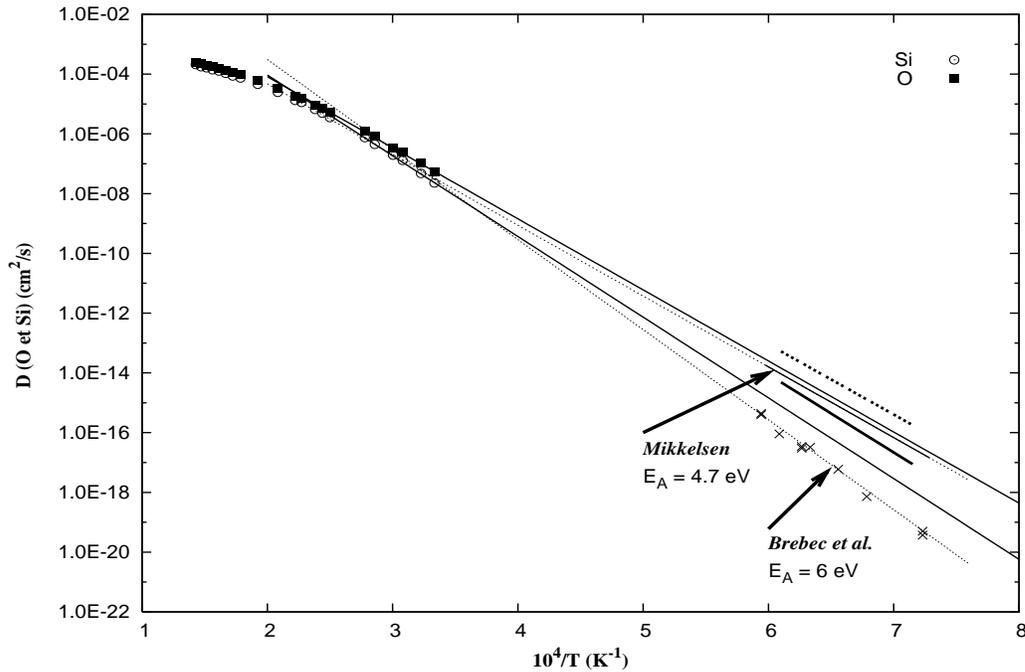


FIGURE 3.8 – La variation des coefficients de diffusion pour les atomes d’oxygène et de silicium en fonction de $10^4/T$ et les ajustements avec des lois d’Arrhenius : comparaison avec les données expérimentales [33, 180] trouvées dans la littérature. Les deux segments (traits pleins et pointillés reproduisent les résultats obtenus par Kob [157].

avec une loi d’Arrhenius. Pour un rayon de coupure de 10 \AA , nous observons que les coefficients de diffusion des atomes d’oxygène obtenus par simulation sont compatibles avec les données expérimentales de Mikkelsen [180] et l’évolution suivant une loi d’Arrhenius à basses températures. Pour les atomes de silicium, les résultats obtenus sont en accord avec les données de Brebec et al. [33]. Nous observons sur la figure 3.8 que les coefficients de diffusion obtenus avec ce rayon de coupure sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Une diminution du rayon de coupure conduit à une diminution des coefficients de diffusion. Avec un ajustement du rayon de coupure, il est possible d’approcher les coefficients de diffusion obtenus expérimentalement. La figure 3.8 montre que la variation du rayon de coupure n’affecte pas le comportement exponentiel (Dépendance arrhénienne) des coefficients de diffusion à basses températures. Ce comportement peut commencer à partir d’une température haute quand le rayon de coupure diminue. Nous avons observé une dépendance arrhénienne des coefficients de diffusion à partir de 4000 K. Dans le cas de la méthode d’Ewald (un rayon de coupure infini), ce comportement commence à partir de 3330 K [135, 137, 157, 249].

Référence	$E_A(O)$	$E_A(Si)$	$D_0(Ox)$	$D_0(Si)$	$T_1 \rightarrow T_2$
Soules [224]	4.77	5.20	0.01	0.009	8000–20000
Kubicki [163]	5.20	4.77	0.45	0.18	6000–8000
Mikkelsen [180]	4.70	–	2.6	–	1473–1673
Brebec [33]	–	5.98	–	328	1383–1683
Hetherington [128]	5.29 – 5.37	–	–	–	1173–1673
Litton [169]	4.95	4.99	0.22 – 0.32	0.17 – 0.27	4800–7200
W. Kob [157]	5.18	4.66	–	–	2900–3400
Ce travail	4.72	5.36	–	–	2900–4000

TABLE 3.3 – Les énergies d’activation obtenues dans le cadre de cette étude [149] comparées aux énergies d’activations expérimentales [33, 180] et celles obtenues par d’autres modèles de simulation [128, 157, 169, 224].

3.3 Effets du rayon de coupure sur les propriétés de la silice

Pour évaluer les forces d’interactions à longue portée, nous avons utilisé la méthode *reaction field* [7] au lieu de la méthode d’Ewald [86]. Dans cette partie, nous étudions les effets de la variation du rayon de coupure sur les propriétés de la silice. Nous avons effectué, pour quelques températures, des simulations en utilisant différents rayons de coupure : 8.0 Å, 10.0 Å et 12.5 Å. Le temps de calcul augmente quand le rayon de coupure augmente de 8.0 Å à 12.5 Å.

3.3.1 Propriétés statiques de la silice

Pour les températures 3000 K et 3330 K, nous avons déterminé les fonctions de distributions radiales des paires $g_{\alpha\beta}(r)$, α et $\beta \in \{O, Si\}$ et les fonctions de distributions des angles $O-Si-O$ et $Si-O-Si$ en utilisant trois différentes valeurs de rayon de coupure : 8 Å, 10 Å et 12.5 Å. Nous avons trouvé que les différentes fonctions de distributions radiales et angulaires ne varient pas quand le rayon de coupure varie de 8 Å à 12.5 Å. Sur le tableau 3.1, nous constatons que les positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales, obtenues en utilisant un rayon de coupure de 10 Å, sont en très bon accord avec les résultats obtenus par la méthode d’Ewald [20, 124, 239, 243, 258], c’est à

dire quand le rayon de coupure tend vers l'infini. Une modification du rayon de coupure de 8 Å à l'infini, ne donne que de faibles modifications des fonctions de distributions radiales. Les différents potentiels, comparés dans le tableau 3.1, reproduisent d'une manière satisfaisante les positions expérimentales des premiers pics des fonctions de distributions radiales. La différence entre les positions expérimentales et les valeurs obtenues par la méthode *reaction field* est très faible.

Les distributions angulaires obtenues en utilisant la méthode *reaction field* (figure 3.3) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [62, 81, 194, 221, 254] et les résultats obtenus par d'autres simulations (cf. §3.1). La dépendance de la structure de la silice, qui peut être décrite par les fonctions de distributions radiales et les distributions angulaires, est très peu sensible à la variation du rayon de coupure.

3.3.2 Propriétés dynamiques de la silice

Contrairement aux propriétés statiques, qui sont peu sensibles à la variation de l'écrantage des interactions interatomiques (pour $R_c > 8$ Å), les propriétés dynamiques sont très sensibles au changement de l'écrantage. Sur le tableau 3.4, nous avons regroupés les coefficients de diffusion obtenus en utilisant trois rayons de coupure (8 Å, 10 Å et 12.5 Å). Ce tableau montre qu'une augmentation de rayon de coupure conduit à une augmentation des coefficients de diffusion. En d'autres termes, une diminution de rayon de coupure se traduit par un ralentissement de la dynamique. Un ajustement de la portée des interactions à longue distance peut conduire à des coefficients de diffusions qui sont très proches des coefficients expérimentaux. Les coefficients de diffusion sont dans le même ordre de grandeur quand le rayon de coupure passe de 10.0 Å à 12.5 Å. Il semble que la valeur $R_C = 10.0$ Å est tout à fait raisonnable pour reproduire les propriétés dynamiques de la silice. En effet les énergies d'activations déterminées à partir des coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium à basses températures, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Mikkelsen [180] et Brebec [33]. Le caractère arrhénien de la dépendance en température des coefficients de diffusion commence à partir de la température 4000 K tandis que dans le cas du potentiel original BKS, il commence à 3330 K (cf. §3.2). Une variation du rayon de coupure ne change pas le comportement arrhénien des coefficients de diffusion mais les énergies d'activation sont différentes. Le tableau 3.3 montre que les énergies d'activation obtenues par la méthode d'Ewald [157] sont infé-

rieures aux énergies d'activation que nous avons obtenu par la méthode *reaction field*. Ces énergies sont proches des énergies d'activation expérimentales [33, 180].

T (K)	R_c (Å)	$D_O(10^{-11}m^2/s)$	$D_{Si}(10^{-11}m^2/s)$
3000	8.0	0.36	0.11
	10.0	0.51	0.21
3310	8.0	2.56	1.27
	10.0	3.02	1.72
	12.5	3.17	1.64
	∞	7.40	4.40
3330	8.0	2.83	1.41
	10.0	3.33	1.93

TABLE 3.4 – Les coefficients de diffusion pour les atomes d'oxygène et de silicium obtenus avec différentes valeurs du rayon de coupure.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le modèle décrit dans le chapitre précédent pour étudier les propriétés statiques et dynamiques de la silice. Au début de ce chapitre, nous avons déterminé les propriétés statiques de la silice amorphe. Nous avons trouvé que les fonctions de distributions radiales et les fonctions de distributions angulaires sont en bon accord avec les fonctions de distributions obtenues par d'autres simulations utilisant la méthode d'Ewald pour tenir compte des interactions coulombiennes à longue distance, et avec les résultats expérimentaux. Cette concordance est visible dans le bon accord entre les positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales avec les résultats trouvés dans la littérature et les résultats expérimentaux. Nous avons trouvé aussi que le potentiel BKS donne une bonne distribution des angles $Si - O - Si$ et $O - Si - O$ avec un angle le plus probable très comparable à celui donné par l'expérience. Nous avons montré que ces angles ne changent pas beaucoup avec la température. Autrement dit, la structure de la silice est relativement peu sensible au changement de la température. Ces résultats, ajoutés à ceux obtenus par d'autres auteurs, viennent confirmer que le potentiel de BKS reproduit bien la structure de la silice. La méthode *reaction field* s'avère très

efficace dans ce cas.

Après l'étude des propriétés structurales, nous avons déterminé les propriétés dynamiques de la silice. Pour cela, nous avons étudié le déplacement quadratique moyen des atomes d'oxygène et de silicium dans un très large domaine de température. La dépendance temporelle du déplacement quadratique moyen fait ressortir trois régimes. Pour des temps très courts le déplacement quadratique moyen est proportionnel à t^2 , ce qui correspond au régime balistique des atomes. Pour des temps suffisamment longs, le déplacement quadratique moyen est proportionnel à t , ce qui constitue le régime diffusif des atomes. Pour des temps intermédiaires, le système est non markovien et hétérogène. Nous avons constaté l'apparition d'un plateau (dû à l'effet de cage) qui devient de plus en plus large à mesure que la température diminue.

En utilisant la partie linéaire du déplacement quadratique moyen où le régime diffusif des particules est atteint, nous avons déterminé les coefficients de diffusion des différentes espèces. Une représentation du logarithme des coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température, montre que les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius pour des températures très basses. Ce domaine commence à partir de 4000 K. Dans le cas de la méthode d'Ewald, la température à partir de laquelle les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius était de 3330 K. Les énergies d'activation obtenues pour les atomes d'oxygène et de silicium sont de l'ordre de 4.72 eV et 5.36 eV respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Mikkelsen et Brebec.

Pour compléter cette étude, nous avons regardé l'effet de la variation du rayon de coupure sur les propriétés de la silice. Nous avons trouvé que les propriétés structurales sont très peu sensibles au changement de rayon de coupure. Une modification du rayon de coupure de la valeur 8 Å à l'infini (méthode d'Ewald), ne donne que de faibles modifications des fonctions de distributions radiales. Les positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Autrement dit, un rayon de coupure 10 Å conduit à une même structure de la silice qu'un rayon de coupure infini. Tandis que les propriétés statiques sont très peu dépendantes du rayon de coupure, les propriétés dynamiques, en revanche, dépendent fortement du rayon de coupure. Nous avons trouvé qu'une augmentation du rayon de coupure donne des coefficients de diffusion plus grands que ceux obtenus par de petits rayons de coupure.

Les énergies d'activation obtenues en utilisant un rayon de coupure de 10 Å sont nettement supérieures aux énergies d'activation obtenues en utilisant la méthode d'Ewald, et sont très proches des résultats expérimentaux de Mikkelsen et Brebec. Dans les prochains chapitres, nous étudierons d'une manière plus approfondie le comportement hétérogène des atomes d'oxygène et de silicium.

Chapitre 4

Hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue

Introduction

Les liquides surfondus montrent des propriétés dynamiques remarquables pour des températures proches de la température de transition vitreuse. Les mesures de relaxation ¹ dans les liquides surfondus donnent des comportements qui ne peuvent pas être reproduits par de simples exponentielles. Ces observations ont été interprétées en terme d'hétérogénéités dynamiques [90, 129, 166, 183, 217]. Les mesures des coefficients de diffusion dans les liquides surfondus [64] ont montré un ralentissement des propriétés dynamiques à basses températures. Ces déviations ont été interprétées en termes d'hétérogénéités dynamiques. Néanmoins les expériences de diffusion de neutrons, qui sont faites pour une large gamme de longueurs d'onde, n'ont pas montré des fluctuations de la densité locale, qui peuvent être associées aux hétérogénéités dynamiques [167].

Les hétérogénéités dynamiques ont été observées par simulation sur des systèmes modèles [74] et dans les liquides surfondus fragiles. Elles ont été avancées pour expliquer le caractère non arrhénien des liquides surfondus fragiles [82, 85]. Les expériences de neutrons sur des polymères amorphes ont montré que les hétérogénéités dynamiques augmentent pour des polymères qui se rapprochent des liquides surfondus forts [144]. La silice possède une structure très différente des systèmes étudiés précédemment [82, 158, 263]. En se référant à l'idée que le caractère non arrhénien des liquides fragiles est entièrement lié aux

1. RMN, Diffusion de la lumière.

hétérogénéités dynamiques, ces dernières ne devraient pas apparaître dans la silice, qui est un liquide fort. Si ces hétérogénéités dynamiques apparaissent aussi dans la silice, alors elles doivent être différentes de celles rencontrées dans les liquides fragiles ou les systèmes modèles. Si les hétérogénéités dynamiques observées par simulation existent aussi dans les liquides forts, comme dans les liquides fragiles alors il est possible qu'elles constituent un caractère universel des liquides surfondus. Si la dynamique d'un milieu surfondu est liée à ces hétérogénéités dynamiques, alors il serait intéressant d'étudier leur existence dans un liquide surfondu fort comme la silice [9, 10].

En utilisant des simulations par dynamique moléculaire, basées sur le modèle décrit dans le chapitre 2 (cf. §2.6), nous allons montrer la présence des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue. Pour cela nous comparons les fonctions de distributions radiales des atomes d'oxygène et de silicium les plus mobiles avec les fonctions de distributions radiales de tous les atomes. L'apparition des hétérogénéités dynamiques est plus particulièrement étudiée dans la perspective de l'existence d'une relation entre les propriétés dynamiques de la silice et l'intensité de son comportement hétérogène.

Ce chapitre sera organisé de la manière suivante : au début nous allons aborder la question des hétérogénéités dynamiques et le pourquoi de leur étude. Nous parlerons aussi des hétérogénéités dynamiques trouvées dans les liquides surfondus fragiles et les systèmes modèles. Nous parlerons de quelques approches théoriques et expérimentales développées pour l'étude des hétérogénéités dynamiques et leur mise en évidence par des méthodes de simulation. Par la suite nous allons montrer leur présence dans la silice surfondue en comparant les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles et les fonctions de distributions radiales normales. Nous étudierons aussi le comportement des paramètres non gaussien pour différentes températures et nous discuterons des temps caractéristiques des hétérogénéités dynamiques.

4.1 Définition des hétérogénéités dynamiques

La relaxation des liquides surfondus vers un état d'équilibre implique des mouvements des atomes voisins. Ces derniers se trouvent généralement ralentis par d'autres atomes voisins et restent emprisonnés dans les cages formées par ces derniers. Ces réarrangements obligent les atomes à coopérer dans leurs mouvements. Ces mouvements ont pour

conséquence l'apparition des régions où les atomes sont plus mobiles ou plus lents. Ces agrégations sont appelées hétérogénéités dynamiques. La détection des hétérogénéités dynamiques est basée sur la possibilité de distinguer les particules les plus mobiles et les moins mobiles par rapport aux autres particules. Sur la figure 4.1, nous avons représenté une distribution aléatoire des particules où nous supposons qu'on peut distinguer les particules les plus mobiles (en cercles pleins) et les particules les moins mobiles (en cercles vides) par rapport aux autres particules. Les particules montrées sur la figure 4.1 (a) ne représentent aucune hétérogénéité dans l'espace par contre dans la figure 4.1 (b), les particules mobiles et les moins mobiles forment une région qui s'étend sur une longueur bien définie. Ces agrégations évoluent en fonction du temps, ce qui exprime leur caractère dynamique.

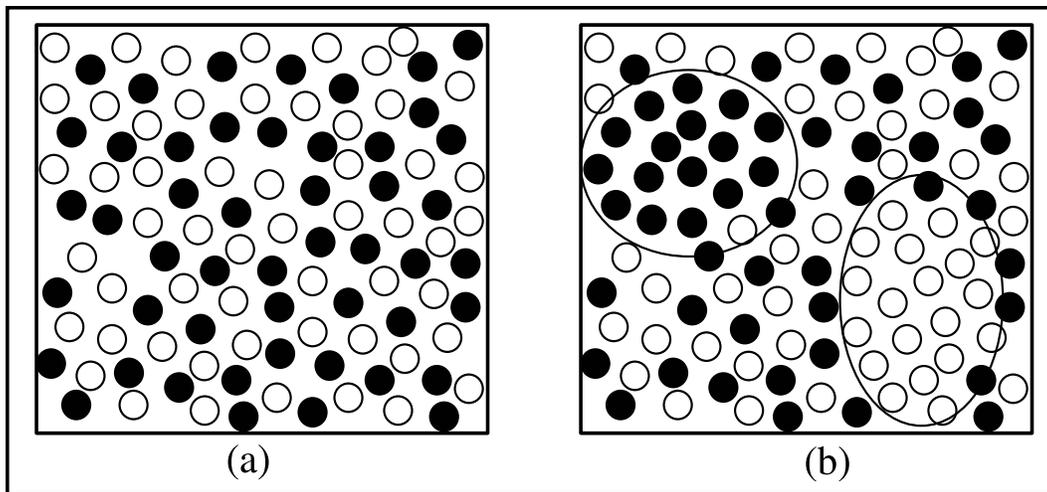


FIGURE 4.1 – Représentation schématique à deux dimensions d'une distribution aléatoire de particules où nous supposons qu'on peut distinguer les particules les plus mobiles (représentées en cercles pleins) et les particules les moins mobiles (représentées par des cercles vides) : les particules montrées sur la figure (a) ne représentent aucune hétérogénéité dans l'espace par contre dans la figure (b), les particules mobiles et les moins mobiles présentent une agrégation des atomes mobiles d'une part et une agrégation des atomes lents d'autre part.

Dans le but d'expliquer certaines propriétés des liquides surfondus, comme la relaxation lente de la dynamique, la fragilité de ces liquides, il est plus simple d'admettre l'existence d'une longueur de corrélation qui augmente lorsque la température diminue.

Ce type de longueurs de corrélation a été supposé par de nombreuses théories, comme la théorie d'Adam et Gibbs [1], pour expliquer la relaxation lente de la dynamique quand la température diminue. Jusqu'à présent, aucun accroissement significatif d'une corrélation statique n'a été observé de manière universelle. Nous avons montré dans le chapitre 3 (cf. §3.1) que les propriétés statiques de la silice sont très peu sensibles au changement de température [149]. Par contre les propriétés dynamiques dépendent fortement de la température (cf. §3.2). Les effets de ralentissement des temps de relaxation sont dynamiques, il est alors tout à fait naturel de poser la question ou de rechercher l'existence d'une longueur de corrélation dynamique qui augmente quand la température diminue.

4.2 Question des hétérogénéités dynamiques

Les hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus, c'est à dire la coexistence des régions où les atomes sont plus mobiles et des régions où des atomes sont plus lents, ont été observées dans nombreuses études par simulation de dynamique moléculaire dans les matériaux amorphes et des systèmes modèles [19, 25, 74, 82, 151, 158, 195, 210, 220, 253, 263]. Un accroissement des longueurs de corrélations, associé à ces hétérogénéités dynamiques a été avancé pour expliquer le caractère non arrhénien des liquides surfondus fragiles. Ces hétérogénéités dynamiques semblent être une propriété universelle des liquides surfondus. En augmentant la température, le système devient markovien et les hétérogénéités dynamiques disparaissent.

Des hétérogénéités dynamiques ou structurales sont proposées pour expliquer le caractère non exponentiel de la relaxation près de la transition vitreuse [219, 220] : les hétérogénéités dynamiques recouvrent l'étalement des temps entre les processus aux temps courts, correspondant aux mouvements de la particule dans la cage formée par ses particules voisines, et les processus aux temps longs, de nature coopérative. Les hétérogénéités spatiales caractérisent l'existence de différents domaines donnant lieu chacun à un temps de relaxation. L'échelle spatiale de ces hétérogénéités est de 1 à 5 nm d'après l'expérience ou les modèles thermodynamiques [219, 220].

Cette étude des hétérogénéités dynamiques dans la silice est menée dans le but d'essayer de répondre à certaines questions ou du moins apporter des éléments de réponses sur des questions, qui restent encore sans explication précise, telles que : si la croissance

des longueurs de corrélations dynamiques observée dans les hétérogénéités dynamiques est la cause du caractère non arrhénien des liquides fragiles, ces hétérogénéités dynamiques sont-elles présentes dans les liquides surfondus forts comme la silice ? Si c'est le cas, alors comment évoluent-elles en fonction du temps et de la température ? Quels sont leurs temps caractéristiques ? Serait-il alors possible d'accepter l'universalité des hétérogénéités dynamiques dans les milieux surfondus ?

4.3 Observation des hétérogénéités dynamiques

Des développements récents des techniques expérimentales [82, 220, 148, 255, 256, 55, 211, 210, 181, 50] et des simulations numériques [185, 138, 158, 76, 74, 130, 262, 226, 190, 248, 41, 42] commencent à donner d'intéressants résultats sur le comportement dynamique des liquides surfondus et des systèmes vitreux. Ainsi des hétérogénéités dynamiques, qui déterminent la dynamique du système, ont été déjà trouvées dans les matériaux surfondus non arrhéniens ou fragiles, dans les polymères amorphes. En résumé, il n'existe toujours pas une description théorique plus complète pour expliquer les hétérogénéités dynamiques dans les différents systèmes. Pour cela des études théoriques, expérimentales et des simulations s'avèrent nécessaires (cf. §4.4). Des études antérieures par dynamique moléculaire ont montré l'évidence des hétérogénéités dynamiques [25, 74, 151, 158, 195, 220, 253, 263]. Ces hétérogénéités sont illustrées par la persistance des propriétés dynamiques des liquides surfondus pour les différentes échelles de temps [235]. L'une des premières expériences utilisées pour détecter les hétérogénéités dynamiques a été réalisée par Schmidt-Rohr et al. [217]. En utilisant des expériences de RMN, ces auteurs ont réussi à mettre en évidence l'existence des particules lentes dans un polymère amorphe. Ils ont pu caractériser les domaines où se trouvent ces particules lentes. En continuant la sélection de ces domaines, ils ont constaté que la différence entre les mobilités des ces particules et les autres particules du système devient de plus en plus négligeable. Ceci montre le caractère dynamique de ces hétérogénéités. Ce temps peut être considéré comme étant un temps de rééquilibration du système, un temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre.

Après les travaux de Schmidt-Rohr et al. [217], plusieurs expériences par RMN sont réalisées pour mettre en évidence les échelles de temps sur lesquelles se forment les hétérogénéités dynamiques [26, 45, 129, 166, 237, 238]. Plusieurs autres expériences, utilisant d'autres méthodes, ont montré que les longueurs de corrélation sont de l'ordre de quelques

nanomètres [77, 204, 207] quand on se rapproche de la température de transition vitreuse T_g . Malgré le fait que les échelles de temps et de températures entre les simulations et les expériences ne sont pas équivalentes, de telles simulations nous fournissent l'accès direct aux corrélations spatiales des particules les plus mobiles et les plus lentes.

4.4 Approches théoriques et expérimentales

Un bilan des différentes approches théoriques et expérimentales a été dressé dans la référence [219, 220]. Nous allons résumer certaines approches afin de pouvoir comprendre la notion des hétérogénéités dans la silice surfondue. Bien entendu, nous n'essayons pas d'établir un constat de toutes les approches développées pour expliquer les hétérogénéités dynamiques.

4.4.1 Approches théoriques

De nombreux modèles théoriques ont essayé de donner une explication rationnelle des hétérogénéités dynamiques. Parmi ces modèles, nous trouvons ceux basés sur des variations thermodynamiques, d'autres sur des variations structurales, modèles de corrélations dynamiques des domaines, modèles d'Ising, modèles de fractales dynamiques et enfin des modèles basés sur un paysage d'énergie.

Des variations thermodynamiques pour des températures $T \geq T_g$ ont été considérées à l'origine de l'étrange comportement des liquides surfondus. Bueche [39] a développé un modèle théorique, qui repose sur les variations thermiques dans les liquides surfondus. Il considère les variations du volume des petites régions d'espace et suppose qu'une probabilité de saut liée aux propriétés de transport (diffusion et viscosité) est proportionnelle à la probabilité que le volume de ces petites régions soit plus important qu'une valeur minimale. Un traitement des variations d'énergie conduit à une relation des coefficients de transport dépendant de la température. Il a suggéré que ces expressions impliquent un mouvement coopératif dans des régions qui contiennent $\simeq 100$ segments de polymères [39]. Les grandes énergies d'activation, dues aux mouvements coopératifs, sont observées dans une autre théorie sur la viscosité des liquides, développée auparavant par Eyring [87]. Cette idée [87] a eu une grande influence sur les travaux de Barrer et Jenckel sur les réarrangements coopératifs des particules [16, 140] dans la théorie d'Adam et Gibbs [1]. La théorie de Cohen et al. [52] peut aussi expliquer la même dépendance en température

des coefficients de transport même si aucune coopérativité n'est considérée directement dans ce modèle.

Récemment, Garrahan et al. [100, 101] ont développé un modèle microscopique des liquides surfondus. Ce modèle est basé sur les principes suivants : (i) la mobilité des particules et la dynamique du système sont spatialement hétérogènes pour des temps intermédiaires entre les temps correspondants aux mouvements balistiques et les temps pour lesquels les particules sont diffusives ; (ii) les particules les plus mobiles contribuent à la mobilité des particules qui se trouvent à leur voisinage ; (iii) la mobilité des particules est plus persistante dans les systèmes fragiles que dans les systèmes forts [13]. L'existence d'une distribution spatiale des hétérogénéités dynamiques dans les liquides fragiles a été montrée dans plusieurs expériences [82, 220, 237]. Il a été aussi observé qu'un groupe d'atomes mobiles se déplacent en formant des chaînes [2, 74, 75, 104].

4.4.2 Approches expérimentales

Les hétérogénéités dynamiques ont été mises en évidence dans plusieurs expériences [45, 44, 80, 88, 208]. Ces observations sont possibles parce que nous pouvons distinguer les régions formées par les particules mobiles et les régions formées par des particules lentes. La première sélection de ces régions a été réalisée par des expériences de RMN. Plusieurs autres techniques récentes ont été mises au point pour l'étude des hétérogénéités dynamiques telle que : les méthodes diélectriques et les méthodes optiques.

4.4.3 Approches par simulations

Les simulations ont joué un grand rôle dans l'étude des hétérogénéités dynamiques [219, 220, 246]. En se rapprochant de la température de transition vitreuse, la simulation des hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus est limitée par le fait que les temps caractéristiques de ces hétérogénéités sont plus grands (d'environ 10 ordres de grandeur) que les temps accessibles par dynamique moléculaire et par le fait que la taille des hétérogénéités dynamiques est du même ordre de grandeur que la taille de la boîte de simulation généralement utilisée. Néanmoins, les simulations par dynamique moléculaire restent un outil puissant pour l'étude de ces hétérogénéités dynamiques et leurs caractéristiques.

Des simulations par dynamique moléculaire ont été menées sur des liquides surfondus, où le potentiel d'interaction entre les molécules est le potentiel de Lennard-Jones, dans le but de déterminer l'existence et la nature des hétérogénéités dynamiques [158]. Kob et al. [158] ont étudié un système de 8000 particules. Les concentrations des atomes A et B (80 % de A et 20 % de B) ont été choisies de façon à éviter la cristallisation et la séparation des phases. Des simulations antérieures sur ce système [160] ont montré que ce modèle possède les propriétés d'un liquide surfondu fragile [13] et les fluctuations de la densité trouvées dans ce système sont en bon accord avec les prédictions de la théorie de couplage des modes (MCT) [115, 117, 161]. Plusieurs simulations sur ce système ont montré l'existence des hétérogénéités dynamiques [76, 126, 158, 196].

4.5 Hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue

Dans cette partie, nous montrerons l'existence des hétérogénéités dynamiques dans la silice en comparant les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles avec celles des atomes de mobilité moyenne. Si ces fonctions de distributions radiales sont différentes alors cela pourrait signifier que les atomes les plus mobiles forment des agrégats et que les hétérogénéités dynamiques apparaissent. Nous étudierons le comportement du paramètre non gaussien à différentes températures.

4.5.1 Paramètre non gaussien

Dans un système markovien, la fonction de corrélation de van Hove, $G_s(r, t)$, de progression de l'atome par rapport à une loi gaussienne (approximation markovienne), possède une forme gaussienne. En se basant sur ce principe, des écarts à la forme gaussienne ont été trouvés dans plusieurs liquides surfondus et ils sont peut être liés aux hétérogénéités dynamiques. Ce paramètre sera utilisé pour montrer l'existence des hétérogénéités dynamiques dans la silice [150]. Le domaine de temps non diffusif est non markovien et hétérogène. Les écarts à la forme gaussienne peuvent être caractérisés par un paramètre appelé paramètre non gaussien α_2 [201] qui est donné par la relation suivante :

$$\alpha_2 = \frac{3}{5} \frac{\langle r(t)^4 \rangle}{\langle r(t)^2 \rangle^2} - 1. \quad (4.1)$$

Ce paramètre, qui est égal à zéro pour des temps courts, atteint son maximum au temps t^* quand le système est hétérogène, puis redevient nul pour des temps longs quand le système redevient homogène.

Expérimentalement, le paramètre non gaussien α_2 peut être déterminé à partir de la dépendance des facteurs de Debye-Waller [272] en fonction du vecteur d'onde. Dans les études de simulation, ce paramètre peut être calculé à partir des configurations qui contiennent les positions des atomes. La figure 4.2 représente la dépendance en fonction du temps des paramètres non gaussien associés aux atomes d'oxygène et de silicium à une température de 2900 K. Pour des temps très courts, de l'ordre de la picoseconde, le paramètre non gaussien est égal à zéro. Ce paramètre atteint son maximum à un temps t^* puis redevient nul pour des temps très longs. A 2900 K (figure 4.2), le paramètre non gaussien pour les atomes d'oxygène et de silicium atteignent leur maximum respectifs ($\alpha_{2max}(O) = 2.96$) et ($\alpha_{2max}(Si) = 1.77$) à des temps de l'ordre de 390 ps pour l'oxygène et 690 ps pour le silicium. Ces positions sont montrées par les deux droites verticales. Nous appellerons ces temps t_O^* et t_{Si}^* pour l'oxygène et le silicium respectivement. Pour chaque température étudiée, les temps pour lesquels les paramètres non gaussien atteignent leur maximum, sont différents pour les atomes d'oxygène et de silicium (comme le montre la figure 4.2). Le temps associé à l'oxygène est inférieur à celui associé au silicium. Le maximum du paramètre non gaussien des atomes d'oxygène est plus grand que celui associé aux atomes de silicium pour une même température (comme montré sur le tableau 4.1).

Températures	t_O^*	t_{Si}^*
3000	240	420
3100	140	200
3250	50	75
3500	24	30
4000	4	4

TABLE 4.1 – Les temps t^* (en picosecondes) pour lesquels les paramètres non gaussien sont maximum pour les atomes d'oxygène et les atomes de silicium.

La figure 4.3 (a et b) représente la dépendance en fonction du temps des paramètres non gaussien des atomes d'oxygène (a) et de silicium (b) pour différentes températures.

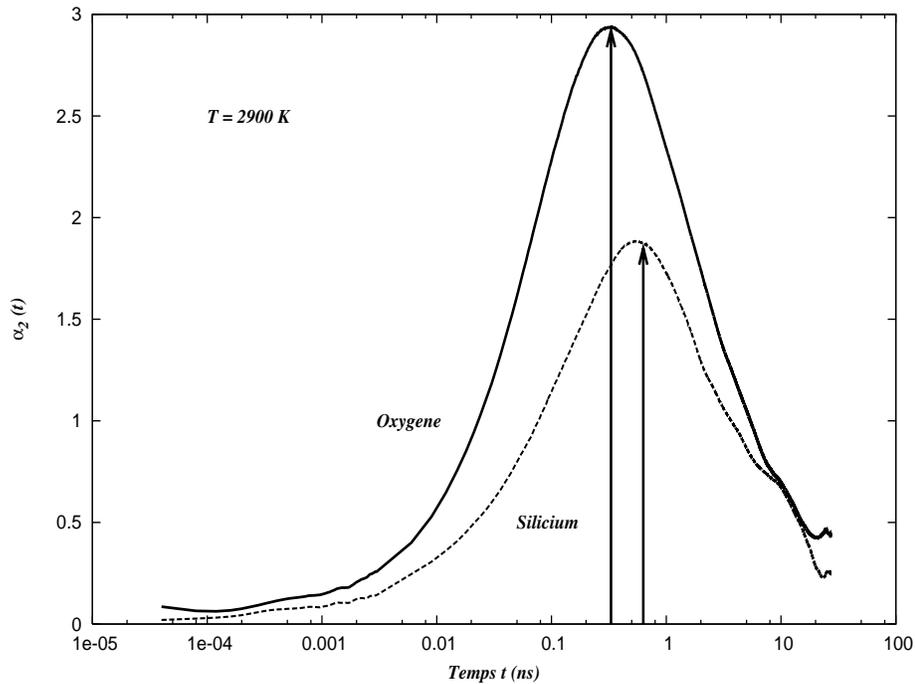


FIGURE 4.2 – La dépendance en fonction du temps des paramètres non gaussiens des atomes d’oxygène et de silicium à une température de 2900 K : les droites verticales montrent les positions des temps caractéristiques t_O^* et t_{Si}^* .

A hautes températures, le paramètre non gaussien atteint son maximum au bout de quelques picosecondes (24 ps à 3500 K). En diminuant encore la température, ces temps augmentent pour atteindre quelques centaines de picosecondes (240 ps à 3000 K et 690 ps à 2900 K). Pour chaque température, le système est homogène au début de la simulation (le paramètre non gaussien est nul pour des temps très faibles), puis le système devient hétérogène pour des temps intermédiaires, ce qui correspond à la partie où le paramètre non gaussien atteint son maximum. Pour des temps très longs, le paramètre non gaussien est à nouveau nul et le système redevient homogène. Nous constatons sur la figure 4.3 (a), l’apparition d’un petit pic pour des temps très courts.

En résumé, nous observons deux structures dans la variation du paramètre non gaussien en fonction du temps. La première aux temps longs, habituellement observée dans les milieux surfondus, est en général associée aux hétérogénéités dynamiques [75, 150]. La seconde correspond aux temps courts. Ce pic a été observé dans certains polymères. Ce pic semble n’apparaître que dans les polymères ou les structures en réseau, ce qui est le

cas de la silice. Celui ci n'apparaît que pour l'atome le plus léger qui est l'oxygène.

4.5.2 Distribution des atomes les plus mobiles et les moins mobiles

Les atomes les plus mobiles sont sélectionnés en considérant la dépendance temporelle des déplacements quadratiques moyens (cf. §3.2)². Nous utilisons le temps t^* qui correspond au temps pour lequel le paramètre non gaussien atteint son maximum. Nous avons déjà vu (cf. §4.5.1) que les temps t^* pour lesquels les paramètres non gaussien atteignent leur maxima augmentent quand la température diminue. Pour une température définie, le temps associé au silicium est supérieur à celui associé aux atomes d'oxygène. Les différents temps t^* associés aux atomes d'oxygène et aux atomes de silicium sont regroupés dans le tableau 4.1. Nous considérerons comme atomes d'oxygène les plus mobiles, une fraction des atomes d'oxygène qui ont le plus grand déplacement quadratique moyen sur un temps $t = t_{ox}^*$ et de même pour les atomes de silicium sur un temps $t = t_{si}^*$ (cf. §5.3.1). La figure 4.4 (a et b) représente les distributions des atomes d'oxygène les plus mobiles et les moins mobiles en fonction de la fraction des atomes les plus mobiles et les atomes les moins mobiles à une température de 3250 K. Cette figure montre que plus la mobilité des atomes est élevée plus l'agrégation des atomes est forte.

Nous constatons que les atomes les plus mobiles et les moins mobiles sont plus corrélés que les atomes de mobilité moyenne : en effet la probabilité de trouver un atome plus mobile ou moins mobile à une distance égale à la distance minimale entre un atome et son premier voisin, qui est donnée par la position du premier pic dans la fonction de distribution radiale, est plus importante que la probabilité de trouver un atome de mobilité moyenne. Cette augmentation ne peut être expliquée que par l'agrégation des atomes les plus mobiles ou les moins mobiles, ou en d'autres termes que par la présence des hétérogénéités dynamiques. Sur la figure 4.4 (a et b), nous avons représenté les distributions des atomes les plus mobiles et les moins mobiles en considérant des fractions variant de 4 à 16 %. Nous constatons que le pic de la fonction de distribution radiale est d'autant plus important que la fraction des atomes est très faible. Augmenter cette fraction est équivalent à prendre une mobilité moyenne des atomes ou à considérer tous les atomes et par conséquent nous retrouverons la distribution radiale moyenne.

2. Nous expliquerons plus les détails pour le choix des atomes les plus mobiles dans le chapitre suivant (cf. §5.3)

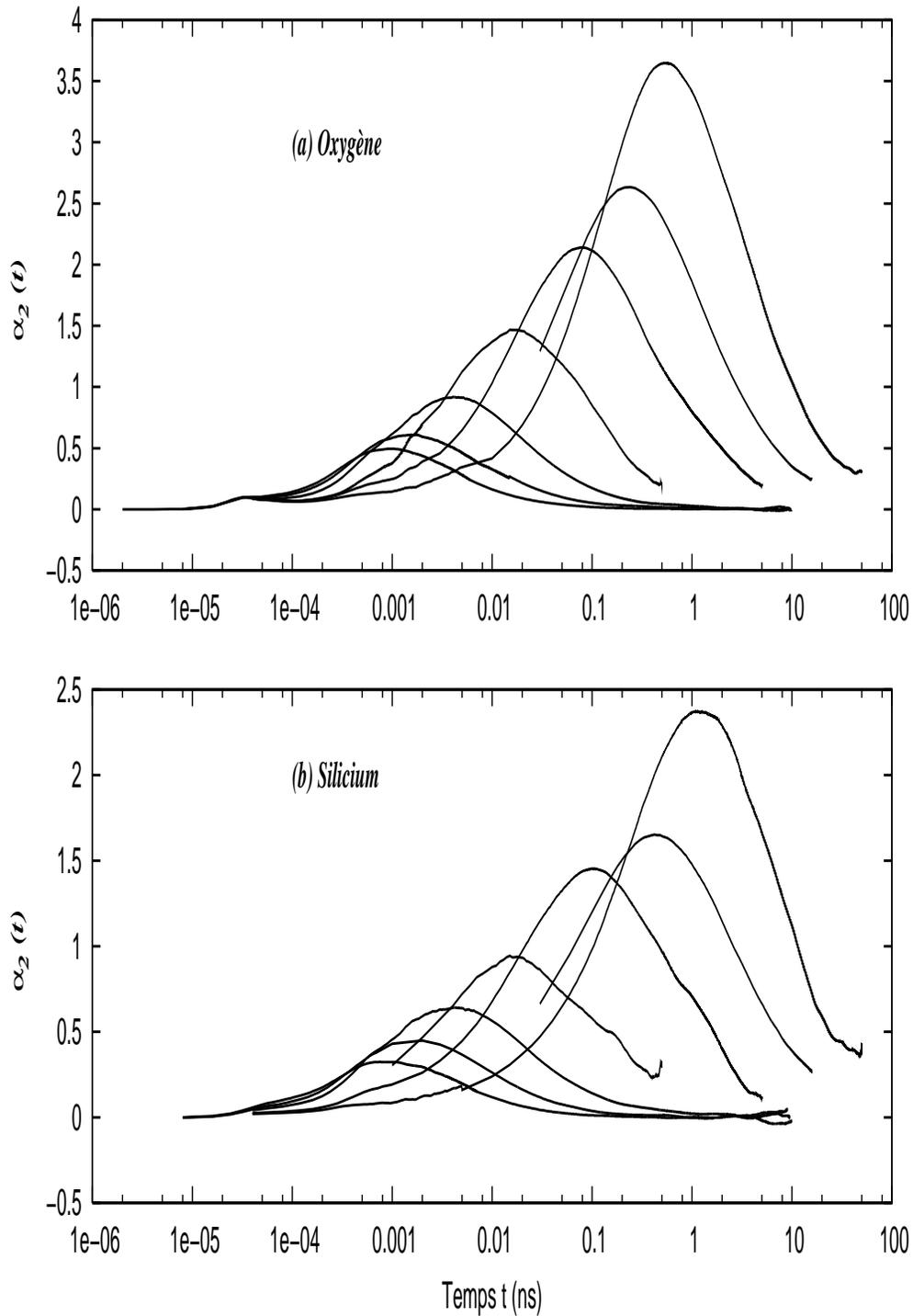


FIGURE 4.3 – La variation temporelle des paramètres non gaussiens des atomes d’oxygène et de silicium pour différentes températures : du haut en bas, les températures sont : 2900, 3000, 3250, 3500, 4000, 4400 et 4800 K.

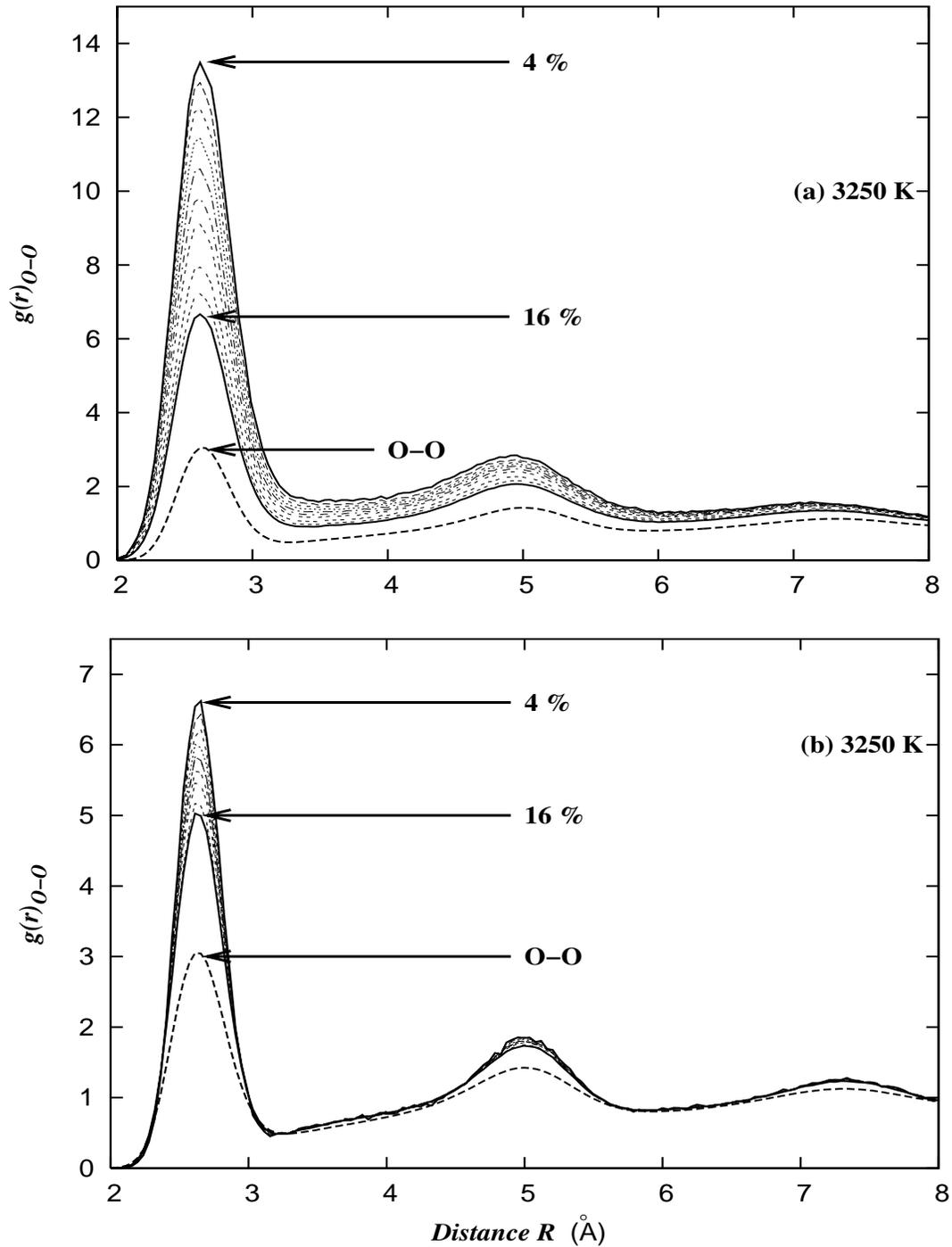


FIGURE 4.4 – Fonctions de distribution radiale entre les atomes d’oxygène les plus mobiles (a) et les moins mobiles (b) pour différentes proportions des atomes les plus mobiles et les moins mobiles à la température 3250 K : la fraction des atomes les plus mobiles et les moins mobiles varie de 4 % à 16 %.

4.5.3 Présence des hétérogénéités dynamiques dans la silice

Pour montrer la présence des hétérogénéités dynamiques dans la silice, nous avons utilisé les fonctions de distributions radiales des atomes d'oxygène et de silicium les plus mobiles et nous les avons comparées aux fonctions de distributions radiales de tous les atomes.

La figure 4.4 montre les fonctions de distributions radiales $g_{O-O}(r, t_0)$ pour des fractions variant de 4 % à 16 % des atomes d'oxygène les plus mobiles comparées à la fonction de distribution radiale de tous les atomes d'oxygène à une température de 3250 K. Nous observons sur la figure 4.4 que les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles, et pour toutes les fractions considérées, sont différentes des fonctions de distributions radiales de tous les atomes. Le premier pic correspond à la probabilité de trouver un autre atome d'oxygène à la distance du premier voisin. Ce pic est plus important pour les atomes les plus mobiles. Les atomes les plus mobiles sont plus corrélés que les atomes de mobilité moyenne. En d'autres termes les atomes les plus mobiles sont beaucoup plus corrélés que les autres particules. La probabilité de trouver un atome mobile au voisinage d'un autre atome mobile est plus importante que la probabilité de trouver un atome de mobilité moyenne au voisinage d'un autre atome de mobilité moyenne. Le même comportement est observé pour les atomes d'oxygène les moins mobiles. Ce résultat montre la présence des agrégats formés par les atomes d'oxygène les plus mobiles ou les moins mobiles. Donc des hétérogénéités dynamiques apparaissent. Nous trouvons cette corrélation à des distances très longues de l'ordre de $\simeq 1 \text{ nm}$. Cette distance correspond au quatrième voisin. Dans le domaine de température étudié (entre 5000 et 2800 K), cette distance augmente quand la température diminue. Les hétérogénéités dynamiques sont de plus en plus importantes quand la température baisse.

A haute température le système redevient homogène. Nous n'avons pas observé d'hétérogénéités dynamiques à haute température comme le montre la figure 4.5. En effet les deux courbes se recouvrent. A hautes températures, les mobilités des atomes ne sont pas très différentes, donc nous ne pouvons pas distinguer les particules mobiles et les particules lentes par rapport aux particules de mobilité moyenne. A hautes températures, les hétérogénéités dynamiques disparaissent. En conclusion, les hétérogénéités dynamiques apparaissent au cours de la procédure de refroidissement ou de la trempe. Elles deviennent de plus en plus importantes quand la température est plus basse.

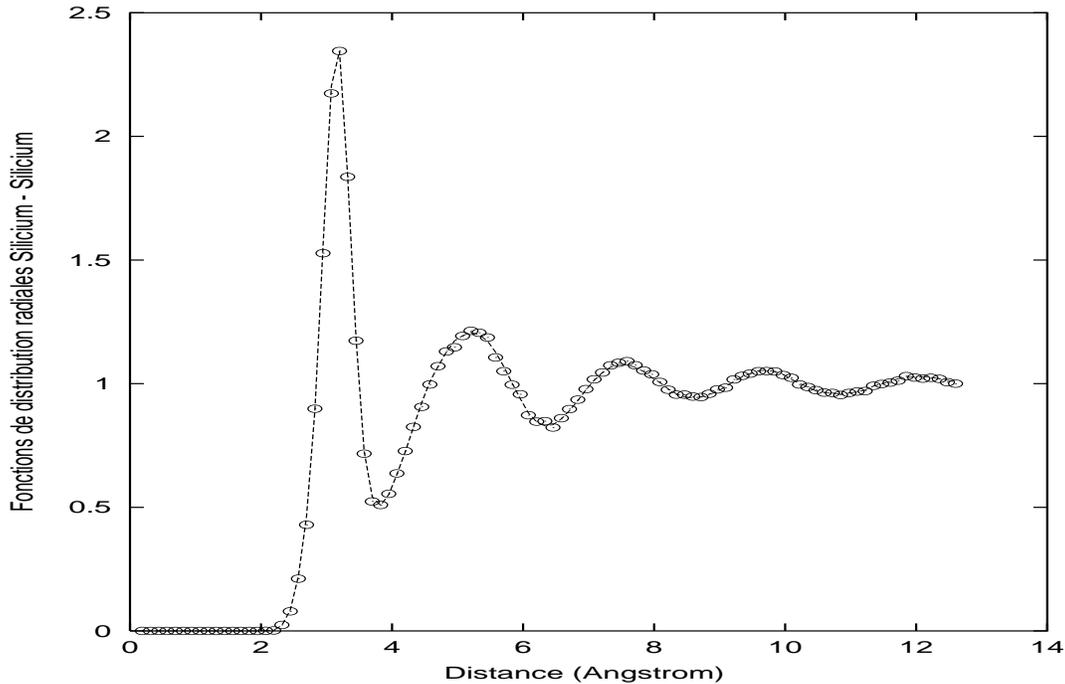


FIGURE 4.5 – Les fonctions de distributions radiales $g_{Si-Si}(r, t_0)$ des 10 % des atomes de silicium les plus mobiles (en cercles) comparées à la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne (trait plein) à la température 5000 K.

Conclusion

Les hétérogénéités dynamiques ont été trouvées expérimentalement et par simulation dans des systèmes fragiles et dans les systèmes modèles. Ces hétérogénéités ont été avancées pour expliquer le caractère non arrhézien des liquides fragiles. Dans ce chapitre nous avons montré l'existence des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue, qui est un système fort. En utilisant la dépendance temporelle du déplacement quadratique moyen, nous avons sélectionné les particules de différentes mobilités. Les atomes d'oxygène et de silicium montrent des similarités du point de vue des hétérogénéités dynamiques mais ces dernières évoluent différemment en fonction du temps. Les temps caractéristiques associés à l'oxygène sont inférieurs à ceux correspondant au silicium. Ces temps augmentent quand la température diminue. Ils sont de l'ordre de 30 ps à 3500 K et de l'ordre de 600 ps à 2900 K. La taille des hétérogénéités dynamiques augmente quand la température diminue. Cette taille est de l'ordre de 1 nm (ce qui correspond au quatrième voisin) à 3500 K. Dans le domaine de température étudié, les hétérogénéités dynamiques apparaissent durant la première nanoseconde.

Dans un processus markovien, la fonction de van Hove possède une forme gaussienne. Des écarts par rapport à la forme gaussienne ont été trouvés dans divers systèmes. Ces écarts semblent être liés à la présence des hétérogénéités dynamiques. Dans notre cas, ce paramètre est égal à zéro pour des temps très courts et augmente jusqu'à atteindre son maximum pour un temps t^* qui caractérise les hétérogénéités dynamiques, puis décroît. Le paramètre non gaussien est nul pour des temps très longs lorsque le système redevient markovien. Dans le cas de la silice, nous avons observé deux structures dans la variation temporelle du paramètre non gaussien. La première structure au temps longs, qui est associée aux hétérogénéités dynamiques. La seconde structure au temps courts correspond à la présence d'un petit pic. Ce pic a été observé à des temps courts dans les paramètres non gaussiens des atomes d'oxygène. Un pic similaire a été déjà observé dans des polymères. Ce pic semble n'apparaître que dans les polymères et les structures en réseau. Celui-ci n'apparaît que pour l'atome le plus léger, qui est l'oxygène dans notre cas. La structure associée aux hétérogénéités dynamiques est maximale en des temps différents pour les atomes d'oxygène et les atomes de silicium. Les résultats obtenus par le comportement du paramètre non gaussien confirment, ainsi, les résultats obtenus en analysant les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles.

Il apparaît donc que les hétérogénéités dynamiques apparaissent dans les liquides surfondus forts comme dans les liquides surfondus fragiles. Il existe des similarités entre les hétérogénéités des différents systèmes mais leur évolution est différente d'un système à un autre. Il semble donc que les hétérogénéités dynamiques constituent un caractère universel des liquides surfondus. De ce fait, le caractère non arrhénien des liquides fragiles n'est pas du uniquement à la présence des hétérogénéités dynamiques.

Nous venons de voir que des hétérogénéités dynamiques existent dans la silice et qu'elles évoluent en fonction du temps et qui sont plus importantes à très basse température. Dans le cas des liquides fragiles, les hétérogénéités dynamiques conduisent à des mouvements coopératifs et des mouvements en chaînes. Dans le prochain chapitre, nous allons vérifier la similarité des mouvements dans ces deux types de liquides, c'est à dire la présence de mouvements coopératifs sous forme de chaînes d'atomes dans la silice.

Chapitre 5

Mouvements en chaînes dans la silice surfondue

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons la présence des mouvements en chaînes dans la silice surfondue. Nous avons déjà montré l'existence des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue [150]. Dans ce qui suit, nous étudierons d'une manière plus approfondie le comportement des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue et nous étudierons leur vieillissement. Nous avons observé l'apparition à basses températures de mouvements en chaînes pour les hétérogénéités dynamiques [232]. Nous avons observé que les hétérogénéités dynamiques et les mouvements en chaînes des atomes montrent des similarités avec les résultats obtenus dans un système fragile [76]. Nous constatons que les atomes d'oxygène et de silicium se déplacent en formant des chaînes atomiques mais avec des temps caractéristiques différents. Ces derniers correspondent aux maximums des hétérogénéités dynamiques. Nous avons constaté que les valeurs moyennes de longueurs de chaînes sont dans le même ordre de grandeur que celles trouvées dans les systèmes fragiles [76]. Nous étudions le vieillissement de ces chaînes d'hétérogénéités dynamiques. Nous observons aussi différents types d'agrégation des atomes. En étudiant le vieillissement de ces différents agrégats, nous trouvons un vieillissement différent dans les divers agrégats.

Ce chapitre sera organisé de la manière suivante : dans un premier temps nous rappellerons les principaux résultats obtenus dans des systèmes fragiles et des systèmes modèles. Par la suite, nous montrerons la présence des mouvements en chaînes dans la silice sur-

fondue à basses températures [232]. Dans le but de comparer nos résultats à ceux obtenus par Donati et al. [76], nous avons utilisé les mêmes fonctions de corrélation. Nous étudierons l'évolution des valeurs moyennes des longueurs de chaînes en fonction du temps pour différentes températures et nous montrons que cette quantité n'est pas constante, mais évolue avec la température. A la fin de ce chapitre, nous étudierons la relation entre les mouvements coopératifs et les mouvements en chaînes.

L'observation des mouvements en chaînes dans les systèmes fragiles et les systèmes modèles nous conduit à poser d'autres questions : existent-ils des mouvements en chaînes dans les liquides surfondus forts (comme la silice) ? Si c'est le cas, comment se comportent-ils en fonction du temps et de la température ? Quelles sont les grandeurs caractéristiques de ces mouvements en chaînes et quelle est leur relation avec les mouvements coopératifs ?

5.1 Hétérogénéités et mouvements en chaînes

La complexité de l'étude des propriétés dynamiques des liquides surfondus au voisinage de la température de transition vitreuse a reçu un intérêt particulier par la communauté scientifique. Différents travaux ont été réalisés dans ce sens [14, 27, 43, 83, 139, 158, 228]. Il a été montré dans différentes simulations [2, 19, 73, 74, 76, 104, 109, 112, 158, 193, 197, 200, 262] et expériences [47, 148, 174, 212, 214, 217, 237, 255, 264] que le comportement exponentiel de la relaxation et le comportement des coefficients de diffusion sont en grande partie des conséquences de l'émergence des hétérogénéités dynamiques [82, 220]. Certaines régions dans les liquides surfondus contiennent des particules qui ont une mobilité plus grande ou plus petite que la mobilité moyenne de toutes les autres particules [110, 204, 237]. Ces particules ont tendance à se regrouper et à former des agrégats dont la taille augmente quand la température diminue. Ceci a été montré dans plusieurs simulations [74, 104, 109] et dans plusieurs études expérimentales [255]. Une étude détaillée de ces agrégats montre que les petits amas de particules bougent ensemble avec un mouvement corrélé où les particules remplacent les autres en formant des chaînes atomiques, ou en d'autres termes ils montrent un mouvement en chaînes¹ [76]. Il a été avancé que ces éléments de mouvements en chaînes conduisent à un mouvement coopératif [110].

L'existence de ces corrélations dynamiques et la dépendance en température des va-

1. *String-like Motion*

leurs moyennes des chaînes ont été étudiés dans des systèmes en utilisant le potentiel de Lennard-Jones [76] et dans les polymères [2]. De ces études, il ressort que la valeur moyenne des longueurs de chaînes possède un maximum pendant le temps où les hétérogénéités dynamiques ont été calculées, quand le paramètre non gaussien est maximum. D'une manière similaire des corrélations dynamiques ont été observées dans les simulations des verres de spin [266]. Expérimentalement, de nombreuses approches ont montré l'évidence et l'existence des hétérogénéités dynamiques (cf. §4.3).

Actuellement, l'existence d'une extension spatiale caractéristique de l'ordre de un à quelques nanomètres au voisinage de la température de transition vitreuse T_g , semble cohérente avec de nombreux résultats expérimentaux et modèles [127]. L'existence de domaines spatiaux transitoires dans lesquels la dynamique est plus lente ou plus rapide, conduit par exemple à une violation de la relation de Stokes-Einstein, qui relie le coefficient de diffusion à la viscosité. Cet effet, mesuré par résonance magnétique nucléaire (RMN) et photo-blanchiment des molécules sondes, est désormais bien compris et s'interprète par la différence de représentativité des domaines lents et rapides dans des observables moyennes [46, 188].

5.2 Mouvements en chaînes dans les systèmes fragiles

Les hétérogénéités dynamiques et les mouvements coopératifs ont été observés dans plusieurs liquides surfondus, soit expérimentalement [82, 174, 220] au voisinage de la température de transition vitreuse ou par simulation [2, 19, 75, 76, 108, 110, 111, 112, 150, 151, 158, 195, 262]. Dans certains liquides, il a été montré que ces hétérogénéités dynamiques présentent des mouvements en chaînes [2, 76, 108, 174]. Comme les propriétés statiques ne montrent pas de changements significatifs, il est donc tout à fait naturel de considérer que les mouvements coopératifs, présents dans les hétérogénéités dynamiques, sont liés au comportement non arrhénien des liquides surfondus fragiles [82, 85]. De ce point de vue, les mouvements en chaînes et les hétérogénéités dynamiques ne devraient pas apparaître dans les liquides surfondus forts ou ils devraient être différents des mouvements coopératifs trouvés dans les liquides fragiles. En d'autres termes, les mouvements en chaînes dans les liquides surfondus peuvent être considérés comme une conséquence directe de l'effet de cage.

En utilisant des techniques expérimentales très élaborées, il a été possible de donner des preuves de l'existence des hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus. Ces observations ont beaucoup changé la vision actuelle de ce domaine [220]. Les méthodes spectroscopiques ont permis de montrer le caractère hétérogène de la dynamique de ces milieux. Comme exemple, nous pouvons citer la méthode de spectroscopie diélectrique qui a montré l'existence d'une distribution de modes de relaxation [214, 215], en effectuant un creusement de trou spectral (*Hole Burning*). S'il existe une distribution spatiale des temps de relaxation dans les liquides surfondus, il serait intéressant de chercher à étiqueter à un instant donné t les hétérogénéités dynamiques qui présentent une dynamique lente ou rapide. Cet étiquetage peut permettre la détermination la durée de vie des hétérogénéités dynamiques, ou les temps caractéristiques des hétérogénéités dynamiques, les temps au delà desquels les hétérogénéités dynamiques peuvent changer de régime dynamique et pouvoir explorer l'ensemble de la distribution statistique des temps de relaxation.

La seule observation expérimentale directe des hétérogénéités dynamiques concerne la dynamique de suspensions colloïdales [148]. Les expériences numériques jouent un rôle essentiel puisqu'elles ne présentent aucune limitation dans la nature de l'observable calculée. Ainsi, il est possible de définir des critères ou des paramètres d'ordre, permettant de caractériser la nature des hétérogénéités dynamiques du point de vue microscopique [158, 199].

5.3 Mouvements en chaînes dans la silice surfondue

Dans un système markovien, la fonction de corrélation de van Hove $G_s(r, t)$ possède une forme gaussienne. Cette fonction est donnée par la relation suivante :

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(r - (|\mathbf{r}_i(t + t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)|)), \quad (5.1)$$

et la quantité $4\pi r^2 G_s(r, t)$ représente la probabilité pour qu'une particule se trouve à l'instant $(t + t_0)$ à une distance r de sa position initiale au temps t_0 . N représente ici le nombre d'atomes d'oxygène ou de silicium. Cette fonction ne dépend pas du temps initial t_0 si le liquide est dans un état d'équilibre. Un écart par rapport à cette forme gaussienne

a été observé dans plusieurs liquides surfondus. Ces déviations sont caractérisées par un paramètre appelé paramètre non gaussien (cf. §4.5). Dans ce qui suit, nous utiliserons ces fonctions pour suivre en fonction du temps les positions des atomes les plus mobiles et montrer ainsi que des mouvements en chaînes existent aussi dans la silice.

5.3.1 Mobilité des atomes

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, le paramètre non gaussien atteint son maximum à un temps t^* [150]. Les temps t^* varient avec la température et ils ont été considérés comme étant des temps caractéristiques des hétérogénéités dynamiques [150] (voir chapitre 4). Ils sont différents pour les atomes d'oxygène et de silicium.

Nous définissons la mobilité $\mu_{i,t_0}(t)$ d'un atome i de la manière suivante :

$$\mu_{i,t_0}(t) = \frac{|\mathbf{r}_i(t + t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)|}{(\langle r^2(t) \rangle)^{0.5}}, \quad (5.2)$$

où $\langle r^2(t) \rangle$ est le déplacement quadratique moyen. La mobilité de l'atome i est définie en normalisant le déplacement quadratique moyen de l'atome i pendant le temps t . Dans ce qui suit, nous allons omettre dans la discussion le temps t_0 qui va disparaître dans les valeurs moyennes des grandeurs calculées. Nous sélectionnons les atomes de grande mobilité pour le calcul des hétérogénéités dynamiques. Cette sélection dépend du temps t choisi pour la définition de la mobilité $\mu_i(t)$. Conformément à la méthode utilisée par Donati et al. [76], nous utilisons les temps t^* correspondants aux maximum des paramètres non gaussien comme temps caractéristiques pour le calcul des mobilités. Rappelons que les temps caractéristiques correspondants à l'oxygène sont différents de ceux de silicium [150]. Notons t_{ox}^* et t_{si}^* les temps caractéristiques associés à l'oxygène et au silicium respectivement. Nous considérerons comme atomes d'oxygène les plus mobiles, les 10 % des atomes d'oxygène qui ont la plus grande mobilité au temps $t = t_{ox}^*$ et pour les atomes de silicium, les 4 % des atomes de silicium qui ont une grande mobilité au temps $t = t_{si}^*$. La différence des proportions choisies pour l'oxygène et le silicium reflète une plus grande proportion de mouvements en chaînes pour l'oxygène. En effet, plus le pourcentage d'atomes mobiles choisi sera faible, plus on observera des mouvements en chaînes dans la statistique. La proportion des mouvements en chaînes étant plus faible pour les atomes de silicium. Nous

sommes donc amené à décroître le pourcentage d'atomes mobiles, c'est à dire à augmenter la mobilité moyenne des atomes sur lesquels est appliquée la statistique.

5.3.2 Fonctions de corrélation de van Hove

La figure 5.1 montre la fonction de corrélation de van Hove $G_{mm}(r, t)$ entre les 10% des atomes d'oxygène les plus mobiles pour différents temps t à la température 3000 K. La fonction $G_{mm}(r, t)$ est la probabilité de trouver au temps t un atome d'oxygène mobile à une distance r de la position d'un autre atome mobile au temps t_0 . Si les atomes mobiles se déplacent en formant des chaînes, alors la position d'un atome mobile possède une probabilité non nulle d'être occupée par un autre atome mobile au temps t . Ceci se traduit par l'augmentation de la probabilité $G_{mm}(r, t)$ autour de la position $r = 0$. La figure 5.1 montre que la fonction $G_{mm}(0, t)$ augmente avec le temps jusqu'à atteindre son maximum au temps t_{ox}^* . En d'autres termes, un atome mobile d'oxygène suit un autre atome mobile d'oxygène en formant une chaîne d'atomes avec un temps caractéristique qui est égal à t_{ox}^* . Cet effet conduit à un mouvement en chaînes des atomes d'oxygène avec le temps caractéristique t_{ox}^* , qui correspond au maximum des hétérogénéités dynamiques pour les atomes d'oxygène.

La figure 5.2 représente la fonction de corrélation de van Hove $G_{mm}(r, t)$ entre les 4% des atomes de silicium les plus mobiles pour différents temps t à la température de 3000 K. Comme pour le cas des atomes d'oxygène, nous trouvons aussi un mouvement en chaînes des atomes de silicium avec un temps caractéristique qui est égal à t_{si}^* et qui correspond au maximum des hétérogénéités dynamiques pour les atomes de silicium.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 5.3, conformément à ce qui a été montré dans le chapitre précédent (cf. §4.5.1), le temps t_{si}^* est plus grand que le temps t_{ox}^* , ce qui est étroitement lié aux coefficients de diffusion associés pour l'oxygène et le silicium. Les temps associés au maximum des paramètres non gaussien, correspondent à la fin du plateau observé dans le comportement du déplacement quadratique moyen et le début du régime diffusif des particules. La fonction de corrélation de van Hove montre une large augmentation de cette probabilité autour de la position $r = 0$ pour les atomes d'oxygène (figure 5.1) que les atomes de silicium (figure 5.2). Pour les deux types d'atomes, une variation de la fraction des atomes les plus mobiles et les moins mobiles n'affecte pas les temps caractéristiques des mouvements en chaînes. La dépendance de la fonction de corrél-

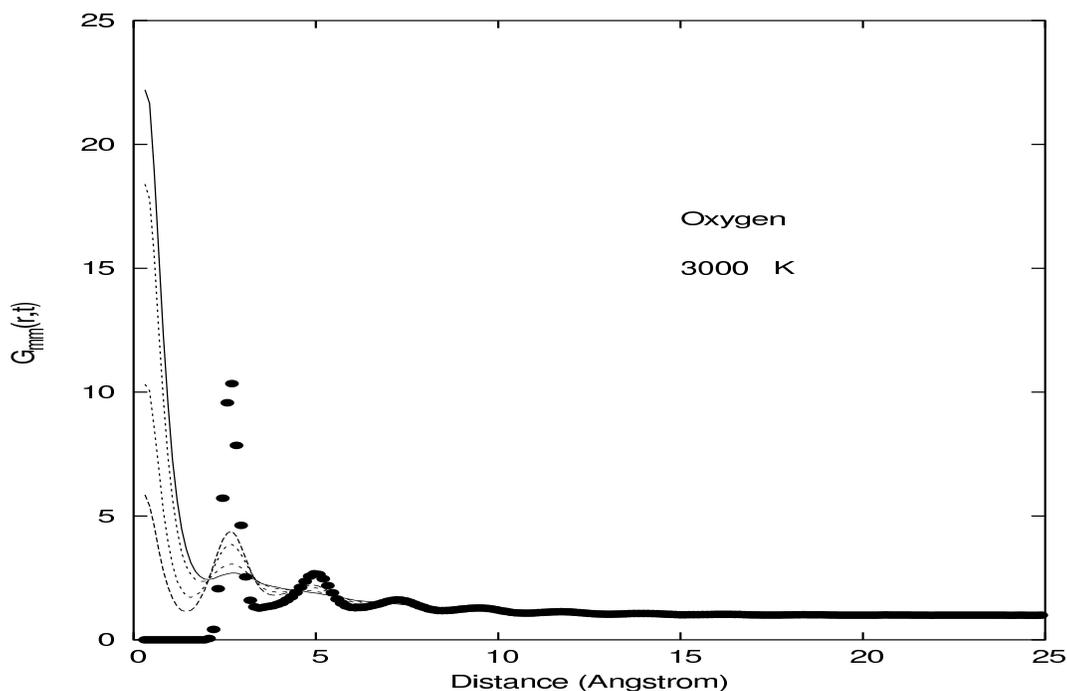


FIGURE 5.1 – Fonctions de corrélation de van Hove $G_{mm}(r, t)$ pour les 10 % des atomes d’oxygène les plus mobiles à la température 3000 K et pour différents temps t (du haut en bas, les temps sont : 250 ps, 180 ps, 90 ps, 45 ps et 0 ps.) La courbe en ligne correspond à $t = t_O^* = 250$ ps. La courbe en cercles pleins représente la fonction de distribution radiale de la paire d’atomes $O - O$.

lation de van Hove en pourcentage des atomes les plus mobiles est représentée sur la figure 5.4. La variation de la fraction des atomes les plus mobiles affecte uniquement la valeur de la probabilité de trouver un atome mobile à la position $r = 0$. En effet, nous observons sur la figure 5.4 que cette probabilité diminue quand la fraction des atomes les plus mobiles augmente. Cet effet est probablement dû aux atomes les plus mobiles qui ne participent pas aux chaînes et qui augmentent quand la fraction des atomes les plus mobiles augmente.

Nous avons observé des mouvements en chaînes pour les atomes d’oxygène et de silicium. Nous avons trouvé que ces mouvements en chaînes évoluent avec des temps caractéristiques différents et qui correspondent au maximum des hétérogénéités dynamiques ou au maximum des paramètres non gaussien. Ce résultat confirme l’existence des mouvements en chaînes dans la silice, qui constitue un liquide fort, et nous pensons que les mouvements en chaînes constituent une propriété universelle des liquides surfondus.

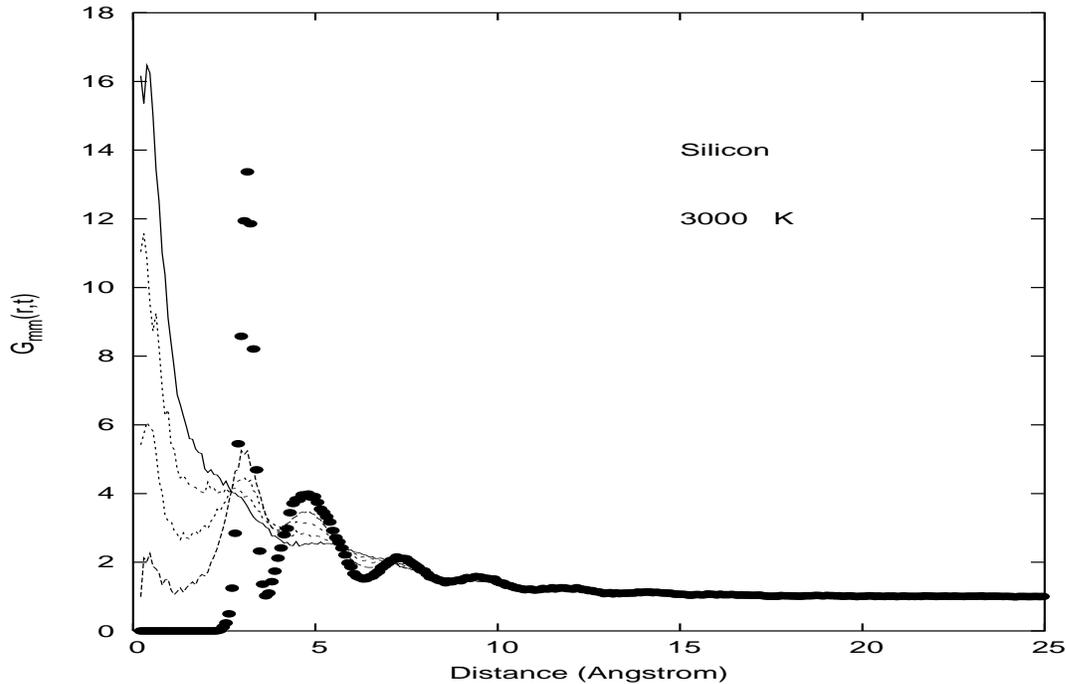


FIGURE 5.2 – Fonctions de corrélation de van Hove $G_{mm}(r, t)$ pour les 4 % des atomes de silicium les plus mobiles à la température 3000 K et pour différents temps t (du haut en bas, les temps sont : 500 ps, 800 ps, 270 ps, 180 ps et 0 ps.) La courbe en ligne correspond à $t = t_{Si}^* = 500$ ps. La courbe en cercles pleins représente la fonction de distribution radiale de la paire d’atomes $Si - Si$.

5.4 Quantification des chaînes dans la silice surfondue

Pour calculer le nombre d’atomes mobiles qui participent à un mouvement en chaînes avec un temps caractéristique t et dans le but de déterminer la longueur des chaînes et de suivre leur évolution en fonction du temps et de la température, nous avons défini des fonctions qui nous permettent de calculer la valeur moyenne des longueurs de chaînes.

5.4.1 Définition des chaînes

Afin de compter le nombre d’atomes les plus mobiles qui participent à la formation d’une chaîne d’atomes d’oxygène par exemple, nous avons procédé de la manière suivante : une chaîne est définie comme étant la connexion entre deux atomes mobiles d’oxygène i et j si l’atome i est remplacé par l’atome j au temps t . Plus précisément, pour un temps t , un atome i et un atome j prendront part à une même chaîne si $|\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)| < 1.8 \text{ \AA}$,

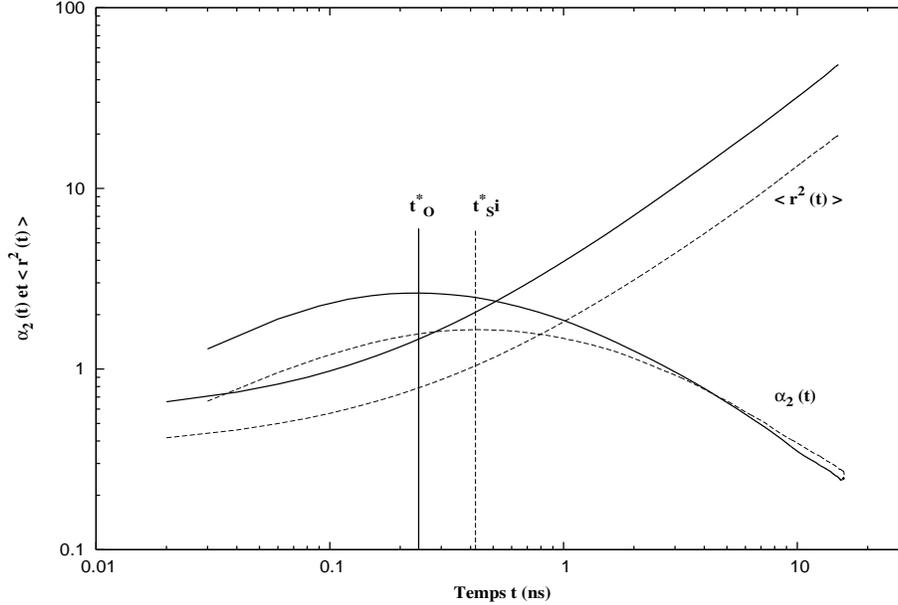


FIGURE 5.3 – Le déplacement quadratique moyen et le paramètre non gaussien en fonction du temps à la température $T = 3000K$ pour les atomes d’oxygène et de silicium. Les lignes en continu correspondent aux atomes d’oxygène et les lignes en pointillés aux atomes de silicium, les deux droites verticales représentent les positions des temps caractéristiques t_{ox}^* et t_{si}^* .

pour des distances plus faibles que la distance correspondant à la position du premier pic de la fonction de distribution radiale entre les deux atomes d’oxygène, et aussi pour des distances plus faibles que la distance sur laquelle se trouve le premier pic de la fonction de distribution radiale pour les atomes de silicium. La figure 5.5 montre un exemple de mouvements en chaînes.

5.4.2 Longueurs des chaînes

Nous parlons d’une chaîne atomique quand au moins deux atomes mobiles se suivent. Soit $P(n)$ la fraction des atomes qui participent à une chaîne de longueur n , ce qui correspond à la fraction des atomes qui vérifient $|\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)| < 1.8 \text{ \AA}$ dans une chaîne de n atomes. Par analogie avec les travaux de Rouault et al. [209] et Greer [118] sur les chaînes linéaires des polymères, la fraction des atomes les plus mobiles constitue un paramètre d’ordre pour décrire le changement de population des particules mobiles.

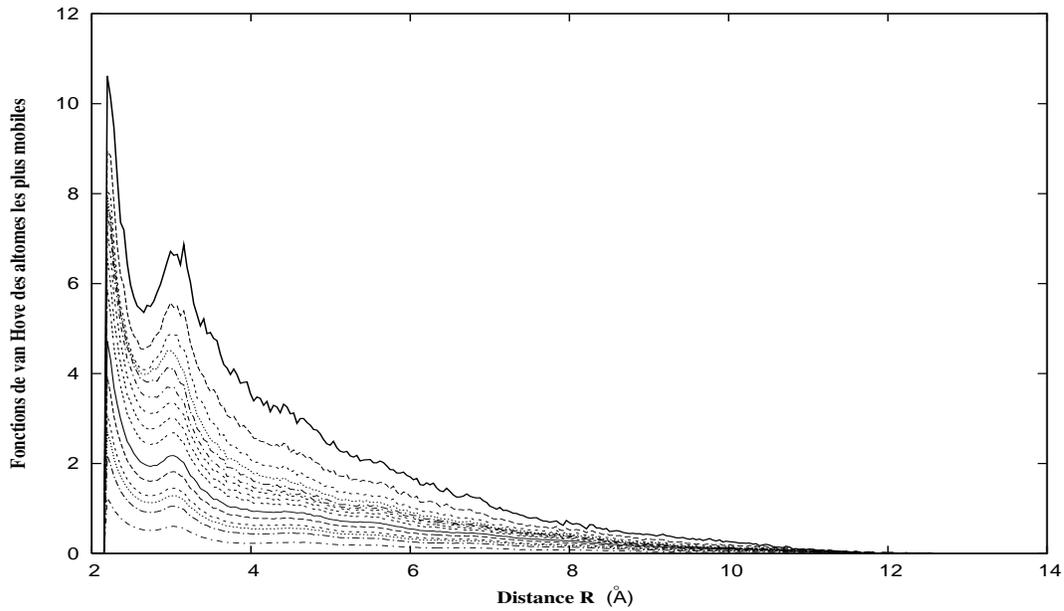


FIGURE 5.4 – Le variation de la fonction de van Hove $G_{mm}(r,t)$ en fonction de r pour différentes fractions des atomes d’oxygène les plus mobiles au temps $t = t_{ox}^* = 250 ps$ à la température 2900 K. La fraction des atomes les plus mobiles varie de 2.0 % à 30.0 % (du haut en bas).

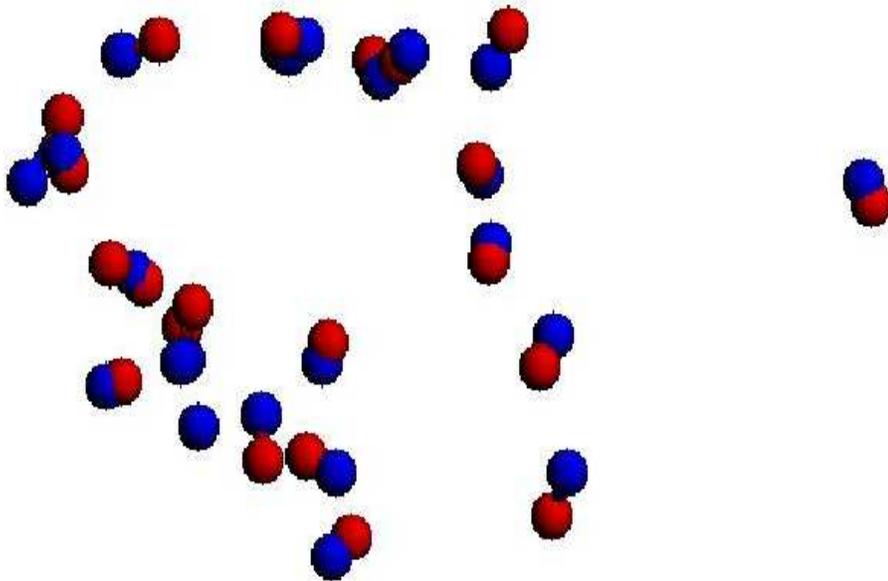


FIGURE 5.5 – Un exemple de mouvements en chaînes des atomes d’oxygène.

La figure 5.6 représente la fraction $P(n)$ des atomes les plus mobiles qui participent à une chaîne de longueur n pour différentes températures. Une "chaîne" de longueur 1 est constituée d'un seul atome mobile. Nous observons, pour chaque température, que la fonction $P(n)$ diminue d'une façon exponentielle quand n augmente. En d'autres termes, la probabilité de trouver des chaînes diminue quand la longueur de la chaîne augmente. Ce comportement a été déjà observé dans les liquides surfondus fragiles [76, 108]. En diminuant la température, la probabilité de trouver des chaînes plus longues augmente. La pente de la droite diminue quand la température augmente. Ceci est équivalent à dire que les chaînes atomiques formées par les atomes les plus mobiles deviennent plus longues à basses températures.

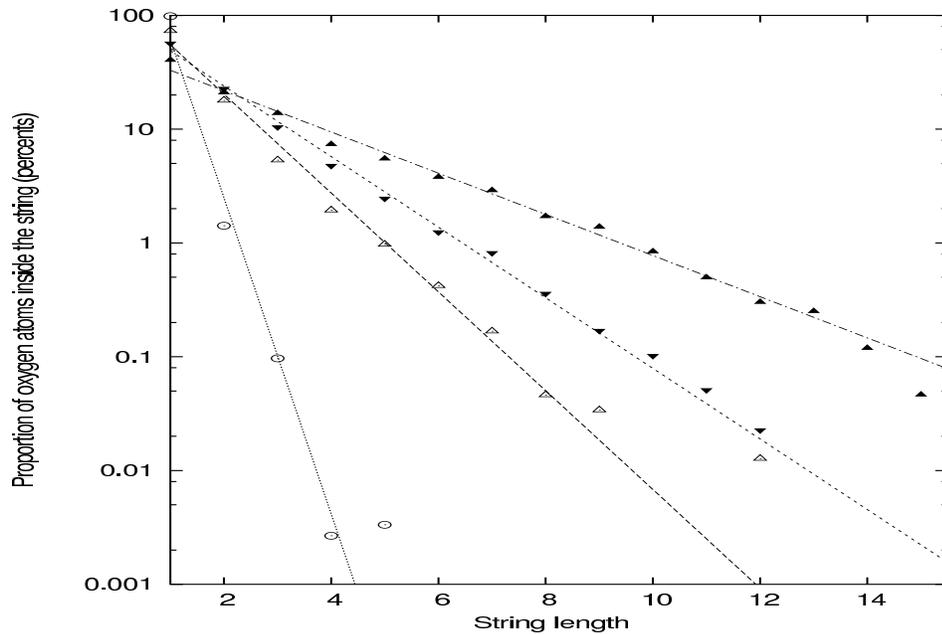


FIGURE 5.6 – La probabilité de trouver un atome mobile participant à une chaîne de longueur n en fonction de la longueur de la chaîne n pour différentes températures (du haut en bas, les températures sont : 3000, 3250, 3500 et 4400 K). Nous avons utilisé les temps caractéristiques t_{ox}^* suivants : 250 ps pour 3000 K, 70 ps pour 3250 K, 22 ps pour 3500 K et 2 ps pour 4400 K.

5.4.3 Valeur moyenne des longueurs de chaînes

La valeur moyenne des chaînes de longueur n est donnée par la relation suivante :

$$\langle n \rangle = \frac{\sum nP(n)}{\sum P(n)}, \quad (5.3)$$

La figure 5.7 représente la valeur moyenne des chaînes de longueur n formées par les atomes d'oxygène en fonction du temps pour différentes températures (cercles et triangles) superposées aux différents paramètres non gaussien (en lignes) pour les mêmes températures. Du haut en bas, les températures sont : 3000, 3100, 3250 et 4000 K (le paramètre non gaussien correspondant à 3000 K n'est pas représenté sur la figure pour une meilleure lisibilité de la courbe).

La valeur moyenne des chaînes débute à 1 à haute température. Une valeur de 1 signifie qu'il n'y a pas de chaînes. Nous trouvons une moyenne de 1.7 à $T = 3250$ K. La moyenne augmente ensuite pour atteindre approximativement 3 à $T = 3000$ K. Dans le domaine de température où les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius en fonction de l'inverse de la température, la valeur moyenne des chaînes augmente. Ce résultat suggère que la valeur moyenne des chaînes n'est pas un critère déterminant pour différencier les liquides surfondus forts et les liquides surfondus fragiles parce que dans ce cas la valeur moyenne des chaînes ne devrait pas dépendre de la température pour un liquide fort. En d'autres termes, nous n'avons pas retrouvé la relation :

$$D = D_0 \times \exp(-A(\langle n \rangle - 1)/T), \quad (5.4)$$

qui a été obtenue dans le cas de l'eau [108], un formateur de verre en réseau fragile. Pour un formateur de verre fort, comme dans le cas de la silice, cette relation nous indiquera si la valeur moyenne des chaînes $\langle n \rangle$ dépend ou non de la température.

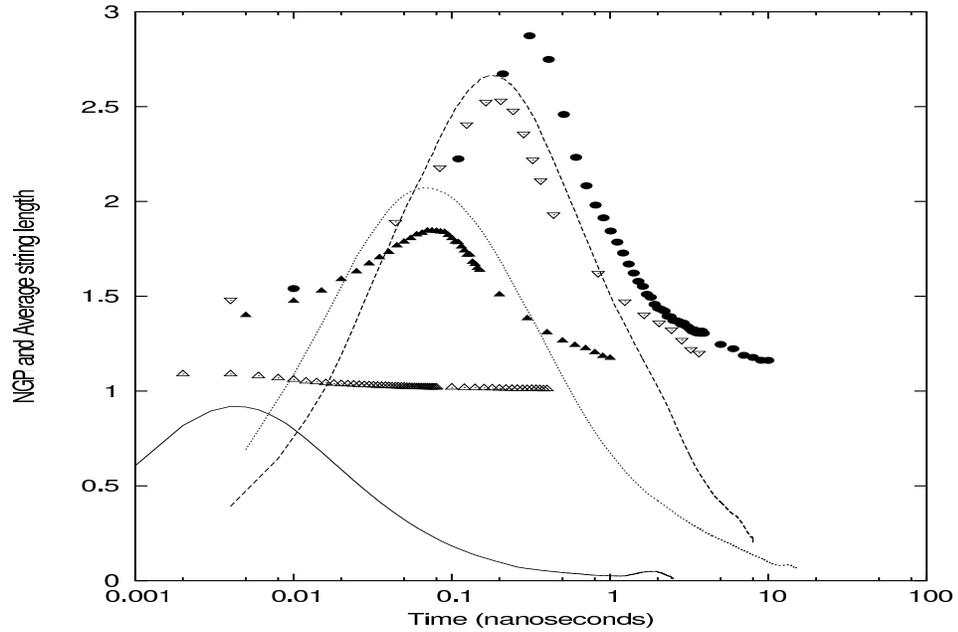


FIGURE 5.7 – La valeur moyenne des chaînes de longueur n , formées par les atomes d’oxygène, en fonction du temps pour différentes températures (cercles et triangles) superposées aux différents paramètres non gaussiens (en lignes) pour les mêmes températures. Du haut en bas, les températures sont : 3000, 3100, 3250 et 4000 K (le paramètre non gaussien correspondant à 3000 K n’est pas représenté sur la figure pour une meilleur lisibilité de la courbe).

5.4.4 Contribution des chaînes au processus de diffusion

Comme nous venons de le montrer précédemment, les chaînes ont des longueurs différentes, et par conséquent leur contribution au processus de diffusion atomique ne sera pas forcément équivalente. Notons que le calcul des valeurs moyennes des chaînes dépend de la manière dont sont définis les atomes les plus mobiles. Dans notre cas, nous avons considéré les 10 % des plus mobiles. Pour les systèmes fragiles [76] la fraction considérée était de 5 % seulement. Avec ce choix $\langle n \rangle$ augmentera. Dans le but d’éliminer cet effet dans le calcul de la probabilité $P(n)$ des atomes participant à la chaîne de longueur n , nous avons multiplié, pour chaque atome i appartenant à la chaîne de longueur n , cette contribution par un poids statistique qui est associé au déplacement quadratique moyen $r^2(t^*, i) / \langle r^2(t^*) \rangle$. Dans ce cas, nous observons que la valeur moyenne des chaînes augmente. Néanmoins ce

choix n'est pas parfait car un accroissement de t entraîne un accroissement de l'importance des chaînes longues. Finalement nous avons obtenus des valeurs moyennes de chaînes du même ordre de grandeur que celles trouvées dans les systèmes fragiles pour des temps de relaxation comparables.

La figure 5.7 montre que le maximum de la valeur moyenne des chaînes de longueur n est atteint au même endroit que le maximum du paramètre non gaussien, c'est-à-dire au temps t^* . Nous observons aussi sur la figure 5.7 que la variation temporelle de la valeur moyenne des chaînes suit celle du paramètre non gaussien. En d'autres termes, la valeur moyenne des chaînes de longueur n augmente quand le paramètre non gaussien augmente et atteignent leur maximum respectifs en un même temps qui correspond au maximum des hétérogénéités dynamiques, puis les deux quantités diminuent de la même façon.

5.4.5 Corrélation entre les atomes les plus mobiles

Au chapitre 4, nous avons montré que les atomes les plus mobiles sont fortement corrélés en comparant leurs fonctions de distributions radiales avec celles de tous les atomes (fonction de distribution radiale moyenne). Pour mieux comprendre cette corrélation entre les atomes les plus mobiles, nous avons utilisé la fonction $A(r, t)$ définie par la relation suivante :

$$A(r, t) = \frac{G_{mm}(r, t)}{G(r, t)} - 1, \quad (5.5)$$

et

$$A(r) = A(r, t_\alpha^*), \quad (5.6)$$

où $\alpha = O$ et S_i et t_α^* correspond au maximum des hétérogénéités dynamiques (cf. §4.5.1).

Dans la relation 5.5 la fonction $G_{mm}(r, 0)$ représente la fonction de distribution radiale des atomes les plus mobiles et $G(r, 0)$ coïncide avec la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène. Le temps t apparaît dans cette équation parce que la sélection des atomes les plus mobiles dépend du temps t choisi pour la définition de la mobilité $\mu_i(t)$

des atomes (équation 5.2). Afin d'éliminer les valeurs infinies, nous posons $A(r, t) = 0$ et $A(r) = 0$ quand $G(r, 0) < 0.05$. Cette hypothèse implique que $A(r, t)$ est significatif à partir d'une certaine distance qu'on définit par $G(r, 0) > 0.05$. Cette distance est de l'ordre de 2.2 pour les atomes d'oxygène et de 2.7 pour les atomes de silicium.

La fonction $A(r)$ nous renseigne sur la variation de la corrélation entre les atomes d'oxygène les plus mobiles. Quand les atomes les plus mobiles ont une corrélation comparable aux atomes de mobilité moyenne $A(r) = 0$. La figure 5.8 montre la fonction $A(r) = \frac{G_{mm}(r, 0)}{G(r, 0)} - 1$. Nous constatons que cette fonction, pour l'ensemble des atomes d'oxygène les plus mobile, est différente de zéro, comme on peut le voir sur la figure 5.8. Ceci montre une augmentation de la corrélation entre les atomes les plus mobiles et par conséquent le mouvement est coopératif.

5.5 Mouvments en chaînes et coopérativité

Pour l'étude des mouvements coopératifs ou de la coopérativité, nous avons défini l'intégrale $I(t)$ de la fonction $A(r, t)$ comme mesure de la coopérativité. Cette intégrale est donnée par la relation suivante :

$$I(t) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 A(r, t) dr. \quad (5.7)$$

Nous avons trouvé que le temps correspondant au maximum de la coopérativité est égal à t^* . Il semble donc que les trois mécanismes (mouvments en chaînes, non gaussianité et hétérogénéités dynamiques) soient liés. Comme nous l'avons déjà vu dans la figure 5.3, les temps t^* (t_{ox}^* pour les atomes d'oxygène et t_{si}^* pour les atomes de silicium) correspondent à la fin du plateau observé dans les déplacements quadratiques moyens, c'est à dire quand les atomes commencent à s'échapper des cages formées par les atomes voisins avant que le régime diffusif ne soit atteint pour tous les atomes.

La figure 5.8 montre la corrélation entre les atomes les plus mobiles pour des chaînes de longueurs différentes. Nous représentons sur cette courbe la fonction $A^n(r, t)$ (équation 5.8) pour les atomes d'oxygène participant à des chaînes de longueurs différentes.

$$A^n(r, t) = \frac{G_{mm}^n(r, 0)}{G(r, 0)} - 1. \quad (5.8)$$

Dans l'équation 5.8, la fonction $G_{mm}^n(r, 0)$ représente la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène les plus mobiles qui participent à la chaîne de longueur n , et $G(r, 0)$ est la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène. $A^n(r, t)$ mesure l'augmentation de la corrélation entre les atomes les plus mobiles participant à la chaîne de longueur n . Nous observons sur la figure 5.8 que la corrélation augmente quand la longueur de la chaîne augmente. Les atomes les plus mobiles qui ne participent pas aux chaînes ont une corrélation comparable à celle des atomes de mobilité moyenne. Ceci peut être expliqué par le fait que $A^1(r, t) = G_{mm}^1(r, 0)/G(r, 0) - 1 = 0$. Ce résultat suggère que dans la silice, le mouvement coopératif des atomes mobiles est entièrement dû aux mouvements en chaînes et que les atomes mobiles qui ne forment pas des chaînes ne sont pas coopératifs. La coopérativité est donc liée à la présence des mouvements en chaînes dans la silice.

Conclusion

Il ressort des diverses études de liquides surfondus fragiles et des systèmes modèles, que les hétérogénéités dynamiques se manifestent par la présence des mouvements coopératifs et des mouvements en chaînes des particules les plus mobiles. Dans le chapitre précédent, nous avons montré la présence des hétérogénéités dynamiques dans la silice. Ces dernières sont différentes pour les atomes d'oxygène et pour les atomes de silicium. Dans ce chapitre, nous avons fait une étude très approfondie des hétérogénéités dynamiques et nous avons mis en évidence l'apparition des mouvements en chaînes et des mouvements coopératifs dans la silice. Ceci nous laisse penser que les mouvements en chaînes constituent une caractéristique universelle des liquides surfondus. En utilisant, les fonctions de van Hove, nous avons montré, que la position d'un atome mobile possède une probabilité non nulle d'être occupée par un autre atome mobile au temps t . Nous avons trouvé qu'un atome mobile suit un autre atome mobile en formant une chaîne. La probabilité de trouver un atome mobile à la position d'un autre atome mobile augmente avec le temps t et elle est maximale au temps t^* , puis diminue pour des temps longs. Ces chaînes apparaissent pour les atomes d'oxygène et les atomes de silicium avec des

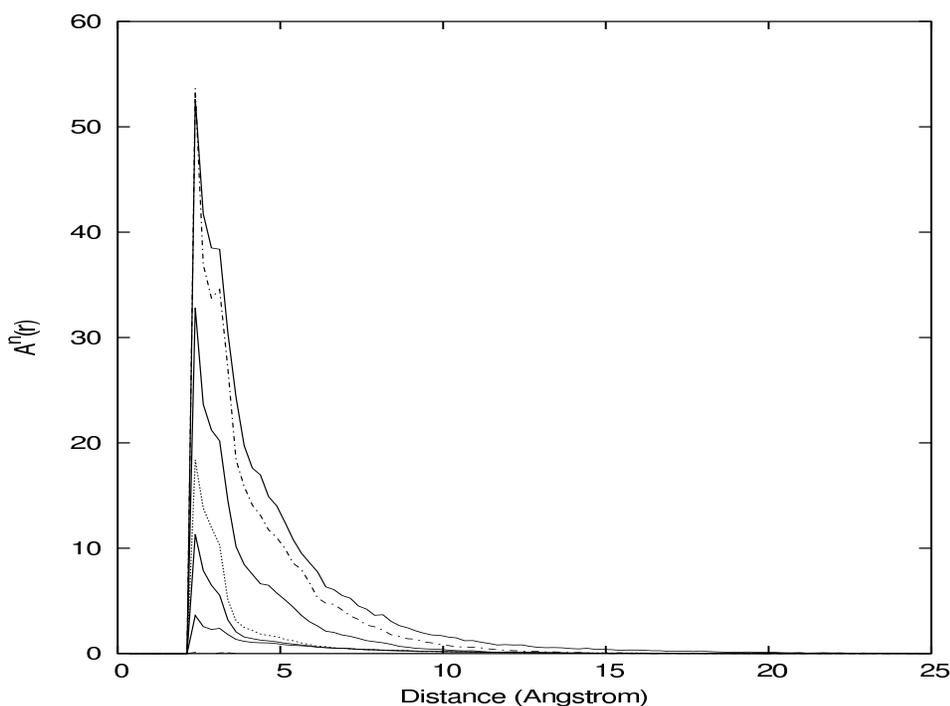


FIGURE 5.8 – La fonction $A^n(r, t) = \frac{G_{mm}^n(r, 0)}{G(r, 0)} - 1$ pour différentes chaînes de longueur n à une température de 3000 K et pour les atomes d'oxygène les plus mobiles, du haut en bas les longueurs de chaînes sont : 5, 4, 3 et 2. La première courbe correspond à $A(r) = \frac{G_{mm}(r, 0)}{G(r, 0)} - 1$. Nous ne pouvons pas observer la chaîne de longueur unité (un seul atome mobile), sa représentation correspond à $A^1(r) = 0$.

temps caractéristiques différents. Ces temps caractéristiques coïncident avec les temps t^* correspondant aux maxima des paramètres non gaussien, temps pour lesquels les hétérogénéités dynamiques sont maximales, et correspondent aussi à la fin du plateau observé dans le comportement du déplacement quadratique moyen quand les particules commencent à s'échapper de la cage formée par les particules voisines. Ce comportement est visible dans la présentation de la dépendance temporelle du paramètre non gaussien et de la longueur moyenne des chaînes pour les différentes températures considérées dans cette étude.

Nous avons montré que pour une température donnée, la fraction des atomes qui prennent part à un mouvement en chaîne, diminue quand la longueur de la chaîne augmente. En diminuant la température, la probabilité de trouver des chaînes plus longues

augmente. En étudiant le paramètre de coopérativité ($I(t) = \int_0^\infty 4\pi r^2 A(r, t) dr$), nous avons vérifié que les mouvements en chaînes sont à l'origine des mouvements coopératifs des atomes les plus mobiles et que les atomes mobiles qui ne participent pas aux chaînes ne sont pas coopératifs. De ce fait, le mouvement coopératif des atomes est entièrement dû aux mouvements en chaînes des atomes les plus mobiles. La valeur moyenne ($\langle n \rangle$) des chaînes de longueur n est une mesure de la coopérativité des atomes les plus mobiles qui sont impliqués dans les hétérogénéités dynamiques. Les résultats essentiels, qui ressortent de l'étude des mouvements en chaînes et des mouvements coopératifs dans la silice surfondue, viennent s'ajouter aux différents résultats obtenus dans les systèmes fragiles. Il semble que l'hypothèse de l'universalité des mouvements en chaînes et des mouvements coopératifs apparaisse aussi juste que l'est l'universalité de l'effet de cage pour le mouvement des atomes.

La valeur moyenne des chaînes de longueur n , qui mesure la taille des régions où les atomes sont coopératifs [108] dans le contexte de la théorie d'Adam et Gibbs [1], n'est pas très différente dans ce système fort de celle des systèmes fragiles. Dans la silice, la relation ($D = D_0 \times \exp(-A(\langle n \rangle - 1)/T)$), qui relie les coefficients de diffusion à la valeur moyenne des chaînes de longueurs n , n'est pas vérifiée. Pour un système arrhénien, comme c'est le cas de la silice, cette relation signifierait que la valeur moyenne des chaînes de longueur n est constante. La taille des chaînes, le paramètre non gaussien et le paramètre de coopérativité $I(t)$ évoluent de la même façon. La valeur moyenne des chaînes de longueur n peut donc être considérée comme étant une mesure de la coopérativité des atomes les plus mobiles impliqués dans les hétérogénéités dynamiques, mais ne peut constituer une mesure de l'entropie de configuration de la silice dans le cadre de la théorie d'Adam et Gibbs.

Dans ce chapitre et dans le chapitre précédent, nous avons parlé des hétérogénéités dynamiques et les mouvements en chaînes dans la silice. Les hétérogénéités dynamiques et les phénomènes de coopérativité sont supposés contrôler la dynamique du système, et par conséquent le vieillissement de la silice. Dans le prochain chapitre, nous étudierons le vieillissement des hétérogénéités dynamiques dans le but de comprendre les phénomènes de vieillissement dans la silice.

Chapitre 6

Vieillissement des hétérogénéités dynamiques dans la silice

Introduction

Dans le chapitre 4, nous avons montré la présence des hétérogénéités dynamiques dans la silice. Nous allons maintenant étudier le vieillissement de ces hétérogénéités dynamiques dans le but de comprendre les phénomènes de vieillissement dans les verres de silice. Nous mesurons les changements des fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles et les changements du paramètre non gaussien pour différents temps après une trempe rapide [150]. Nous comparerons les hétérogénéités dynamiques des atomes de silicium et des atomes d'oxygène.

6.1 Fonctions de distributions radiales

En utilisant la même procédure que celle utilisée dans le chapitre 4, nous avons déterminé les fonctions de distributions radiales des atomes d'oxygène et des atomes de silicium les plus mobile, pour différents temps après la trempe. Sur la figure 6.1, nous avons comparé les fonctions de distributions radiales des atomes de silicium les plus mobiles pour différents temps après la trempe. La courbe représentée par des cercles vides correspond à la fonction de distribution radiale des atomes de silicium les plus mobiles à 0.5 ns après la trempe et la courbe en cercles pleins correspond à 10 ns après la trempe. La courbe en trait plein représente la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne. Nous constatons que la corrélation des atomes les plus mobiles est plus forte que celle des atomes de mobilité moyenne. Cette corrélation est de l'ordre de 1 *nm* à 3500

K. Ce qui correspond au quatrième voisin. Dans le domaine de température étudié (entre 5000 et 2800 K), cette longueur de corrélation augmente quand la température diminue. Cette figure montre aussi que les hétérogénéités dynamiques augmentent en fonction du temps ou pendant le processus de vieillissement. Nous avons remarqué que les hétérogénéités dynamiques apparaissent durant la première nanoseconde après la trempe et augmentent lentement pendant plusieurs nanosecondes avant d'atteindre leur forme finale.

Sur la figure 6.1, nous observons le vieillissement des hétérogénéités dynamiques des atomes de silicium. Les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles obtenues à 10 ns après la trempe sont différentes de celles obtenues à 0.5 ns après la trempe. Cette figure montre que les hétérogénéités dynamiques augmentent en fonction du temps. En d'autres termes, des petits agrégats commencent à apparaître dès la première nanoseconde et continuent à grossir sur toutes les échelles de temps jusqu'à atteindre leur forme finale pour des temps suffisamment longs.

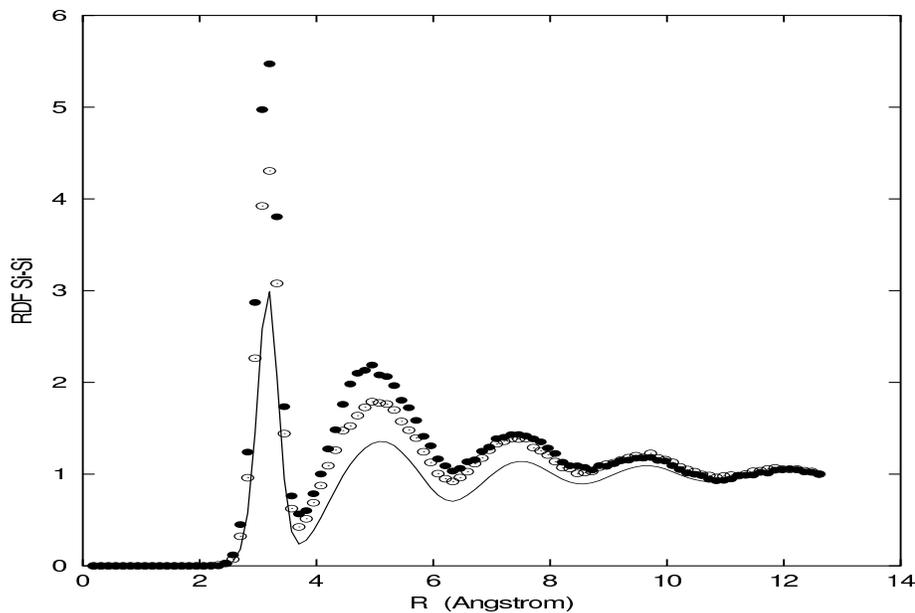


FIGURE 6.1 – Les fonctions de distributions radiales $g_{Si-Si}(r, t_0)$ des 10% des atomes de silicium les plus mobiles (en cercles pleins à 10 ns après la trempe et en cercles vides à 0.5 ns après la trempe) comparées avec la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne (trait plein) à la température 3500 K.

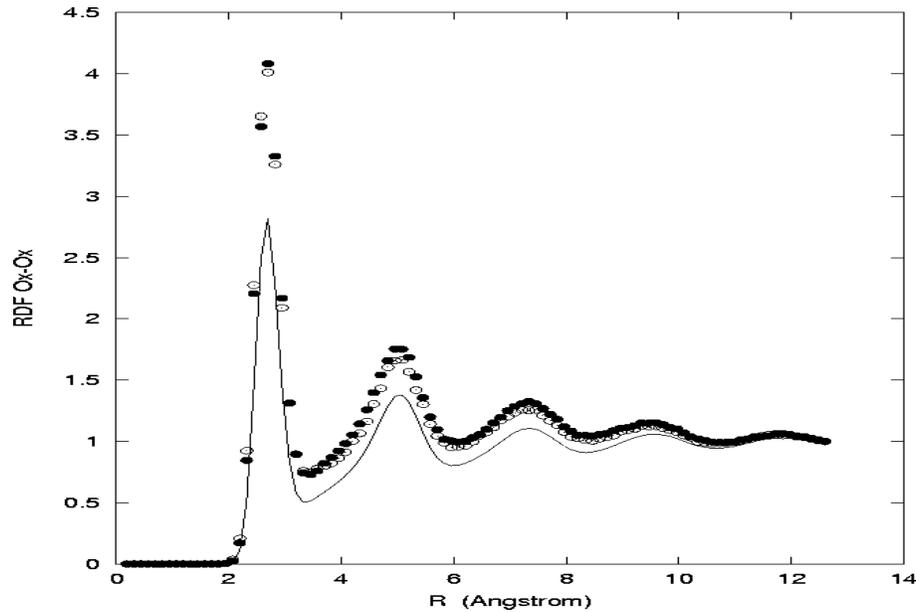


FIGURE 6.2 – Les fonctions de distributions radiales $g_{O-O}(r, t_0)$ des 10% des atomes de silicium les plus mobiles (en cercles pleins à 10 ns après la trempe et en cercles vides à 0.5 ns après la trempe) comparées avec la fonction de distribution radiale des atomes de silicium de mobilité moyenne (trait plein) à la température 3500 K.

Sur la figure 6.2, nous avons représenté les mêmes fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles mais pour les atomes d'oxygène. La dynamique du système est à nouveau hétérogène. Nous avons observé le même comportement que dans le cas des atomes de silicium. La taille des hétérogénéités est approximativement du même ordre de grandeur que celle du silicium à cette température, elle est de l'ordre de 1 nm. Néanmoins cet effet est moins important pour les atomes de silicium que pour les atomes d'oxygène. Cette différence augmente avec le temps.

6.2 Paramètre non gaussien

Les figures 6.3 et 6.4 montrent la dépendance temporelle des paramètres non gaussien des atomes d'oxygène et de silicium à 3500 K pour différents temps après la trempe (0.5 et 10 ns). Ces résultats peuvent être liés directement aux résultats montrés sur les

figures 6.1 et 6.2. Ceci peut être aussi visible sur les figures 6.3 et 6.4 où le paramètre non gaussien calculé 10 ns après la trempe est décalé par rapport à celui correspondant à 0.5 ns après la trempe. Le paramètre α_2 , qui est égal à zéro à hautes températures, possède un maximum à basse température. Ce maximum est dû aux hétérogénéités dynamiques. Nous avons déjà montré que ce maximum et le temps pour lequel ce maximum est atteint sont de plus en plus importants quand la température diminue. La différence entre les courbes obtenues à 0.5 ns après la trempe et celles obtenues à 10 ns, montre que les hétérogénéités dynamiques augmentent en fonction du temps. Ceci confirme le décalage de la courbe représentant la fonction de distribution radiale des atomes les plus mobiles obtenue à 10 ns après la trempe par rapport à celle obtenue à 0.5 ns après la trempe.

Le décalage observé dans les figures 6.3 et 6.4, montre conformément aux résultats obtenus par les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles (figures 6.1 et 6.2), que les hétérogénéités dynamiques augmentent au cours du vieillissement de la silice. Nous avons obtenu un vieillissement rapide des hétérogénéités dynamiques associées aux atomes d'oxygène que celles associées aux atomes de silicium.

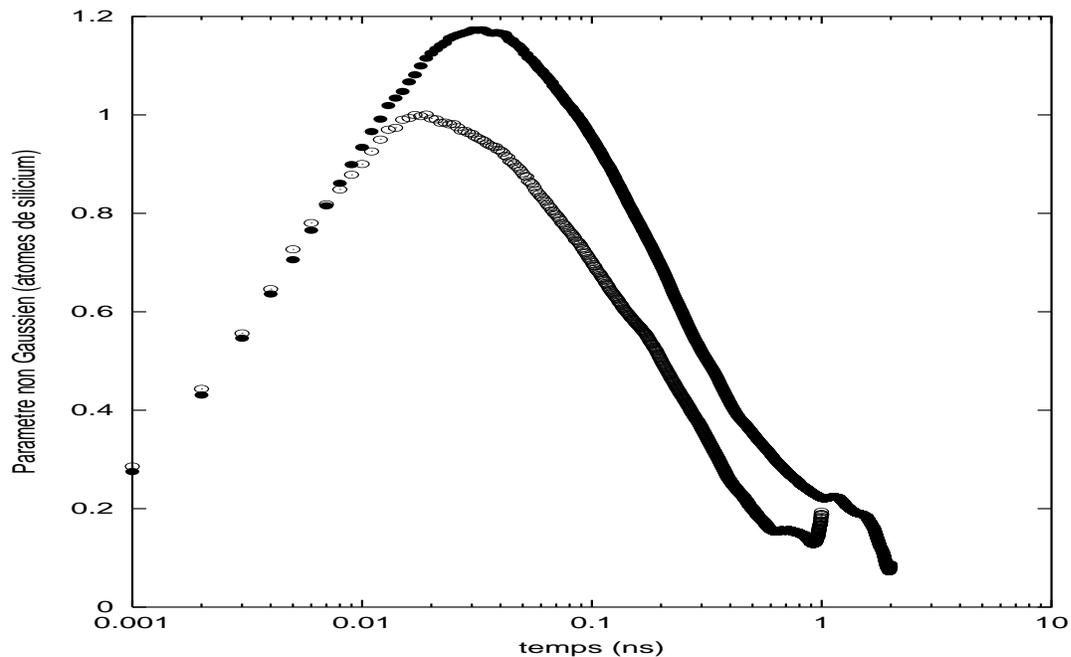


FIGURE 6.3 – Paramètre non gaussien pour les atomes de silicium à la température 3500 K. Les cercles vides (pleins) correspondent à 0.5 (10) ns après la trempe.

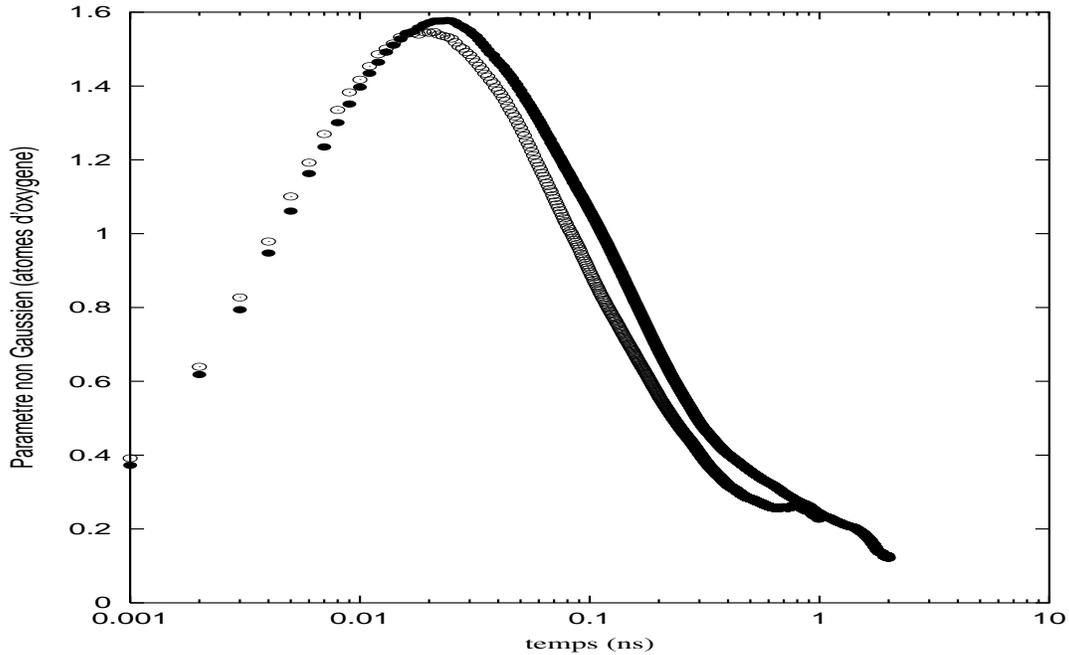


FIGURE 6.4 – Paramètre non gaussien pour les atomes d’oxygène à la température 3500 K. Les cercles vides (pleins) correspondent à 0.5 (10) ns après la trempe.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le vieillissement des hétérogénéités dynamiques dans la silice en utilisant la distribution des atomes les plus mobiles et les paramètres non gaussien pour différents temps après la trempe. Ces hétérogénéités, qui apparaissent au cours du refroidissement, augmentent en fonction du temps pour atteindre leur forme finale pour des temps longs. La différence observée entre les fonctions de distributions radiales pour différents temps après la trempe, montre que ces hétérogénéités évoluent en fonction du temps. Ceci signifie qu’on est en présence d’un phénomène de vieillissement des hétérogénéités dynamiques. Le même constat peut être obtenu par la représentation des paramètres non gaussiens pour différents temps après la trempe. Les hétérogénéités associées aux atomes d’oxygène et de silicium vieillissent différemment. Le vieillissement est plus rapide pour les atomes d’oxygène que celui associé aux atomes de silicium. Dans le prochain, chapitre nous utiliserons les fonctions d’auto-corrélation de la densité pour étudier le vieillissement dans la silice.

Chapitre 7

Vieillessement dans les verres de silice

Introduction

Il existe une grande variété de systèmes qui se trouvent dans un état hors d'équilibre thermodynamique. Diverses situations peuvent entraîner un système à évoluer dans un état hors d'équilibre. Une autre classe de situations physiques concerne les systèmes dont le retour à l'état d'équilibre est très lent, ce qui est le cas des verres. Quand le temps de relaxation est très supérieur au temps de l'observation et de l'expérience, les grandeurs que l'on peut mesurer dans une expérience ou au cours d'une simulation numérique dépendent fortement des temps pendant lesquels les mesures sont prises. Si nous prenons des mesures à des temps différents, ces mesures ne seront pas forcément identiques. Pendant longtemps, une telle situation a représenté une difficulté expérimentale pour la non reproductibilité des mesures lors des expériences. Depuis quelques années, grâce à l'accumulation des résultats expérimentaux (verres de silice, verres moléculaires, polymères, ...), à l'étude théorique des phénomènes de croissance de domaines, et à la dynamique des modèles de spin, il apparaît qu'il existe une certaine universalité des propriétés de l'état hors d'équilibre. Ce qui nous amène à parler des phénomènes de vieillissement. Qu'est ce que le vieillissement ? Comment se manifeste-t-il dans les verres de silice ? Comment peut-on étudier ces phénomènes de vieillissement ?

L'étude du vieillissement des systèmes de tailles différentes est menée dans le but de discerner les différents modèles de vieillissement à partir de la différence du vieillissement de chaque système. S'il existe des tailles de domaines qui s'agrandissent lors du vieillissement du système, la limitation de la taille de la boîte devrait arrêter le vieillissement au

bout d'un certain temps.

Dans ce chapitre, nous étudierons les phénomènes de vieillissement dans les verres de silice en évaluant les fonctions de corrélation à deux temps pour différents temps d'attente après une trempe rapide. Nous étudierons les effets de la taille de la boîte de simulation sur le vieillissement dans le but de tester les différents modèles de vieillissement et regarder si ces phénomènes sont en accord avec les modèles de croissance des domaines et les hétérogénéités dynamiques. A partir d'une configuration stabilisée à haute température, le système subit une trempe rapide vers des températures plus basses. Les fonctions d'autocorrélation de la densité, sont évaluées pour différents temps après la trempe. Le vecteur d'onde considéré correspond à la position du premier pic du facteur de structure ($q = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$). Ce chapitre sera organisé de la manière suivante, en premier lieu nous parlerons du vieillissement et nous donnerons les principales évidences expérimentales qui donnent des phénomènes de vieillissement. Nous parlerons des principaux modèles de vieillissement. Nous discuterons des phénomènes de vieillissement dans les différents systèmes vitreux. Par la suite, nous exposerons les résultats obtenus par simulation.

7.1 Définition du vieillissement

Le vieillissement est observé dans : les verres structuraux, polymères, gels, pâtes, colloïdes, les matériaux ferromagnétiques désordonnés, les matériaux ferroélectriques désordonnés, ... etc. Le point commun entre ces différents matériaux est qu'ils sont tous des systèmes hors d'équilibre. Avant d'introduire le phénomène de vieillissement dans les verres de silice, essayons de voir un exemple plus simple. Supposons que l'on prend une règle en plastique et que l'on applique un effort sur les deux bouts et on mesure, ensuite la longueur de la règle. Nous verrons que la longueur de la règle croît très lentement au bout de quelques mois par exemple. L'échelle de temps caractéristique de cette relaxation lente n'est rien d'autre que l'âge de la règle. Ce temps peut être déterminé par une mesure de la réponse de la règle à une perturbation extérieure sur des temps suffisamment longs. C'est ce phénomène que l'on appelle vieillissement. Ce comportement est commun à plusieurs systèmes très différents, tels que les verres polymériques et d'autres systèmes vitreux, les verres de spin¹, et les milieux granulaires. De nouveaux processus de relaxation entrent

1. Les verres de spin sont des systèmes magnétiques où les spins en interaction se bloquent quand la température est inférieure à la température de transition vitreuse T_g . En l'absence d'un champ ma-

en jeu lorsque ces systèmes évoluent sur des échelles de temps très longues.

7.2 Études du vieillissement

Durant ces dernières années, les effets de vieillissement dans les matériaux amorphes ont reçu un intérêt particulier par la communauté scientifique. Des caractéristiques communes ont été trouvées dans le comportement du vieillissement dans les verres de spin et les verres structuraux par simulation numérique et par des expériences. Les similarités des théories développées indiquent qu'il y a une possibilité de connexion entre la dynamique lente dans les deux types de verres [28]. Pendant l'équilibration prolongée de ces systèmes, les fonctions de corrélation dynamiques et les fonctions de réponse dépendent du temps passé après la préparation de l'échantillon ou de l'âge du matériau. Ce comportement apparaît dans une large variété de matériaux désordonnés comprenant les polymères [230, 176], les verres moléculaires [168], les gels [49, 154] et les matériaux ferroélectriques désordonnés [4, 54].

La nature nous offre une grande diversité de systèmes présentant une dynamique lente. Les verres structuraux appartiennent à cette catégorie de matériaux. Bien que la structure de ces verres, qui semble figée à température ambiante, évolue en fait avec une cinétique extrêmement lente. Ce qui est aussi le cas des verres de spin ou encore les verres diélectriques. Une autre classe de systèmes regroupe les parois de Bloch dans un matériau ferromagnétique, les vortex dans les supraconducteurs, les dislocations... Enfin, une dernière classe présentant une dynamique lente regroupe ce que l'on pourrait qualifier de matériaux vitreux mous, tels que les mousses, les émulsions denses ou encore la matière granulaire. Le point commun à tous ces différents matériaux est que leur temps de relaxation (temps d'établissement de l'équilibre après modification des conditions extérieures) peut devenir extrêmement grand lorsqu'on les refroidit. Dès lors, ils nous apparaissent dans un état hors d'équilibre qui se manifeste par une évolution lente et spontanée de leurs propriétés au cours du temps : c'est ce qu'on appelle le vieillissement. Ce terme s'applique aux systèmes dont l'évolution vers l'équilibre est anormalement lente et qui, sur certaines échelles de temps, semblent être éternellement hors équilibre. Ce phénomène est d'autant plus frappant qu'il semble être très répandu.

gnétique, l'aimantation totale est nulle car les spins ont des orientations aléatoires et leur moyenne est nulle.

Le vieillissement a été étudié plus particulièrement dans les verres de spin [28] où il s'est avéré que cette voie de recherche constitue une importante démarche pour étudier et comprendre les propriétés des matériaux vitreux. Le principe de l'expérience, utilisée pour étudier le vieillissement des verres de spin, est très simple : l'échantillon, étant préparé à haute température ($T > T_g$), en présence d'un champ magnétique (de quelques gauss), puis refroidi à l'instant $t = 0$, à une température ($T < T_g$). Après un temps d'attente t_w , le champ magnétique est coupé et on commence les mesures de l'aimantation. Après une première relaxation rapide, une relaxation lente a été observée sur des échelles de temps de l'ordre de t_w . On dit que le verre de spin vieillit. Cet effet est observé sur toutes les échelles de temps accessibles, jusqu'à plusieurs semaines (des temps à comparer à l'ordre de temps de relaxation d'un spin qui est de l'ordre de $10^{-12}s$). L'étude de l'effet de la température sur le vieillissement, fait apparaître deux effets importants, à savoir le rajeunissement et la mémoire [143]. Ces effets sont étudiés dans le cas des verres de spin [143, 203]. En effet, il a été montré que les verres de spin sont très sensibles au changement de température. Dans la phase verre de spin, chaque pas de refroidissement tends à relancer le processus de vieillissement du verre de spin. Ce qui est appelé phénomène de rajeunissement du système. Ce processus tend à éloigner le système de son état d'équilibre. Avec un réchauffement, le système peut retrouver la mémoire d'un vieillissement précédent, effectué pendant le processus de refroidissement. Ce qui est appelé effet de mémoire.

7.3 Modèles de vieillissement

Historiquement, le phénomène de vieillissement a tout d'abord été considéré comme une difficulté expérimentale qui se manifeste par la non reproductibilité des mesures des différentes propriétés des matériaux vitreux. Mais, par la suite, cet aspect incontournable des matériaux complexes qui n'atteignent jamais l'équilibre sur des temps accessibles expérimentalement, s'est révélé être en fait un outil précieux pour l'étude des matériaux amorphes et la compréhension de leurs propriétés. Ainsi, il est apparu à la suite de nombreuses études (dont celles du vieillissement physique des verres de spin et des polymères, en particulier) qu'il s'agissait d'un phénomène parfaitement reproductible, et de surcroît assez peu dépendant de la structure microscopique des matériaux considérés. Ce qui nécessite alors de développer une théorie permettant de décrire les observations expérimentales. Très vite, les verres de spin, matériaux magnétiques désordonnés et frustrés, constitués de

moments magnétiques en interactions aléatoires (pouvant être modélisés par un Hamiltonien très général), sont apparus comme des systèmes modèles simples pour la physique statistique des systèmes complexes. Il a fallu cependant attendre quelques années pour que cet Hamiltonien commence à donner des résultats et ce n'est qu'au cours des dix dernières années que les études de la dynamique hors d'équilibre des verres de spin ont réellement pris leur envol. Pourtant, en dépit des efforts et des nombreux modèles phénoménologiques proposés, une description unifiée du phénomène de vieillissement n'existe pas encore.

Pour comprendre les phénomènes de vieillissement présents dans les divers matériaux amorphes, plusieurs approches expérimentales [3, 172, 230], théoriques [58, 79, 96] et des approches par simulations numériques [8, 59, 205] ont été développées. Il existe aujourd'hui une littérature abondante sur le sujet et il n'est bien sûr pas possible de faire ici une revue exhaustive et détaillée de l'ensemble des modèles. Un des mécanismes les plus simples, qui conduit à des phénomènes de vieillissement, est basé sur le concept de la croissance des domaines (cf. §7.3.1). Pour un certain nombre de modèles simples de champ moyen où les interactions ont une portée infinie, il a été possible de caractériser les propriétés de la dynamique hors d'équilibre et de montrer l'existence d'un régime de vieillissement.

Les différentes approches explorées pour expliquer les phénomènes de vieillissement dans les matériaux vitreux peuvent être groupées en deux grandes catégories. La première, inspirée de la théorie des verres de spin, appelée modèle dans l'espace des phases. Dans ce modèle, l'espace des phases présente un paysage d'énergie accidenté où le système peut se retrouver piégé dans des états métastables. Ces modèles s'attachent à décrire la dynamique hors équilibre comme une exploration lente et progressive d'un paysage d'énergie complexe, constitué d'un grand nombre d'états métastables séparés par des barrières d'énergie de toutes tailles. La seconde catégorie, issue du ferromagnétisme, est dite croissance de domaines et théories d'échelles. Ces modèles décrivent le vieillissement comme une mise en ordre progressive impliquant des processus de type croissance de domaines.

7.3.1 Croissance des domaines

Le cas le plus simple où les effets de vieillissement doivent apparaître est la phase de mise en ordre dans des systèmes purs. Cette croissance des domaines est le mécanisme

le plus simple qui conduit au vieillissement. Une longueur de corrélation augmente avec le temps d'attente t_w , créant ainsi des domaines de taille $\zeta(t_w)$. Ces domaines évoluent en suivant une loi en puissance avec le temps, c'est à dire qu'elles varient rapidement en fonction du temps même pour des températures très basses. Loin à l'intérieur d'un domaine, le système semble à l'équilibre, mais sur des échelles de temps comparables à t_w , les parois des domaines se déplacent sur des distances comparables à $\zeta(t_w)$, autrement dit le système évolue. Cette évolution avec une loi en puissance signifie que les temps de relaxation doivent être du même ordre de grandeur que les temps d'attente t_w . Ce comportement a été confirmé par plusieurs modèles de croissance comme le modèle d'Ising et par le modèle sphérique où il est possible de calculer explicitement les fonctions de corrélations à deux temps.

$$C(t_w + t, t_w) = C_\infty(t) + C_{AG} \left(\frac{t}{t_w} \right), \quad (7.1)$$

D'autres observables peuvent être aussi calculées, comme l'effet d'un champ magnétique extérieur sur le vieillissement. Il a été montré que la partie de la fonction de corrélation, due au vieillissement évolue comme $\zeta(t_w)^{-1}$ quand le temps t_w augmente.

La croissance des domaines dans les systèmes purs est gouvernée par les tensions de surface des domaines et ne nécessite pas une activation thermique, ce qui rend difficile la détection expérimentale des phénomènes de vieillissement dans ces systèmes parce que la taille typique des domaines atteint rapidement son maximum.

7.3.2 Espace des phases

Ce modèle est une approche inspirée des études en champ moyen [70, 178] et développée par Bouchaud et al. [29, 30, 31] dans les verres de spin. Ce modèle est d'une portée très générale, donc il est encore applicable aux autres matériaux vitreux. Le vieillissement se produit naturellement dans une situation de brisure faible d'ergodicité, qui correspond à une impossibilité statistique pour un système de réaliser des taux d'occupation d'équilibre entre les différents états métastables. Dans sa version la plus simple (le modèle des pièges simple), le vieillissement est décrit comme une marche aléatoire dans une collection de pièges équi-accessibles avec des temps de piégeage (τ). A chaque piège sont associées une aimantation M fixe et une susceptibilité ($\chi(w)$). Les propriétés d'un échantillon réel

sont alors obtenues en moyennant sur un ensemble de sous-systèmes décorrélés. Le lien avec la solution champ moyen correspond ici au choix particulier d'une distribution exponentielle pour les profondeurs de pièges [178]. Pour des processus thermiquement activés, ceci conduit à la distribution suivante pour les temps de piégeage :

$$\psi(\tau) = \frac{x\tau_0^x}{\tau^{1+x}}, \text{ pour } \tau \gg \tau_0 \quad (7.2)$$

où x est un exposant dépendant de la température et décrivant la structure de l'espace des phases.

Le point crucial est que $x < 1$ dans la phase verre de spin. Par conséquent, la valeur moyenne de $(\psi(\tau))$ diverge et le temps moyen nécessaire pour explorer l'ensemble des pièges (et atteindre l'ergodicité) est infini. Ce scénario est appelé brisure faible d'ergodicité dans le sens où l'équilibre n'est jamais atteint mais le système ne reste jamais piégé dans une région finie de l'espace des phases, ce qui conduit donc à une fonction de corrélation nulle asymptotiquement. Il s'agit là d'une situation très différente de la brisure d'ergodicité usuelle où le système peut atteindre assez rapidement une configuration d'équilibre mais reste piégé dans une certaine région de l'espace des phases. Puisque $x < 1$, la distribution des pièges est très large. Après une marche aléatoire pendant un temps t_w , le système a visité un grand nombre de pièges de courte durée de vie mais en un laps de temps relativement court en comparaison avec t_w . Une des propriétés générales de ces distributions larges est que les contributions les plus importantes proviennent des événements les plus grands, bien qu'ils soient rares. En conséquence, après un temps t_w , le système a la plus grande probabilité de se trouver dans un piège de temps caractéristique de l'ordre de t_w . Si le champ magnétique est modifié à cet instant, la plupart des sous-systèmes auront donc besoin d'un temps de l'ordre de t_w avant de pouvoir changer leur aimantation.

Ce modèle, qui se base sur une description statistique de l'espace des états métastables, permet de rendre compte du phénomène de vieillissement observé expérimentalement dans les relaxations de l'aimantation et sur la susceptibilité magnétique. En particulier, il explique très bien les lois d'échelles en $t = t_w$ qui y apparaissent naturellement. Cependant,

dans sa forme la plus simple, il ne permet pourtant pas d'expliquer les effets de rajeunissement et de mémoire observés dans les expériences où l'on fait subir des variations de température à un verre de spin pendant son vieillissement, ni par ailleurs l'existence d'une partie stationnaire. Pour rendre compte de ces aspects particuliers du vieillissement, une version plus élaborée a été développée [29] dans laquelle les états métastables du verre de spin (les pièges) sont organisés hiérarchiquement, sur un arbre, en fonction de la température. Il s'agit là en quelque sorte d'une image de pièges dans les pièges dans les pièges.

7.4 Vieillessement dans les différents systèmes vitreux

Le vieillissement, ce phénomène très étudié à la fois sur le plan expérimental, théorique et par simulation numérique dans les différents systèmes vitreux, est en fait un phénomène bien plus général. Il se manifeste dans un grand nombre de matériaux et systèmes vitreux : verres de spin, diélectriques désordonnés, polymères, gels, milieux granulaires... L'exemple le plus connu est sans doute le verre structural, qui lorsqu'il est refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse, se trouve dans un état métastable désordonné au lieu de former un cristal. Les propriétés de cet état vitreux dépendent alors fortement de la façon dont il a été obtenu, et évoluent lentement au cours du temps. Ainsi, le verre des vitres qui nous apparaît solide et stable à température ambiante n'est en fait qu'un liquide figé dans une configuration métastable et qui évolue avec une cinétique excessivement lente ressemblant très fortement à celle des verres de spin.

Il serait alors intéressant de faire l'analogie entre les verres structuraux et les verres de spin, où les phénomènes de vieillissement ont été étudiés intensivement ces dernières années. Pourtant, il existe bien des différences entre ces systèmes. L'une d'entre elles, par exemple, est la définition de la température de transition vitreuse T_g . Dans un verre structural, celle-ci est définie, assez arbitrairement, comme la température à laquelle la viscosité $\nu(T)$ atteint la valeur de 10^{13} Poises et dépend fortement de la vitesse de refroidissement. Qualitativement, comme l'illustre la figure 1.1 (cf. §1.1.3), plus le liquide est refroidi rapidement, plus il se vitrifie à une température élevée. Ainsi, dans le cas des verres structuraux, il est plus correct de parler de région de transition vitreuse, correspondant à un refroidissement dynamique, que d'une vraie température de transition vitreuse. Dans un verre de spin, au contraire, la température de transition vitreuse est très bien

définie et est associée à une transition de phase thermodynamique. D'autres différences existent aussi. En particulier, il existe dans les verres de spin un désordre gelé (les interactions aléatoires entre les moments magnétiques sont gelées du fait de leurs positions fixes), qui n'a pas d'équivalent dans les verres structuraux. Dans ces derniers, au contraire, les interactions entre atomes dépendent du temps puisque le désordre structural évolue au fur et à mesure que le système s'organise de mieux en mieux.

Des travaux récents [267] ont permis de rassembler la communauté des verres et celle des verres de spin. Il a été remarqué que les équations dynamiques issues de la théorie de couplage de mode, généralement utilisée pour décrire les verres au-dessus de T_g , sont formellement identiques à celles de certains modèles de verres de spin en champ moyen [267].

7.4.1 Les polymères vitreux

Les polymères vitreux constituent l'une des premières catégories de matériaux vitreux dans lesquels les phénomènes de vieillissement sont évoqués depuis longtemps. Le vieillissement dans ces matériaux a été particulièrement étudié pour leur variété et l'importance de leurs applications industrielles. Les polymères vitreux sont constitués de chaînes macromoléculaires. Cette structure est très loin d'être proche de la structure des verres structuraux ou des verres de spin. Malgré cette différence, les phénomènes de vieillissement se traduisent là aussi par une évolution lente et spontanée de différentes propriétés attachées au système comme par exemple le volume spécifique ou l'enthalpie. Le vieillissement dans les polymères est aussi observé sur d'autres grandeurs physiques comme, par exemple, la constante diélectrique complexe [18], analogue électrique de la susceptibilité magnétique des verres de spin. D'autres expériences [18, 48], avec des procédures similaires à celles utilisées dans les verres de spin pour étudier l'effet de variation de la température sur le vieillissement, ont été réalisées sur les polymères pour tester l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire.

7.4.2 Les verres dipolaires

Une autre classe très intéressante de systèmes vitreux est celle des verres dipolaires. Il s'agit de cristaux diélectriques désordonnés, constitués de moments dipolaires interagissant entre eux aléatoirement, qui présentent un comportement vitreux à basse tempéra-

ture. Comme dans le cas des verres de spin, le désordre des interactions est ici gelé puisque les positions de ces moments dipolaires sont fixes. Les relaxations dans les diélectriques désordonnés étudiés [5] sont très comparables aux relaxations de susceptibilité magnétique observée dans les verres de spin. Toutefois, contrairement aux verres de spin, la relaxation dépend fortement de la vitesse de refroidissement, comme les verres structuraux. Le vieillissement des verres diélectriques prend une forme assez similaire à celui des verres de spin, bien qu'il soit plus sensible à la vitesse de refroidissement.

7.4.3 Les liquides surfondus

Il est difficile d'étudier le vieillissement des verres structuraux usuels, comme le verre de vitre par exemple, car les températures de transition vitreuse T_g sont généralement trop élevées et rendent prohibitives les mesures d'effets aussi fins. Dans les verres structuraux, le vieillissement est surtout important dans la région de T_g , c'est-à-dire dans l'état appelé liquide surfondu. Toutefois, une étude d'un liquide surfondu simple [168], le glycérol, par opposition aux liquides plus complexes tels que les polymères ou les colloïdes, a permis de mettre en évidence ce vieillissement. La température de gel raisonnable du glycérol ($T_g = 190K$) et sa structure simple (liquide moléculaire à liaisons hydrogène) en font un bon exemple de verre structural.

7.4.4 Les colloïdes

Une autre classe de systèmes vitreux qui appartiennent à ce que l'on appelle la matière molle et qui est particulièrement étudiée à l'heure actuelle est celle des colloïdes, c'est-à-dire des collections de petites particules en suspension dans un solvant. Ces matériaux différents notablement des systèmes vitreux conventionnels puisque la température ne joue qu'un très faible rôle dans la mesure où la taille des particules en suspension est suffisamment grande pour les rendre insensibles à l'agitation thermique. Le paramètre de contrôle de la transition vitreuse est alors la fraction volumique des particules en solution qui, lorsqu'elle est augmentée, induit cette transition (les particules sentent alors leurs interactions et cherchent à s'organiser).

Un exemple de vieillissement a été observé dans les pâtes [51]. Il est bien connu que ces dernières, qui se présentent généralement comme des solides, peuvent être rendues fluides si on les soumet à une forte contrainte. Le retour à l'état solide, qui se produit alors natu-

rellement lorsque la contrainte est supprimée, fournit alors un exemple de vieillissement [49, 51].

7.5 Fonctions de corrélations à deux temps

Quand les temps de relaxation typiques dans un système sont supérieurs aux temps de l'observation ou de l'expérimentation, ces systèmes ne peuvent être considérés dans un état d'équilibre. Ils se trouvent en fait dans un état hors d'équilibre. Ces systèmes présentent des phénomènes de vieillissement. Il est donc nécessaire de considérer dans l'étude de ces phénomènes, non seulement le temps t au cours duquel s'effectue l'expérience (comme dans le cas d'une situation d'équilibre), mais aussi de garder en mémoire le temps d'attente passé t_w à partir du temps de l'obtention de la situation hors d'équilibre. Dans notre cas par exemple, le système est en équilibre à l'instant $t = 0$, à la température T_0 . A cet instant, il subit une trempe rapide vers une température très basse T . Le système évolue en fonction du temps pour chercher un état d'équilibre à la température finale T . On note alors t_w , le temps écoulé à partir de cette trempe jusqu'au début de la mesure des fonctions d'autocorrélation de la densité $C_A(t_w + t, t_w)$.

Pour une grandeur physique A , fonction des variables microscopiques du système (vitesse et position des particules dans un liquide, l'aimantation pour les verres de spin, ...), on définit les fonctions de corrélations à deux temps $C_A(t_w + t, t_w)$ par la relation suivante :

$$C_A(t_w + t, t_w) = \langle A(t + t_w)A(t_w) \rangle - \langle A(t + t_w) \rangle \langle A(t_w) \rangle \quad (7.3)$$

Pour un système à l'équilibre, les fonctions de corrélations entre deux observables A et B , $\langle A(\tau)B(0) \rangle$ sont données par la relation suivante :

$$\langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t + t_w)B(t_w) \rangle. \quad (7.4)$$

Ces fonctions dépendent uniquement de la différence de temps t . En d'autres termes, elles sont indépendante des temps d'attente t_w , temps à partir desquels les mesures sont prises. Les crochets signifient que l'on prend la moyenne sur un grand nombre de configurations préparées de manière identique².

Dans un système hors d'équilibre, ces fonctions de corrélation dépendent au même temps des deux quantités, la différence de temps et le temps t_w , le temps passé depuis l'obtention de la configuration hors d'équilibre. D'où la nécessité d'utiliser les fonctions de corrélation à deux temps pour étudier les phénomènes de vieillissement dans les matériaux hors d'équilibre.

Dans un système hors d'équilibre, nous utilisons les fonctions suivantes :

$$C_k(t_w + t, t_w) = \frac{1}{N} \sum_{j,l} \exp[ik(r_j(t_w + t) - r_l(t))], \quad (7.5)$$

$$C_{c,k}(t_w + t, t_w) = \frac{1}{N} \sum_j \exp[ik(r_j(t_w + t) - r_j(t))], \quad (7.6)$$

où r_j est la position atomique, k est le vecteur d'onde, t_w est les temps d'attente après la trempe et N représente le nombre total d'atomes. Ces fonctions représentent les fonctions de diffusion neutronique ou les fonctions de diffusion incohérente.

7.6 Vieillissement dans les verres de silice

Nous avons fait des simulations sur des systèmes de tailles différentes. Les boites de simulation utilisées contiennent respectivement 576, 1125, 4608 et 9000 atomes, ce qui correspond respectivement à des systèmes de 20, 25, 40 et 50 Å de coté. Pour chaque

2. A partir d'un système équilibré à hautes températures, le système subit une trempe à l'instant $t = 0$, on laisse le système évoluer pendant un temps t_w à partir duquel nous mesurons les fonctions d'autocorrélation de la densité.

système, nous avons suivi la procédure suivante : le système est stabilisé à une haute température (7000 K) pour obtenir un liquide homogène. Au temps $t=0$, le système subit une trempe rapide vers une basse température pour laquelle nous étudions le vieillissement. Puis le système évolue et relaxe pendant différents temps d'attente t_w après la trempe. Les simulations sont réalisées sur des temps de l'ordre de 1 ns. Les fonctions d'autocorrélation de la densité $C_{c,k}(t_w + t, t_w)$ sont évaluées pour différents temps d'attente t_w entre 0 et 100 ps en utilisant un vecteur d'onde k qui est égal à 2.8 \AA^{-1} . Cette valeur correspond au premier pic du facteur de structure pour la paire $O - O$. D'autres simulations ont été réalisées avec différents vecteurs d'onde.

7.6.1 Fonctions de corrélation à l'équilibre

Expérimentalement, il est impossible de mesurer et de déterminer, pour des systèmes atomiques, la dépendance temporelle et spatiale des fonctions de corrélation comme la fonction *self* de van Hove $G_s(r, t)$. Cependant dans les expériences de diffusion, il est plus simple de déterminer la transformée de Fourier de $G_s(r, t)$. Cette fonction est donnée par la relation 7.7, qu'on peut déterminer facilement dans les simulations de dynamique moléculaire. Les résultats peuvent être présentés par les fonctions intermédiaires de diffusion :

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_j \exp [ik(r_j(t) - r_j(0))], \quad (7.7)$$

La figure 7.1 (a) montre la dépendance temporelle des fonctions intermédiaires de diffusion pour les atomes d'oxygène à la température 3100 K et pour différents vecteurs d'onde ($1.86 \leq k \leq 3.72 \text{ \AA}^{-1}$). Ces fonctions ont un comportement qualitativement similaire pour tous les vecteurs d'onde. Nous allons maintenant regarder la dépendance temporelle de ces fonctions pour un seul vecteur d'onde et pour différentes températures (figure 7.1 (b)). Pour des temps très courts, les particules suivent un mouvement balistique, ce qui se traduit par une variation quadratique des fonctions intermédiaires. A hautes températures, ces fonctions suivent une variation exponentielle. Quand la température diminue, nous avons trouvé différents régimes dans la variation temporelle des fonctions intermédiaires. Après le régime observé à des temps très courts, les fonctions intermédiaires montrent un plateau. Ce plateau augmente quand la température diminue. Un comportement similaire a été observé dans le comportement du déplacement quadratique moyen (cf. §3.2.1). Ce

plateau est dû à la même raison que celle discutée dans le cas du déplacement quadratique moyen, c'est-à-dire l'effet de cage.

7.6.2 Fonctions de corrélation hors d'équilibre

Les fonctions d'autocorrélation de la densité, données par les équations 7.5 et 7.6, dépendent de plusieurs paramètres. Nous pouvons varier ces paramètres simultanément. Elles dépendent du temps t , du temps d'attente t_w et du vecteur d'onde k . Elles dépendent aussi de la température initiale avant la trempe, à partir de laquelle est obtenue la configuration de départ, et de la température finale après la trempe, c'est à dire la configuration vers laquelle le système évolue. Dans ce qui suit, nous discutons les résultats obtenus en utilisant comme vecteur d'onde la valeur $k = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$. Ce vecteur d'onde correspond au premier pic du facteur de structure [137] de la silice. Les fonctions d'autocorrélation de la densité ont été évaluées pour différents temps d'attente t_w allant de 0 à 100 ps après une trempe rapide. Les temps explorés dans ces simulations s'étalent sur des échelles de temps habituellement utilisées pour étudier les phénomènes de vieillissement. Des phénomènes similaires peuvent être observés expérimentalement sur des échelles de temps plus longues.

Sur la figure 7.2, nous avons représenté la dépendance temporelle des fonctions d'autocorrélation de la densité $C_k(t_w + t, t_w)$ pour $k = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$ pour deux systèmes de tailles différentes ((a) 9000 et (b) 1125 atomes) et des temps d'attente t_w variant entre 0 et 100 ps. Nous avons obtenus des comportements similaires pour d'autres valeurs de vecteur d'onde. Dans ce cas, le système subit une trempe rapide de 7000 K vers 3100 K. La figure 7.2 montre une forte dépendance des fonctions d'autocorrélation de la densité en fonction du temps d'attente t_w . Ceci montre que l'étude du vieillissement peut être bien décrite en utilisant des fonctions de corrélations à deux temps.

Nous constatons que les fonctions d'autocorrélation de la densité diminuent rapidement en fonction du temps (figure 7.2). Pour des temps très courts, cette décroissance est très rapide. Elle devient de plus en plus lente quand le temps t_w augmente. Cependant l'évolution des fonctions d'autocorrélation de la densité vers zéro ne signifie nullement que le système atteint l'équilibre. Ce comportement signifie que la configuration finale n'est pas corrélée avec la configuration de départ. Sur la figure 7.2, nous remarquons qu'en augmentant le temps d'attente t_w , la décroissance des fonctions d'autocorrélation de la densité est de plus en plus lente pour des temps de plus longs. Un temps d'attente t_w plus

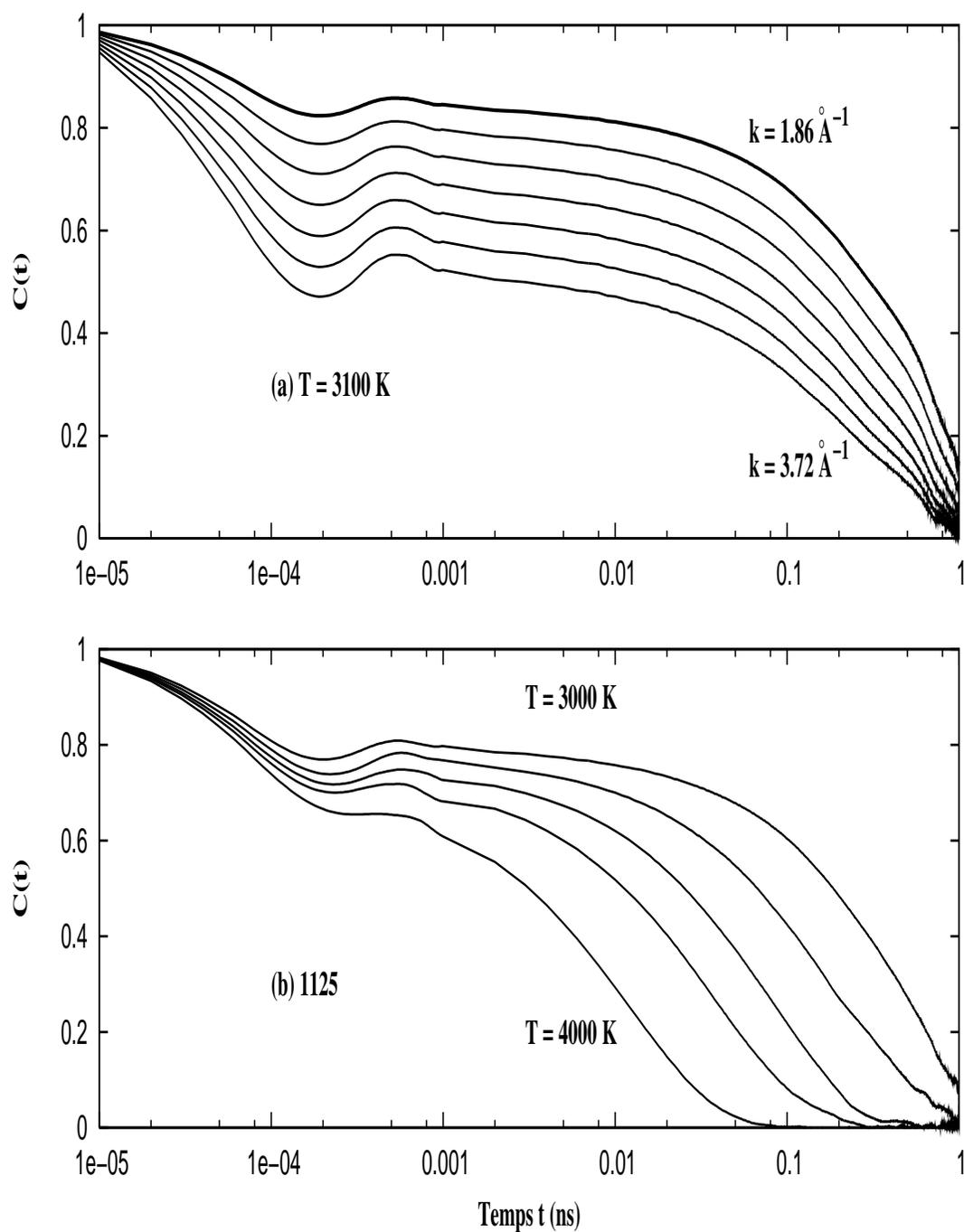


FIGURE 7.1 – Fonctions d'autocorrélation de la densité à l'équilibre pour un système de 1125 atomes : (a) pour différents vecteurs d'onde (compris entre 1.86 \AA^{-1} et 3.72 \AA^{-1}) à la température 3100 K, et (b) pour un vecteur d'onde, qui correspond au maximum du facteur de structure $S(q)$ et à différentes températures entre 3000 et 4000 K.

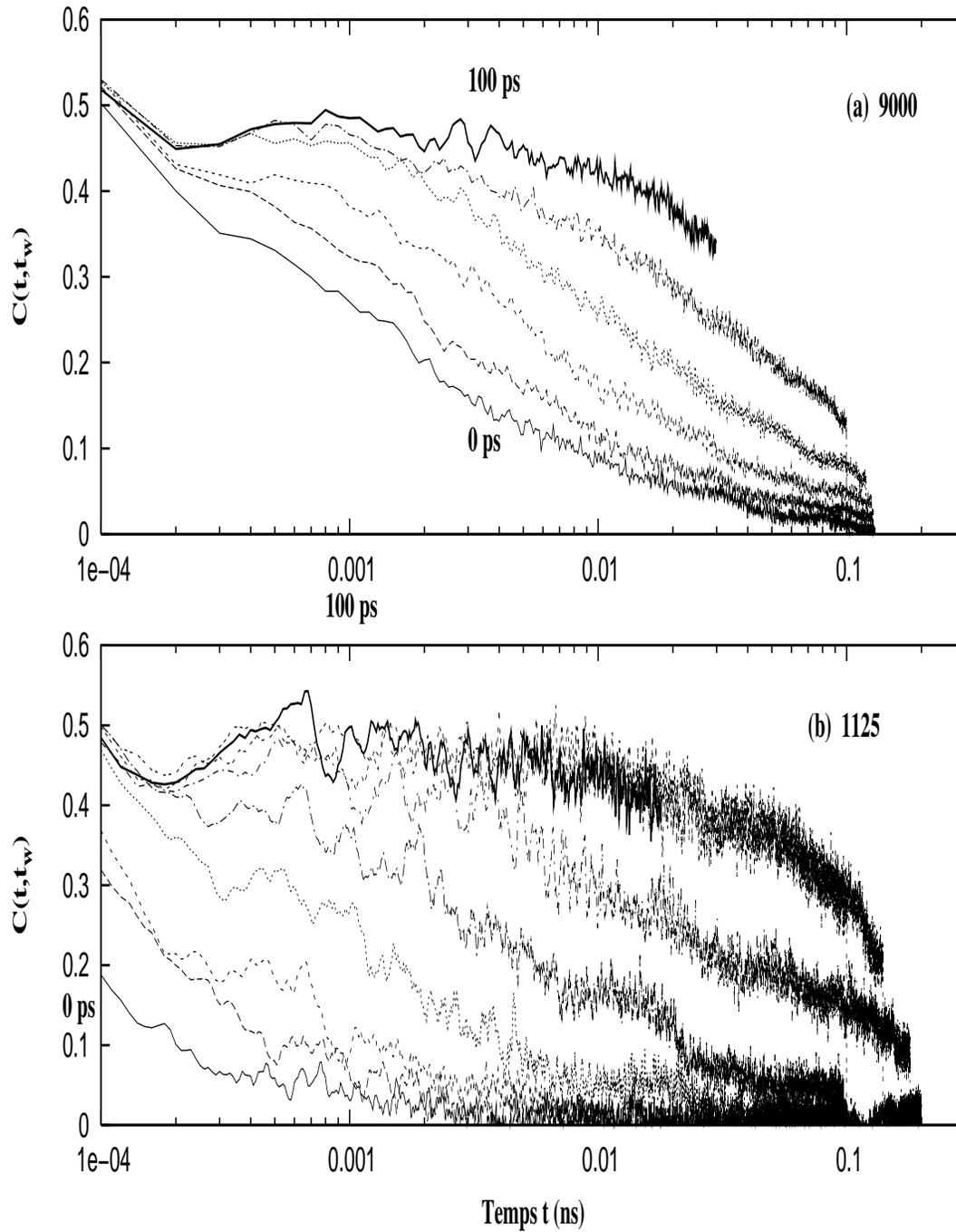


FIGURE 7.2 – Fonctions d'autocorrélation de la densité pour des systèmes de (a) 9000 atomes et (b) 1125 atomes et pour un vecteur d'onde de 2.8 \AA^{-1} à 3100 K, les différents temps d'attente t_w varient de 0 ps 100 ps.

long signifie que le système a beaucoup plus de temps pour se relaxer comparativement au temps initial juste après la trempe. La vitesse de décroissance des fonctions d'autocorrélation de la densité décroît moins vite que dans le cas des temps courts. Ce qui montre que ces fonctions d'autocorrélation de la densité dépendent fortement du temps d'attente t_w . L'augmentation des fonctions d'autocorrélation de la densité quand le temps t_w augmente, montre que le système n'a pas encore atteint son équilibre sur les échelles de temps de la simulation. Plus les temps t_w deviennent grands, plus le système se retrouve dans une configuration qui se rapproche de la configuration à la température finale. Cette évolution est un comportement typique du vieillissement [28]. En d'autres termes, pour des temps très courts, le système garde la configuration de départ, qui correspond à la configuration haute température. Au fur et à mesure que le temps passe, le système commence à se rapprocher de la configuration correspondant à la température finale.

Pour des temps très faibles, les particules suivent un mouvement balistique et pour des temps longs, les particules commencent à diffuser (cf. §3.2). Pour des temps intermédiaires, et à cause des cages formées par les particules voisines, plus particulièrement pour des basses températures, un plateau apparaît entre les temps courts et les temps longs. Ce plateau est de plus en plus visible quand la température diminue. Cette situation signifie que les particules passent plus de temps dans les cages formées par les particules voisines. Nous avons observé dans nos simulations la tendance de formation d'un plateau 7.2 quand le temps d'attente t_w se rapproche du temps de la simulation. Pour des temps très faibles, la relaxation est rapide. Cette relaxation est moins rapide quand le temps d'attente t_w augmente. Ceci se traduit par l'apparition d'un plateau. En d'autres termes, pour des temps très courts, le système se retrouve encore dans la configuration à haute température et ce n'est qu'au bout d'un certain temps t_w de l'ordre de la picoseconde que les particules sont influencées par la variation brusque de la température. Dans ce cas, les fonctions d'autocorrélation de la densité commencent à augmenter. Pour des temps longs, le système se rapproche de la configuration finale et la dynamique du système devient lente.

7.6.3 Effets de la taille sur le vieillissement de la silice

Des effets liés à la taille de la boîte de simulation ont été observés dans les études des propriétés dynamiques de la silice. Dans cette partie, nous voulons étudier les effets de la taille de la boîte de simulation sur le vieillissement dans la silice. Cette étude est menée dans le but de tester si le vieillissement peut être expliqué par une croissance des

domaines. Comme ce modèle est sensible à la taille de la boîte, alors il est probable que le vieillissement soit sensible à la taille du système. Si c'est le cas, alors le vieillissement dans la silice pourrait être en accord avec le modèle de croissance des domaines et des hétérogénéités dynamiques.

Nous avons fait des simulations sur des systèmes de tailles différentes (de 576 à 9000 K). Pour chaque simulation, le système subit une trempe rapide de 7000 K vers 3100 K. Les fonctions d'autocorrélation de la densité sont évaluées pour différents temps d'attente t_w après la trempe rapide. Nous avons constaté que les fonctions d'autocorrélation de la densité suivent le même comportement que celles représentées dans la figure 7.2. En comparant les fonctions d'autocorrélation de la densité pour les différents systèmes, nous avons constaté que la vitesse de décroissance de ces fonctions dépend fortement de la taille du système, comme le montre la figure 7.3.

Globalement, le comportement des fonctions d'autocorrélation de la densité est le même pour tous les systèmes étudiés. Le phénomène de vieillissement peut être observé dans les systèmes de faible ou de grande taille comme le montre la figure 7.2. Toutefois le détail de la décroissance des fonctions d'autocorrélation de la densité dépend très fortement de la taille du système, comme nous pouvons le constater sur la figure 7.3. Sur la figure 7.3, nous avons représenté les fonctions d'autocorrélation de la densité pour quatre systèmes de tailles différentes et pour des temps d'attente différents (20, 60 et 100 ps). Pour des temps très courts, les fonctions d'autocorrélation de la densité ne sont pas très différentes pour tous les systèmes. Ceci montre qu'à cette échelle de temps, les effets de la taille de la boîte sont négligeables. Ce qui n'est pas le cas pour des temps intermédiaires et des temps longs. Nous constatons que les fonctions d'autocorrélation de la densité obtenues pour des systèmes de faible taille (entre 576 et 1125 atomes) varient de la même façon. Ces fonctions sont du même ordre de grandeur pour tous les temps d'attente considérés. Il n'existe pas de différence significative dans les fonctions d'autocorrélation de la densité quand la taille du système varie entre 576 et 1125 atomes. En augmentant la taille de la boîte de simulation, la dynamique du système devient plus lente. Ce comportement est visible dans la figure 7.3 et se traduit par une vitesse de décroissance plus faible des fonctions d'autocorrélation de la densité obtenues pour des systèmes de tailles plus grandes. Nous avons observé, pour tous les temps d'attente que les fonctions d'autocorrélation de la densité correspondant à la boîte de 9000 atomes, décroissent moins vite

que celles obtenues pour le système de 4608 atomes, et encore beaucoup moins rapide que celles obtenues pour les systèmes de faible taille (576 et 1125 atomes).

De la figure 7.3, il ressort que les fonctions d'autocorrélation de la densité décroissent vers zéro sur des échelles de temps de l'ordre de 10 ps pour les systèmes de taille variant entre 576 et 4608 atomes. Cette échelle s'étend sur un temps de l'ordre de 100 ps quand la taille du système est grande (9000 atomes). Cette différence est plus visible et plus importante pour des temps d'attente très courts (figure 7.3 (a)). En augmentant le temps d'attente t_w , nous constatons que les fonctions d'autocorrélation de la densité ont tendance à se regrouper, comme le montre la figure 7.3 (b et c).

Conclusion

Nous avons montré au chapitre 6, que le vieillissement des hétérogénéités dynamiques est plus rapide pour les hétérogénéités associées aux atomes d'oxygène que celles associées aux atomes de silicium. Dans ce chapitre, nous avons évalué les fonctions d'autocorrélation de la densité pour différents temps après une trempe rapide du système, dans le but de comprendre le vieillissement dans la silice. Nous avons étudié le vieillissement de la silice en utilisant des systèmes de tailles différentes. Nous avons montré que les fonctions d'autocorrélation de la densité dépendent fortement du temps t_w passé après la trempe et de la taille de la boîte de simulation. Globalement, le comportement des fonctions d'autocorrélation de la densité est le même pour tous les systèmes. Le vieillissement peut être observé dans tous les systèmes. Pour une taille bien définie, la décroissance des fonctions d'autocorrélation de la densité est plus rapide pour des temps très courts. Cette décroissance devient de plus en plus lente quand le temps d'attente augmente. A partir de temps typiquement de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, nous avons observé l'apparition d'un plateau. Ce plateau signifie, que le système a besoin de beaucoup plus de temps pour se relaxer, cette relaxation est beaucoup plus rapide pour des temps très courts. Ce comportement a été observé pour tous les systèmes considérés et toutes les températures. Pour des temps d'attente très courts, les fonctions d'autocorrélation de la densité décroissent rapidement, ce qui signifie qu'à cette échelle de temps, le système se trouve encore dans une configuration proche de la configuration à haute température. En augmentant le temps d'attente, les fonctions d'autocorrélation de la densité sont décalées par rapport aux fonctions correspondantes à $t = 0$, et atteignent la valeur 0 pour des

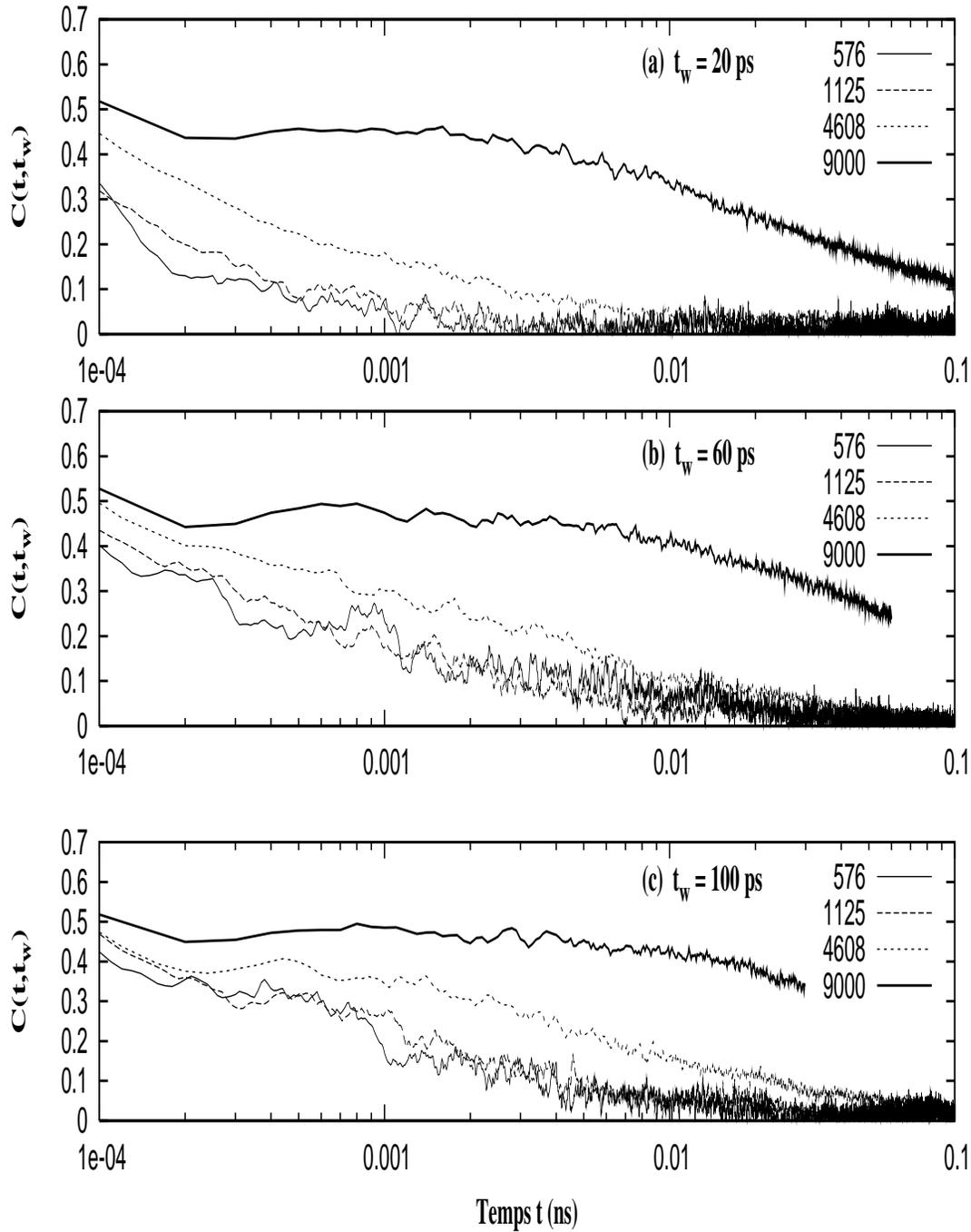


FIGURE 7.3 – Fonctions d’autocorrélation de la densité obtenues pour les différents systèmes (576, 1125, 4608 et 9000 atomes) et pour différents temps d’attente t_w : (a) 20, (b) 60 et (c) 100 ps, le vecteur d’onde correspond au maximum du facteur de structure $S(q)$ (2.8 \AA^{-1}).

temps d'attente plus grands. Ce qui signifie que le système commence à être influencé par le changement de la température. Le système a besoin de plus de temps pour se rendre compte du changement de la température et se rapprocher de la configuration de la température vers laquelle se fait la trempe.

En comparant, pour différents temps d'attente, les fonctions d'autocorrélation de la densité pour des systèmes de tailles différentes, nous avons montré que le vieillissement dépend fortement de la taille de la boîte. En effet, quand la taille de la boîte varie entre 576 et 9000 atomes, les fonctions d'autocorrélation de la densité sont très différentes. Ces fonctions décroissent rapidement dans des systèmes de faible taille. Pour des temps très courts, les fonctions d'autocorrélation de la densité sont très proches. Ceci montre que les effets de la taille de la boîte sont négligeables à cette échelle du temps. Les effets de la taille commencent à apparaître pour des temps intermédiaires et des temps longs. A partir des temps de l'ordre de la picoseconde, il existe un fort décalage entre les fonctions d'autocorrélation de la densité.

Nous avons observé que le vieillissement commence à apparaître à des temps extrêmement courts après la trempe. Le vieillissement semble ne pas s'arrêter pour les tailles de boîtes étudiées. Des études sont en cours pour répondre à ces questions.

Conclusion générale

Mon objectif le long de cette thèse a été d'étudier les phénomènes de vieillissement dans les matériaux amorphes par dynamique moléculaire hors d'équilibre. Je me suis consacré à l'étude du vieillissement dans la silice. Nous avons choisi la silice pour plusieurs raisons. D'un point de vue fondamental, la silice est un matériau arrhénien et nous pensons que ce caractère lui donnerait des propriétés particulières, telles que processus coopératifs différents, supposés contrôler la dynamique du système, et par conséquent le vieillissement. Pour mener cette étude, nous avons adopté un modèle de dynamique moléculaire basé sur la version modifiée du potentiel de BKS. Ce potentiel est, sans doute, le potentiel qui reproduit le mieux les propriétés dynamiques de la silice. Les interactions à longue distance ont été prises en compte par la méthode *reaction field*. Nous avons utilisé ce modèle pour générer des configurations pour différentes températures. Après stabilisation à haute température pour obtenir un liquide homogène, le système subit une trempe rapide vers des températures plus basses. Ces configurations sont analysées pour déterminer les propriétés statiques et dynamiques de la silice, étudier les phénomènes de coopérativité et mettre en évidence les phénomènes de vieillissement dans la silice.

Dans un premier temps, nous avons simulé les propriétés statiques de la silice pour différentes températures dans le but de montrer que l'utilisation de la méthode *reaction field* n'affecte pas la structure du verre de silice. Nous avons montré que les positions des premiers et seconds pics des fonctions de distributions radiales sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux des simulations antérieures, utilisant la méthode d'Ewald pour évaluer les interactions interatomiques. Le potentiel BKS donne une bonne distribution des angles $Si-O-Si$ et $O-Si-O$. Les distributions de ces derniers sont, eux aussi, en bon accord avec les résultats expérimentaux et avec les résultats des simulations trouvées dans la littérature. Ces résultats nous permettent de valider le modèle utilisé dans le cadre de la présente étude. En utilisant la méthode *reaction field*, le potentiel BKS reproduit la structure de la silice. Notons que la plupart des potentiels développés pour

l'étude de la silice reproduisent plus au moins bien les propriétés structurales de la silice. La différence entre les différents potentiels est que, même si les propriétés structurales sont bien reproduites, les propriétés dynamiques dépendent fortement du potentiel choisi. Par exemple, les coefficients de diffusion peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un modèle à l'autre. En utilisant un rayon de coupure de 10 \AA , nous avons pu obtenir des coefficients de diffusion qui sont en bon accord avec les résultats obtenus en utilisant la méthode d'Ewald. Pour toutes les températures considérées, les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène sont supérieurs à ceux des atomes de silicium. Pour de températures très basses, les coefficients de diffusion sont bien reproduits par des lois d'Arrhenius donnant accès à des énergies d'activation en bon accord avec les résultats expérimentaux de Brebec et Mikkelsen. Nous avons aussi étudié les effets de rayon de coupure sur les propriétés de la silice. Nous avons trouvé que les propriétés structurales sont très peu sensibles au changement de rayon de coupure. Une modification du rayon de coupure de la valeur 8 \AA à l'infini (méthode d'Ewald), ne donne que de faibles modifications des fonctions de distributions radiales. Tandis que les propriétés statiques sont très peu dépendantes du rayon de coupure, les propriétés dynamiques, par contre, en dépendent fortement. Nous avons trouvé qu'une augmentation du rayon de coupure donne des coefficients de diffusion plus grands que ceux obtenus par de petits rayons de coupure. En utilisant un rayon de coupure de 10 \AA , nous avons pu reproduire la dépendance arrhénienne des coefficients de diffusion à partir de la température 4000 K par contre dans le cas de la méthode d'Ewald (un rayon de coupure infini), cette température est de 3330 K . Les énergies d'activation obtenues en utilisant un rayon de coupure de 10 \AA sont nettement supérieures aux énergies d'activation obtenues en utilisant la méthode d'Ewald, et sont très proches des résultats expérimentaux de Mikkelsen et Brebec.

Les hétérogénéités dynamiques qui correspondent à l'agrégation des atomes les plus mobiles entre eux ou les moins mobiles entre eux, ont été trouvées dans des systèmes modèles et des systèmes fragiles par simulation numérique. Récemment, plusieurs expériences ont pu mettre en évidence l'existence des hétérogénéités dynamiques. Les atomes de différentes mobilités ont été sélectionnés en utilisant la dépendance temporelle du déplacement quadratique moyen. Nous avons utilisé les fonctions de distributions radiales des atomes d'oxygène et de silicium les plus mobiles et les moins mobiles en suivant la démarche adoptée pour montrer l'existence des hétérogénéités dynamiques dans les systèmes fragiles par Donati et al.. Nous avons pu montrer que les hétérogénéités dynamiques

existent aussi dans la silice. Ce qui est visible à la fois dans le comportement des fonctions de distributions radiales des atomes d'oxygène et de silicium les plus mobiles, ainsi que dans le comportement des paramètres non gaussiens associés. En effet, les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles sont très différentes des fonctions de distributions radiales de tous les atomes. Cette forte corrélation des atomes les plus mobiles, ne peut être expliquée que par la présence des agrégations des atomes les plus mobiles, ou en d'autres termes, des hétérogénéités dynamiques. La longueur de corrélation est de l'ordre de 1 nm à 3500 K. Elle est la même pour les hétérogénéités dynamiques associées aux atomes d'oxygène et aux atomes de silicium. Cette longueur de corrélation augmente quand la température diminue. Ces hétérogénéités évoluent différemment selon l'oxygène et le silicium. En effet les temps caractéristiques des deux types d'hétérogénéités sont différents. Pour les deux types d'atomes les temps caractéristiques augmentent quand la température diminue. Les temps associés aux atomes d'oxygène sont inférieurs à ceux associés aux atomes de silicium. Notons que lors de l'augmentation de la température, nous avons constaté que les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles et les fonctions de distributions radiales de tous les atomes sont identiques. Ce qui signifie que, les hétérogénéités dynamiques apparaissent lors du refroidissement du système.

Ces résultats nous ont motivés pour regarder de près le comportement de ces hétérogénéités dynamiques et en particulier d'étudier les mouvements coopératifs des atomes les plus mobiles et l'existence d'éventuels mouvements en chaînes dans la silice. En effet, en diminuant la température, nous avons observé des mouvements en chaînes des atomes les plus mobiles. En utilisant les fonctions de distributions de van Hove, nous avons montré que les hétérogénéités dynamiques dans la silice évoluent dans l'espace et le temps en formant des chaînes de quelques atomes. La probabilité de trouver un atome mobile à la position d'un autre atome mobile augmente avec le temps t et elle est maximale au temps t^* , puis diminue pour des temps longs. La valeur moyenne des chaînes de longueur n , qui mesure la taille des régions où les atomes sont coopératifs dans le contexte de la théorie d'Adam et Gibbs, n'est pas très différente dans ce système fort en la comparant aux systèmes fragiles. Dans la silice, la relation ($D = D_0 \times \exp(-A(\langle n \rangle - 1)/T)$), qui relie les coefficients de diffusion à la valeur moyenne des chaînes de longueurs n , n'est pas vérifiée. Pour un système arrhénien, comme c'est le cas de la silice, cette relation signifiera que la valeur moyenne des chaînes de longueur n serait constante. Une étude plus détaillée de ces chaînes, nous a montré que la taille moyenne des chaînes suit le même comportement en

fonction du temps que le paramètre non gaussien et qu'elles atteignent leurs maximum au même temps que le paramètre non gaussien. Les chaînes sont d'autant plus longues que la température est basse. Ces chaînes évoluent différemment selon l'oxygène et le silicium avec des temps caractéristiques qui correspondent aux temps caractéristiques des hétérogénéités dynamiques. Ces mouvements en chaînes sont liés aux mouvements coopératifs des atomes les plus mobiles. Plus encore les atomes les plus mobiles qui ne participent pas aux chaînes ne sont pas coopératifs. Finalement les mouvements en chaînes existent aussi bien dans les liquides surfondus forts que dans les liquides surfondus fragiles. Ceci nous laisse penser que les mouvements en chaînes constituent une caractéristique universelle des liquides surfondus.

En comparant les fonctions de distributions radiales des atomes les plus mobiles pour différents temps après la trempe, nous avons montré que ces hétérogénéités évoluent en fonction du temps. Le même constat peut être obtenu par la représentation des paramètres non gaussiens pour différents temps après la trempe. En d'autres termes, les hétérogénéités dynamiques vieillissent. Les hétérogénéités associées aux atomes d'oxygène et de silicium vieillissent différemment. Le vieillissement est plus rapide pour les atomes d'oxygène que celui associé aux atomes de silicium. Finalement, les hétérogénéités dynamiques apparaissent aussi bien dans les liquides surfondus forts que dans les liquides surfondus fragiles. Les hétérogénéités dynamiques constituent donc un comportement universel des liquides surfondus.

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons regardé plus en détails les phénomènes de vieillissement dans la silice. Comme nous avons déjà étudié le vieillissement des hétérogénéités dynamiques et des mouvements en chaînes, nous avons aussi étudié les phénomènes de vieillissement dans la silice en utilisant les fonctions d'autocorrélation de la densité. Pour tous les systèmes étudiés, nous avons montré que ces fonctions dépendent fortement du temps d'attente t_w . Pour chaque système, la décroissance des fonctions d'autocorrélation de la densité est plus rapide pour des temps t_w très courts. Ce qui signifie que le système se trouve encore dans la configuration correspondant à la température de départ. En augmentant t_w , nous avons constaté l'apparition d'un plateau et que la décroissance devient de plus en plus lente. Ce comportement signifie que le temps de relaxation est de plus en plus long. A partir de temps très courts, le système commence à être influencé par le changement brusque de la température, ce qui se traduit par une

augmentation des fonctions d'autocorrélation de la densité. Pour des temps intermédiaires et des temps longs, les fonctions d'autocorrélation de la densité tendent vers zéro pour des temps de plus en plus longs. En d'autres termes, le système commence à se rapprocher de la configuration correspondant à la température finale. Pour étudier les effets de la taille de la boîte sur le vieillissement, nous avons comparé les fonctions d'autocorrélation de la densité pour différentes tailles du système et différents temps t_w en utilisant le vecteur d'onde correspondant au maximum du facteur de structure. Nous avons constaté que pour des temps t_w très faibles, les effets de la taille de la boîte sont négligeables. Pour des temps intermédiaires et des temps longs, nous avons observé une forte dépendance des fonctions d'autocorrélation de la densité. La décroissance des fonctions d'autocorrélation de la densité est plus rapide pour des systèmes de faible taille.

Tout au long de cette thèse, nous avons montré que certains phénomènes qui apparaissent dans les liquides fragiles sont aussi présents dans les liquides surfondus forts. En effet les hétérogénéités dynamiques et les mouvements en chaînes peuvent constituer un comportement universel des liquides surfondus. L'étude du vieillissement peut permettre de comprendre en partie les phénomènes observés dans les matériaux amorphes.

Liste des publications et communications

1 Publications

1. *Screening dependence of the dynamical and structural properties of BKS silica*, **A. Kerrache**, V. Teboul, and A. Monteil, (in press : Chem. Phys.).
2. *An investigation of string-like cooperative motion in a strong glass-former*, V. Teboul, A. Monteil, L. C. Fai, **A. Kerrache**, and S. Maabou, Eur. Phys. J. B **40**, 49-54 (2004).
3. *Aging effects in supercooled silica : A molecular dynamics investigation*, **A. Kerrache**, V. Teboul, D. Guichaoua, A. Monteil, Journal of Non-Crystalline Solids **322** (2003) 41-45.
4. *Order and migration energies in $CoPt_3$ single crystal : experimental determination from neutron scattering and Monte Carlo simulations*, V. Parasote, E. Kentzinger, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, **A. Kerrache**, M. Zemirli, H. Bouzar and B. Hennion, in Defect and Diffusion Forum, Vol. **194-199** (2001) 403-410.
5. *Ordering Kinetics in $L1_2$ and $L1_0$ structures via a general Monte Carlo approach*, **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville and M. A. Khan, in Defect and Diffusion Forum, Vol. **194-199** (2001) 447-452.
6. *Monte-Carlo simulation of order-disorder kinetics in binary alloys*. **A. Kerrache**, H. Bouzar and M. Zemirli, Revue des Sciences et Technologie, *Synthèse* N° 10, (Juin 2001).
7. *Monte-Carlo simulation of order-disorder kinetics in 2D and fcc binary alloys*. **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville and M. A. Khan, Computational Materials Sciences, **17** (2000) 324-330.

2 Communications

1. *Phénomènes de vieillissement dans les verres de silice*, **A. Kerrache**, V. Teboul, and A. Monteil, Congrès général de la Société Française de Physique, Université de Lille, Septembre 2005.
2. *Vieillissement d'un verre de silice : Etude par dynamique moléculaire hors d'équilibre*, **A. Kerrache**, V. Teboul, A. Monteil and H. Bouzar, Congrès National de la Physique et ses Applications (CNPA), Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Décembre 2004.
3. *Mouvements en chaînes et hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue : Simulation par dynamique moléculaire*, **A. Kerrache**, V. Teboul et A. Monteil, 9^{ème} Journées de la Matière Condensée, Nancy (France), 30 août - 03 septembre 2004.
4. *Simulation par dynamique moléculaire hors d'équilibre du vieillissement des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue*, **A. Kerrache**, V. Teboul and A. Monteil, Journées de Simulations Numériques, Matière Condensée et Désordre, Interface Simulation / Expérience, Paris (Jussieu), 24-25 Mai (2004).
5. *A comparison of cooperativity in two different network glass formers : results from molecular dynamic simulations*. S. Maabou, **A. Kerrache**, V. Teboul, A. Monteil, 9th International Workshop on Disordered systems, Molveno-Andalo (Trento), Italy (10 - 13 March 2003).
6. *Aging effects in supercooled silica : A molecular dynamics investigation*, **A. Kerrache**, V. Teboul, D. Guichaoua, A. Monteil, Fourth Symposium SiO_2 and Advanced Dielectrics, September 16-18, 2002, Trento, Italy.
7. *Experimental and Monte-Carlo Simulation of Ordering kinetics in FePd $L1_0$ Compounds*, L. Messad, M. Hamidi, **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes and M. C. Cadeville, European Materials Research Society (E-MRS) 2001, Spring Meeting, Strasbourg (France) **June 5-8, 2001**.
8. *Migration energy in a $CoPt_3$ single crystal : experimental determination from phonon spectra and Monte-Carlo simulations*. V. Parasote, E. Kentzinger, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, **A. Kerrache**, M. Zemirli and B. Hennion, DIMAT-2000, Fifth International Conference on Diffusion in Materials, Paris, France, **July 17-21, 2000**.

-
9. *Ordering kinetics in $L1_2$ and $L1_0$ structures through a general Monte Carlo approach.* **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville and M. A. Khan, DIMAT-2000, Fifth International Conference on Diffusion in Materials, Paris, France, **July 17-21, 2000.**
 10. *Monte-Carlo Simulations of Order-Disorder Transitions in DO_{19} Intermetallic Compounds.* M. Hamidi, M. Zemirli, H. Bouzar and **A. Kerrache**, Sixth International Meeting on Materials Science (IMMS-6), University of M'sila, Algeria, **3-5 April 2000.**
 11. *Monte-Carlo simulation of order-disorder kinetics in two dimensional and fcc binary alloys.* **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville and M. A. Khan, European Materials Research Society (E-MRS) 1999, Spring Meeting, Strasbourg (France) **June 1-4, 1999.**
 12. *Monte-Carlo simulation of order-disorder kinetics in fcc binary alloys.* **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville and M. A. Khan, Congrès International en Sciences et Génie des Matériaux (ICMSE'99), USTHB - Alger (Algérie) **27-30 Novembre 1999.**
 13. *Ordre dans les composés intermétalliques de structure DO_3 et $B2$: Comparaison entre les simulations Monte-Carlo et l'expérience.* M. Benakki, M. Zemirli, H. Bouzar, **A. Kerrache** et M. Hamidi, Congrès International en Sciences et Génie des Matériaux (ICMSE'99), USTHB - Alger (Algérie) 27-30 Novembre 1999.
 14. *Simulations Monte-Carlo des transitions ordre-désordre dans les alliages binaires.* **A. Kerrache**, H. Bouzar, M. Zemirli, Sixièmes Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux (JMSM-98), Annaba (Algérie), **9-11 Novembre 1998.**

Bibliographie

- [1] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965) 139.
- [2] M. Aichele, Y. Gebremichael, F. W. Starr, J. Baschnagel, S. C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **119**, (2003) 5290.
- [3] M. Alba, M. Ocio, J. Hammann, *Europhys. Lett.* **2**, (1986) 45, *J. Phys. Lett.* **46**, (1985) L-1101, M. Alba, J. Hammann, M. Ocio, Ph. Refregier, *J. Appl. Phys.* **61**, (1987) 3683.
- [4] F. Alberici, P. Doussineau, and A. Levelut, *J. Phys. I*, **7** (1997) 329.
- [5] F. Alberici-Kious, J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, P. Doussineau, and A. Levelut. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 4987.
- [6] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, (1957) 1208.
- [7] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, New York (1990).
- [8] J. O. Andersson, J. Mattson, P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 8297.
- [9] C. A. Angell, C. T. Moynihan, M. Hemmati, *J. Non-Cryst. Sol.* **247** (2000) 319.
- [10] C. A. Angell, in : K. L. Ngai, G. B. Wright (Eds.), *Relaxations in Complex Systems*, US Office of Naval Research, Arlington, (1984), p. 3.
- [11] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, (2000) 3113.
- [12] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.* **102** (1988) 205-221, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Sol.*, **49**, (1988) 863.
- [13] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.* **131-133** (1991) 13-31.
- [14] C. A. Angell, *Science*, **267**, (1995) 1924-1935.
- [15] J. A. Barker, and R. O. Watts, *Mol. Phys.* **26**, (1973) 789.
- [16] R. M. Barrer, *Trans. Farad. Soc.* **38**, (1942) 322; **39**, (1943) 48.

- [17] J. Baschnagel, K. Binder, and H. -P. Wittmann, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, (1993) 1597.
- [18] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. *Eur. Phys. J. B*, **25**, (2002) 223.
- [19] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel, S. C. Glotzer, *Nature* **399** (1999) 246.
- [20] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund and R. Jullien, *Eur. Phys. J. B* **13**, (2000) 631.
- [21] U. Bengtzelius, W. Götze, and Sjölander, *J. Phys. C* **17** (1984) 5915.
- [22] H. J. C. Berendsen, in *Molecular dynamics and Protein Structure*, edited by J. Hermans (Polycrystal, western spring, 1985), pp.18-22; M. K. Gilson, A. Rashin, R. Fine, and B. Honig, *J. Mol. Biol.* **184**, 503 (1985); M. E. Davis, and J. A. McCammon, *Chem. Rev.* **90**, 509 (1990).
- [23] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. Van Gunsteren, A. Di-Nola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, (1984) 3684.
- [24] R. Bohmer, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **3**, (1998) 378.
- [25] R. Bohmer, G. Hinze, T. Jorg, F. Qi, H. Sillescu, *J. Phys. : Condens. Mater.* **12** (2000) A 383.
- [26] R. Bohmer, G. Diezemann, G. Hinze, et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 890 (1998).
- [27] R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell and D. J. Plazk, *J. Chem. Phys.* **99**, 4201 (1993).
- [28] J.-P. Bouchaud, L.F. Cugliandolo, J. Kurchan and M. Mézard, in *Spin Glasses and Random Fields*, ed. A. P. Young, World Scientific, 1998; J.-P. Bouchaud, L.F. Cugliandolo, J. Kurchan and M. Mézard, *Physica A* **226**, 243 (1996).
- [29] J.-P. Bouchaud and D.S. Dean. Aging on parisi's tree. *J. Phys. I France*, 5, (1995) 265-286.
- [30] J.-P. Bouchaud, E. Vincent, J. Hammann, *J. Physique I (France)* 4, (1994) 139.
- [31] J.-P. Bouchaud. *J. Phys. I (France)*, 2, (1992) 1705.
- [32] B. Boulard, C. A. Angell, J. Kieffer, and C. C. Phifer, *J. Non-cryst. Sol.* **140**, (1992) 350.
- [33] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot, and J. C. Martin, *Acta. Metall.*, **28** (1980) 327-333.
- [34] C. Brangian, W. Kob and K. Binder, *Europhys. Lett.* **53**, (2001) 756.
- [35] R. Bruning and K. Samwer, *Phys. Rev. B* **46**, (1992) 318-322.

-
- [36] R. Bruning and M. Sutton, Phys. Rev. B **49**, (1994) 3124.
- [37] L. Van Brutzel, E. Bouchaud, "Physics of Glasses", AIP Conference Proceedings **489** edit. by P. Jund, R. Julien, New York (1999) p. 231.
- [38] U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nucker, K. S. Gilroy and W. A. Phillips, Phys. Rev. Lett. **60**, (1988) 1318-1321 ; U. Buchenau, A. Wischnewski, D. Richter, and B. Frick, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 4035-4038.
- [39] F. Bueche, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1850 ; **24** (1956) 418 ; **30** (1959) 748.
- [40] P. Canster, M. Benoit, and W. Kob, Phys. Rev. B **70**, (2004) 184208.
- [41] H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo, M. P. Kennett, Phys. Rev. Lett. **88**, (2002), 237201 ; H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo, J. L. Iguain, and M. P. Kennett, cond-mat/0211558.
- [42] C. Chamon, P. Charbonneau, L. F. Cugliandolo, D. R. Reichman and M. Sellitto, cond-mat/0401326.
- [43] I. Chang and H. Sillescu, Phys. Rev. E **53**, (1996) 2992.
- [44] I. Chang, H. Sillescu, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 8794.
- [45] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, H. Sillescu, J. Non-Cryst. Sol. **172-174** (1994) 248.
- [46] M. T. Cicerone and M. D. Ediger, J. Chem. Phys. Chem. **104**, (1996) 7210.
- [47] M. T. Cicerone and M. D. Ediger, J. Chem. Phys. Chem. **103**, (1995) 5684.
- [48] S. Ciliberto, L. Bellon, and C. Laroche. Europhys. Lett., **51** (2000) 551.
- [49] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, and D. A. Weitz, Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 2275.
- [50] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballestat, and S. Mazoyer, J. Phys. C **15** (2003) S257.
- [51] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. Phys. Rev. Lett., **85** (2000) 4819.
- [52] M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. **31** (1959) 1164.
- [53] M. H. Cohen, and G. S. Grest, Phys. Re. B **20** (1979) 1077.
- [54] E. V. Colla, L. K. Cha o, M. B. Weissman, and D. D. Viehland, Phys. Rev. Lett., **85** (2000) 3033.
- [55] R. E. Courtland and E. R. Weeks, J. Phys. C, **15**, (2003) S359–S365.
- [56] G. N. Creaves, W. Smith, E. Giulotto, E. Panto, J. Non-Cryst. Sol. **222**, (1997) 13.

- [57] G. N. Creaves, *Phil. Mag. B*, **60**, (1989) 793.
- [58] L. Cugliandolo, J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 173.
- [59] L. Cugliandolo, J. Kurchan, F. Ritort, *Phys. Rev. B* **49**, (1994) 6331.
- [60] H. Z. Cummins, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, (1999) A95.
- [61] N. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Materials*, Adam Higler, Bristol, 1987.
- [62] P.G. Coombs, J.F. De Natale, P.J. Hood, D.K. McElfresh, R.S. Wortman, J.F. Shackelford, *Philos. Mag. B* **51** (1985) L39.
- [63] S. P. Das and G. F. Mazenko, *Phys. Rev. A* **34**, (1986) 2265.
- [64] E. A. DiMarzio, *Comp. Mat. Sci.* **4**, (1995) 317.
- [65] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *Nature* **410** (2001) 259.
- [66] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, T. M. Trusket & Lewis, *C. P. Adv. Chem. Eng.* **28**, (2001) 21.
- [67] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids : Concepts and principles*, (Princeton Univ. Press), Princeton, 1996.
- [68] R. G. Della Valle and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 2682.
- [69] D. D. Deppe, R. D. Miller, and J. M. Torkelson, *Journal of Polymer Science, Part B-Polymer Physics* **34**, (1996) 2987.
- [70] B. Derrida, *Phys. Rev. B* **24**, (1981) 2613.
- [71] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**, (1990) 1108.
- [72] B. Doliwa, and A. Heuer, *J. Phys. : Cond. Mat.* **15**, (2003) S849.
- [73] B. Doliwa and A. Heuer, *Phys. Rev. E* **61**, (2000) 6898.
- [74] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, W. Kob, and S. J. Plimpton, *Phys. Rev. E* **60**, (1999) 3107.
- [75] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, *Phys. Rev. Lett.* **82**, (1999) 5064.
- [76] C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 2338.
- [77] E. Donth, *J. of Non-Cryst. Sol.* **307**, (2002) 364.
- [78] E. Donth, *The glass Transition : Relaxation dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Material Science, Springer-Verlag, Berlin 2001.

-
- [79] V. S. Dotsenko, M. V. Feigelmann, L. B. Ioffe, Soviet Scientific Reviews, **15** (Harwood, 1990)
- [80] E.-J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers, Glass Transition*, Akademie Verlag, Berlin, 1992.
- [81] E. Dupree and R. F. Pettifer, Nature **308**, (1984) 253.
- [82] M. D. Ediger, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, (2000) 99.
- [83] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. Nagel, J. Phys. Chem. **100**, (1996) 13200.
- [84] S. R. Elliot, Nature **354**, (1991) 445.
- [85] B. M. Erwin, R. H. Colby, J. Non-Cryst. Sol. **307-310**, (2002) 225.
- [86] P. Ewald, Ann. Phys. **64**, (1921) 253.
- [87] H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, (1936) 283.
- [88] E. W. Fischer, Physica A **201**, (1993) 183.
- [89] S. Franz and J. Hertz, Phys. Rev. Lett. **74**, (1995) 2114.
- [90] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu and G. Fleischer, Z. Physik B **88**, (1992) 195.
- [91] G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc., **8**, (1925) 339.
- [92] D. J. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers* John Wiley, New York, 1980.
- [93] B. P. Feuston, S. H. Garofalini, J. Chem. Phys. **89**, (1988) 5818.
- [94] J. T. Fourkas, editor, *Supercooled liquids : advances and novel applications*, ACS Symposium Series, 0097-6156 ; 676, American Chemical Society, Washington DC (1997).
- [95] J. R. Fox and H. C. Andersen, J. Phys. Chem. **88**, (1984) 4019.
- [96] S. Franz, M. Mezard, Europhys. Lett. **26**, (1994) 209, Physica A **209** (1994) 1.
- [97] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego (1996).
- [98] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications* (Academic, San Diego, Calif.); London, 2002.
- [99] B. Frick, D. Richter, and C. Ritter, Europhysics Letters **9**, (1989) 557.
- [100] J. P. Garrahan, and D. Chandler, Phys. Rev. Lett. **89**, (2002) 035704.
- [101] J. P. Garrahan, and D. Chandler, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **100**, (2003) 9710.
- [102] P. H. Gaskell, J. of Non-Cryst. Sol., **222**, (1997) 1 ; P. H. Gaskell, J. of Non-Cryst. Sol. **293-295**, (2001) 146.

- [103] F.L. Galeener, *Philos. Mag. B* **51**, (1985) L1.
- [104] Y. Gebremichael, T. B. Schroder, F. W. Starr, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. E* **64**, (2001) 051503.
- [105] J. H. Gibbs, *Nature of the glass transition and the vitreous state*, In *Modern Aspects of the vitreous state*, J. D. MacKenzie (Ed.) Butterworth London, 152 (1960).
- [106] J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **25**, (1956) 185 ; J. H. Gibbs, and E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, (1958) 373.
- [107] M. Giordano, D. Leporini and M. P. Tosi, editors, *Non equilibrium phenomena in supercooled fluids, glasses and amorphous materials*, World Science, Singapore ; River Edge, NJ (1996).
- [108] N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003) 5506.
- [109] N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2003) 125501.
- [110] S. C. Glotzer, *J. Non-Cryst. Sol.* **274** (2000) 342.
- [111] S. C. Glotzer, N. Jan, T. Lookman, A. B. Issac, P. H. Poole, *Phys. Rev. E* **57**, (1998) 7350.
- [112] S. C. Glotzer, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, (1999) A285.
- [113] S. C. Glotzer, *Glasses and the glass transition challenges in materials theory and simulation*, *Computational Materials Science*, **4**, (1995) 4.
- [114] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51**, (1969) 3728.
- [115] W. Götze, *J. Phys. : Condens. Matter* **10** (1999) A1.
- [116] W. Götze, *Aspects of Structural glass transitions*, in *Liquids, freezing and Glass transition*, Ed. J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin, Part I, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1991, pp. 287-503.
- [117] W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55** (1992) 241.
- [118] S. C. Greer, *Adv. Chem. Phys.* **94**, (1996) 261.
- [119] D. I. Grimley, A. C. Wright, and R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Sol.* **119**, (1990) 49.
- [120] Y. Guissani, B. Guillot, *J. Chem. Phys.* **104**, (1996) 7633.
- [121] D. B. Hall, A. Dhinojwala, and J. M. Torkelson, *Phys. Rev. Lett.* **79**, (1997) 103.

-
- [122] G. Harrison, *Dynamics Properties of Supercooled Liquids*, Academic Press (INC.) London LTD. (1976).
- [123] J. P. Hansen and I. R. Mc Donald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 2nd edition, 1986.
- [124] M. Hemmati, C. A. Angell, *Physics Meets geology*, ed. M. Aoki, R. Hemley, Cambridge University Press (1998).
- [125] M. Hemmati, C. A. Angell, *J. Non.-Cryst. Sol.* **217**, (1997) 236.
- [126] Y. Hiwatari, H. Myagawa, T. Odagaki, *Solid State Ionics*, **47** (1991) 179; Y. Hiwatari, J. Habasaki, T. Muranaka, *J. Non-Cryst. Sol.* **235-237**, (1998) 115.
- [127] E. Hempel, G. Hempel, A. Hensel, C. Schick and E. Donth, *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000) 2460.
- [128] G. Hetherington, K. H. Jack, J. C. Kennedy, *Phys. Chem. Glasses* **5**, (1964) 130.
- [129] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Zimmermann and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **75**, (1995) 2851.
- [130] A. Heuer and A. Okun, *J. Chem. Phys.* **106**, (1997) 6176.
- [131] J. A. Hodgdon and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. E* **48**, (1993) 207.
- [132] E. Holmberg, *Astrophys. J.* **94**, (1941) 385.
- [133] J. Horbach and W. Kob, *Phys. Rev. E* **64**, (2001) 041503.
- [134] J. Horbach, W. Kob et K. Binder, *J. Chem. Geol.* **174**, (2001) 87.
- [135] J. Horbach and W. Kob, *Phys. Rev. B* **60**, (1999) 3169.
- [136] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *Philos. Mag. B* **77**, (1998) 297.
- [137] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell, *Phys. Rev. E* **54**, (1996) R5897.
- [138] M. M. Hurley and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* **52**, (1995) 1694.
- [139] J. Jackle, *Rep. Prog. Phys.*, **49**, (1986) 171.
- [140] E. Jenckel, *Z. Physik. Chem.* **184**, (1939) 309.
- [141] P. Jund, and R. Jullien, *Phil. Mag. A* **79**, (1999) 223.
- [142] G. P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayers, *J. Phys. Chem.* **93**, (1989) 2648.
- [143] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud, *Phys. Rev. L* **81**, (1998) 3243.
- [144] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, B. Gabrys, S.M. Bennington, *J. Non-Cryst. Sol.* **235-237**, (1998) 212

- [145] E. Kartini, M. F. Collins, B. Collier, et al., Phys. Rev. B **54**, (1996) 6292.
- [146] W. Kauzmann, Chem. Rev. **43**, (1948) 219.
- [147] K. Kawasaki, in *Phase transitions and Critical Phenomena*, eds. C. Domb and M. S. Green, Academic Press, London 1976.
- [148] W. K. Kegel and A. V. Blaaderen, Science **287**, (2000) 290.
- [149] A. Kerrache, V. Teboul, A. Monteil, Chem. Phys., (2005) (article sous presse.).
- [150] A. Kerrache, V. Teboul, D. Guichaoua, A. Monteil, J. of Non-Cryst. Sol. **322**, (2003) 41.
- [151] K. Kim, R. Yamamoto, Phys. Rev. E **61** (2000) R41.
- [152] T. R. Kirkpatrick, Phys. Rev. A **31**, (1985) 939.
- [153] T. R. Kirkpatrick, and D. Thirumalai, Phys. Rev. Lett **58**, (1987) 2091; T. R. Kirkpatrick, and D. Thirumalai, Phys. Rev. B **36**, (1987) 5388; T. R. Kirkpatrick, and P. G. Wolynes, Phys. Rev. B **36**, (1987) 8552.
- [154] A. Knaebel, M. Bellour, J. P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J. L. Harden, Europhys. Lett., **52**, (2000) 73.
- [155] C. Knight, *The freezing of supercooled liquids*, Princeton N. J. : Published for the Commission on College Physics by Van Nostrand (1967).
- [156] W. Kob, *Supercooled liquids, the glass transition and computer simulations, Lecture Notes for Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter*, Les Houches, July, 1-25, 2002; Les Houches Session LXXVII; Eds. J.-L. Barrat, M. Feigelman, J. Kurchan et J. Dalibard (Springer, Berlin, 2003). p. 199 -270.
- [157] W. Kob, J. Phys. : Cond. Mat. **11** (1999) R85.
- [158] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, Phys. Rev. Lett. **79**, (1997) 2827.
- [159] W. Kob, H. C. Anderson, Transp. Theory Stat. Phys. **24**, (1995) 1179; W. Kob, in *Experimental and Theoretical approaches to Supercooled Liquids : Advances and Novel Applications*, eds. J. Fourkas, D. Kivelson, U. Mohanty and K. Nelson, ACS Books, Washington 1997 : p. 28 ;
- [160] W. Kob, H. C. Anderson, Phys. Rev. **51**, (1995) 4626 ; **52**, (1995) 4134.
- [161] W. Kob, M. Nauroth, and F. Sciortino, J. Non-Cryst. Sol. **307-310**, (2002) 939.
- [162] J. H. Konnert and J. Karle, Acta Cryst. A **29**, (1973) 702.

-
- [163] J. D. Kubicki and A. C. Lasaga, *American Mineralogist* **73**, (1988) 941.
- [164] S. K. Lai and M. S. Lin, *J. Non-Cryst. Sol.* **117-118**, (1990) 907.
- [165] A. R. Leach, *Molecular modelling : principles and applications* (Prentice Hall, Harlow, England; New York, 2001).
- [166] J. Leisen, K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, *J. Non-Cryst. Sol.* **172-174**, (1994) 737.
- [167] R. L. Leheny, N. Menon, S. R. Nahel, D. L. Price, K. Suzuya and P. Thiagarajan, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996) 7783.
- [168] R. L. Leheny and S. R. Nagel. *Phys. Rev. B*, **57**, (1998) 5154.
- [169] D. A. Litton, S. H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Sol.* **217**, (1997) 250.
- [170] A. J. Liu and S. R. Nagel, editors, *Jamming and rheology : constrained dynamics on microscopic and macroscopic scales*, Taylor and Francis, London; New York (2001).
- [171] C. T. Limbach and U. Gonser, *J. Non-Cryst. Sol.* **106**, 399 (1988).
- [172] L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad, O. Beckmann, *Phys. Rev. Lett.* **51**, (1983) 911; P. Nordblad, L. Lundgren, P. Svedlindh, L. Sandlund, *Phys. Rev. B* **33**, (1988) 645.
- [173] E. Madelung, *Phys. Z.* **19**, (1918) 524.
- [174] A. H. Marcus, J. Schofield, S. A. Rice, *Phys. Rev. E* **60**, (1999) 5725.
- [175] Y. Matsui, *Phys. Chem. Miner.* **169**, (1988) 234.
- [176] Matsuoka S., *Relaxation Phenomena in Polymers* (Hanser, New York) 1992.
- [177] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, (1953) 1087.
- [178] M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro. *Spin glass theory and beyond*. World Scientific Lecture Notes in Physics, 0 :0, 1987.
- [179] H. Miyagawa and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A* **40**, (1989) 6007.
- [180] J. C. Mikkelsen, *Appl. Phys. Lett.* **45**, (1984) 1187.
- [181] R. S. Miller and R. A. MacPhail, *J. Phys. Chem.* **101**, (1997) 8635.
- [182] Moynihan, C. T. et al. in *The Glass Transition and the nature of Glassy State* (eds Goldstein, M. & Simha, R.) *Ann. NY Acad. Sci.* **279**, (1976) 15.
- [183] C. T. Moynihan and J. Schroeder, *J. Non-Cryst. Sol.* **160**, (1993) 160.

- [184] R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **2**, (1969) 164.
- [185] T. Muranaka and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **51**, (1995) R2735.
- [186] S. V. Nemilov, *Fiz. Khim. Stekla* **8**, (1982) 385.
- [187] J. Neufeind, K.-D. Liss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, (1996) 1341.
- [188] K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Sol.* **275**, (2000) 7.
- [189] M. I. Ojovan and W. E. Lee, *J. App. Phys.* **95**, 7 (2004) 3803.
- [190] C. Oglichler and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **59**, (1999) 811.
- [191] L. Olivier, X. Yuan, A. N. Cormack, and C. Jäger, *J. Non-Cryst. Sol.* **293-295**, (2001) 5366.
- [192] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, (1936) 1486.
- [193] D. N. Perera and P. Harrowel, *J. Chem. Phys.* **111**, (1999) 5441.
- [194] R. F. Pettifer, R. Dupree, I. Farnan and U. Sternberg, *J. Non-Cryst. Sol.* **106**, (1988) 408.
- [195] P. H. Poole, S. C. Glotzer, A. Coniglio, N. Jan, *Phys. Rev. Lett.* **78**, (1997) 3394.
- [196] P.H. Poole, *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **3**, (1998) 391.
- [197] P. H. Poole, C. Donati, and S. C. Glotzer, *Physica A* **261**, (1998) 51.
- [198] H. F. Poulsen, J. Neufeind, H.-B. Neumann, J.R. Schneider, M. D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Sol.* **188**, (1995) 63.
- [199] J. Qian, R. Hentschke and A. Heuer, *J. Chem. Phys.* **110**, (1999) 4514.
- [200] J. Qian, R. Hentschke and A. Heuer, *J. Chem. Phys.* **111**, (1999) 10177.
- [201] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, (1964) A405.
- [202] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (Cambridge University Press, Cambridge; New York, 1995).
- [203] Ph. Refregier, E. Vincent, J. Hammann, and M. Ocio, *J. Phys. (France)* **48**, (1987) 1533.
- [204] S. A. Reinsberg, X. H. Qiu, M. Wilhelm, H. W. Spiess, and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **114**, (2001) 7299.
- [205] H. Rieger, *J. Phys. A* **26**, (1993) L615.
- [206] H. N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, (1954) 370.
- [207] A. K. Rizos and K. L. Ngai, *Phys. Rev. E* **59**, (1999) 612.

-
- [208] E. Rössler, K.U. Hess, V. N. Novikov, J. Non-Cryst. Sol. **223**, (1998) 207.
- [209] Y. Rouault and A. Milchev, Phys. Rev. E **51**, (1995) 5905.
- [210] E. Vidal-Russel and N. E. Israeloff, *Nature*, **408**, (2000) 695.
- [211] E. Vidal Russell, N. E. Israeloff, L. E. Walther, and H. Alvarez Gomariz, Phys. Rev. Lett. **81**, (1998) 1461.
- [212] M. Russina and F. Mezei, Phys. Rev. Lett. **84**, (2000) 3630.
- [213] L. Rustzai and S. Kugler, J. Non-Cryst. Sol. **164-166**, (1993) 147.
- [214] B. Shiener, R. Böhmer, A. Loidl and R. V. Chamberlin, Science **274**, (1996) 752.
- [215] B. Shiener, R. V. Chamberlin, G. Diezemann and R. Böhmer, J. Chem. Phys. **107**, (1997) 7746.
- [216] R. Schilling, in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, eds. R. Rickert and A. Blumen, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [217] K. Schmidt-Rohr, and H. W. Spiess, Phys. Rev. Lett. **66**, (1991) 3020.
- [218] H. Schreiber, and O. Steinhauser, J. Mol. Biol. **228**, (1992) 909.
- [219] H. Sillescu, R. Bohmer, G. Diezemann, G. Hinze, J. Non-Cryst. Sol. **307-310**, (2002) 16.
- [220] H. Sillescu, J. Non-Cryst. Sol. **243**, (1999) 81.
- [221] J. R. G. da Silva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson and M. L. Rudee, Phil. Mag. **31**, (1975) 713.
- [222] P. E. Smith and W. F. van Gunsteren, in *Computer Simulation of Bimolecular systems*, edited by W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner, and A. J. Wilkinson, (Escom, Leiden, 1993), Vol. 2, pp.182-213.
- [223] P. E. Smith and B. M. Pettitt, J. Chem. Phys. **95**, 8430 (1991).
- [224] T. F. Soules, J. Non-Cryst. Sol. **49**, (1982) 29.
- [225] R. Speedy, Mol. Phys. **83**, (1994) 591.
- [226] F. W. Starr, S. Sastry, J. F. Douglas, and S. C. Glotzer, Phys. Rev. Lett. **89**, (2002) 125501.
- [227] J. F. Stebbins, J. V. Oglesby, and S. K. Lee, Chemical Geology **174**, (2001) 63.
- [228] F. H. Stillinger and J. A. Hodgdon, P. Rev. E **50**, (1994) 2064.
- [229] K. J. Strandburg, editor ; forceword by D. R. Nelson, *Bond-orientational order in condensed matter systems*, Springer-Verlag, New York (1992).

- [230] L. C. E. Struick, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Elsevier, Amsterdam) 1978.
- [231] G. Tammann, & W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156**, (1926) 247.
- [232] V. Teboul, A. Monteil, L. C. Fai, A. Kerrache, and S. Maabou, *Eur. Phys. J. B* **40**, (2004) 49.
- [233] V. Teboul, C. Alba-Simionesco, *J. Phys. : Condens. Matter.* **14**, (2002) 5699.
- [234] V. Teboul, S. Maabou, L. C. Fai, A. Monteil, *Eur. Phys. J. B* **43**, (2005) 355.
- [235] D. Thirumalai, R. D. Mountain, *Phys. Rev. E* **47**, (1993) 479.
- [236] A. Tolle, H. Schober, J. Wuttke, et al., *Phys. Rev. E* **56**, (1997) 809.
- [237] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **81**, (1998) 2727.
- [238] U. Tracht, A. Heuer, and H. W. Spiess, *J. of Non-Cryst. Sol.* **235**, (1998) 27.
- [239] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, M. Aoki and M. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 869.
- [240] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* **10**, (1969) 473.
- [241] B. W. H. Van Beest, G. J. Kramer, R. A. Van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, (1990) 1955.
- [242] A. K. Varshneya, in : *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic, San Diego, 1994.
- [243] P. Vashishta, R. K. Kalia, and J. P. Rino, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 12197.
- [244] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, (1967) 98.
- [245] H. Vogel, *Phys. Zeit.*, **22**, (1921) 645.
- [246] M. Vogel, S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 255901-1.
- [247] K. Vollmayr-Lee, *J. Chem. Phys.* **121**, 10 (2004) 4781.
- [248] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, and A. Zippelius, *J. Chem. Phys.*, **116**, (2002) 5158.
- [249] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, *Phys. Rev. B* **54**, (1996) 15808.
- [250] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, in *Computer Simulation Studies in Condensed matter Physics VIII*, edited by D. P. Landau, K. K. Mon, and H. B. Schüttler (Springer, Berlin, 1995), p. 117.

-
- [251] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, Europhysics Lett. **32**, (1995) 715.
- [252] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, J. Chem. Phys. **105**, (1996) 4714.
- [253] Chia-Ying Wang, M. D. Ediger, J. Chem. Phys. **112**, (2000) 6933.
- [254] J. Waser and V. Schomaker, Rev. Mod. Phys. **25**, (1953) 671.
- [255] E. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, Science **287**, (2000) 627.
- [256] E. R. Weeks and D. A. Weitz, Phys. Rev. Lett. **89**, (2002) 095704.
- [257] H. Weintraub, M. Ashburner, P. N. Goodfellow, et al., Science **267**, (1995) 1609.
- [258] M. Wilson, P. A. Madden, M. Hemmati, and C. A. Angell, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 4023.
- [259] J. Wong and C. A. Angell, Marcell Dekker, *Glass : Structure by spectroscopy*, New York, New York (**1976**).
- [260] L. V. Woodcock, C. A. Angell and P. A. Cheeseman, J. Chem. Phys. **65**, (1976) 1565.
- [261] A. C. Wright, J. Non-Cryst. Sol. **106**, (1988) 1.
- [262] R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **58**, (1998) 3515.
- [263] R. Yamamoto, A. Onuki, Phys. Rev. Lett., **81**, (1998) 4915.
- [264] M. Yang and R. Richert, J. Chem. Phys. **115**, (2001) 2676.
- [265] C. Y. Yang, D. E. Sayers, and M. A. Paesler, Phys. Rev. B **36**, (1987) 8122.
- [266] H. Yin and B. Chakraborty, Phys. Rev. Lett., **86**, (2001) 2058.
- [267] A. P. Young. *Spin glasses and random fields*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [268] E. Zaccarelli, G. Foffi, F. Sciortino, P. Tartaglia, and K. A. Dawson, Europhys. Lett. **55**, (2001) 157.
- [269] Zachariasen W. H., *The Atomic Arrangement in Glass*, J. of Am. Chem. Soc., **54** : (1932) 3841.
- [270] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Ed. Masson, Paris, 1982.
- [271] Yigang Zhang, Guangjun, Keith Refson and Yajuan zhao, J. Phys. Condens. Matter. **16**, (2004) 9127.
- [272] R. Zorn, Phys. Rev. B, **55** (1997) 6249.

Etude des processus de vieillissement des matériaux amorphes hors d'équilibre.

Nous utilisons des simulations par dynamique moléculaire hors d'équilibre pour étudier le vieillissement des verres de silice après une trempe rapide. Le présent modèle utilise la version modifiée du potentiel de van Beest et l'algorithme de Verlet pour résoudre les équations du mouvement. Ce potentiel reproduit relativement bien la structure et les propriétés dynamiques de la silice. Nous avons effectué des simulations dans un système comportant jusqu'à 9000 atomes pour ne pas avoir des effets liés à la taille de la boîte. Dans les conditions que nous utilisons ici, nous avons montré que ce modèle reproduit bien les propriétés statiques et dynamiques de la silice amorphe. Nous avons trouvé que des hétérogénéités dynamiques apparaissent dans la silice surfondue lorsque la température est inférieure à 4000 K. Ces hétérogénéités dynamiques augmentent pendant le processus de vieillissement. Les atomes d'oxygène et de silicium montrent des similarités du point de vue des hétérogénéités dynamiques mais ces dernières évoluent différemment en fonction du temps. Nous avons étudié de manière plus approfondie le comportement des hétérogénéités dynamiques dans la silice surfondue et leur vieillissement. Nous avons aussi observé dans cette gamme de températures, l'apparition des mouvements en chaînes pour les hétérogénéités dynamiques. Nous avons étudié le vieillissement de différentes grandeurs physiques après une trempe rapide. Ces chaînes se comportent d'une manière différente pour les atomes d'oxygène et les atomes de silicium. Nous observons aussi différents types d'agrégation d'atomes. En étudiant le vieillissement de ces différents agrégats, nous trouvons un vieillissement différent dans les diverses agrégations dynamiques.

Mots clés : Silice, Hétérogénéités dynamiques, Vieillissement.

Aging process in amorphous materials out of equilibrium.

Using molecular dynamics simulations we investigate the aging process in supercooled silica after a quench. We use the modified version of van Beest potential and the Verlet algorithm to integrate the equations of motion. It has been shown that this potential reproduces well the structure of silica. This potential is to our knowledge the best existing potentials to reproduce the dynamical properties of silica. The present simulations were carried out for systems of 9000 atoms. In these conditions, we show that this model reproduces the static and dynamic properties of silica which is a strong glass-former. We find that dynamical heterogeneities are present in silica for temperatures lower than 4000 K. These heterogeneities increase during the aging process. Oxygen and silicon atoms show similar heterogeneities but with a differing rate of change during aging process. We have also shown that the string-like motion is present when the temperature is lowered. We studied the changes of different observables after a rapid quench. We observe that oxygen and silicon atoms are heterogeneously moving in a string-like motion on different time scales to their maximum of non Gaussian parameters. The average string size increases with decreasing temperatures.

Key words : Silica, dynamical heterogeneity, aging, molecular dynamic.

Discipline : Physique.

Adresse : Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA), UMR-CNRS 6136, Université d'Angers, 2 boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex 01.
