



HAL
open science

Contraintes topologiques et rigidité dans les verres

Mathieu Bauchy, Matthieu Micoulaut

► **To cite this version:**

Mathieu Bauchy, Matthieu Micoulaut. Contraintes topologiques et rigidité dans les verres. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00805762

HAL Id: tel-00805762

<https://theses.hal.science/tel-00805762>

Submitted on 28 Mar 2013

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.

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
ÉCOLE DOCTORALE P2MC 389
Physique

THÈSE

préparée au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière
Condensée

Présentée et soutenue par
Mathieu BAUCHY

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

de l'Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI
Mention : PHYSIQUE

Contraintes topologiques et rigidité dans les verres

Thèse dirigée par Matthieu MICOULAUT

Soutenance prévue le 16 octobre 2012

Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Anne TANGUY	- Maître de conférences - Lyon I
	Normand MOUSSEAU	- Professeur - Montréal
<i>Directeur :</i>	Matthieu MICOULAUT	- Professeur - Paris VI
<i>Examineurs :</i>	Mathieu SALANNE	- Maître de conférences - Paris VI
	Ludovic BERTHIER	- Directeur de recherche CNRS - Montpellier II
	Roland PELLENQ	- Directeur de recherche CNRS - MiT
	Nicolas MENGUY	- Professeur - Paris VI

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
ÉCOLE DOCTORALE P2MC 389
Physique

THÈSE

préparée au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière
Condensée

Présentée et soutenue par
Mathieu BAUCHY

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

de l'Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI
Mention : PHYSIQUE

Contraintes topologiques et rigidité dans les verres

Thèse dirigée par Matthieu MICOULAUT

Soutenance prévue le 16 octobre 2012

Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Anne TANGUY	- Maître de conférences - Lyon I
	Normand MOUSSEAU	- Professeur - Montréal
<i>Directeur :</i>	Matthieu MICOULAUT	- Professeur - Paris VI
<i>Examineurs :</i>	Mathieu SALANNE	- Maître de conférences - Paris VI
	Ludovic BERTHIER	- Directeur de recherche CNRS - Montpellier II
	Roland PELLENQ	- Directeur de recherche CNRS - MiT
	Nicolas MENGUY	- Professeur - Paris VI

Remerciements

A venir

Table des matières

Introduction	1
1 Du verre ...	5
1.1 De l'état vitreux	5
1.1.1 Qu'est-ce qu'un verre ?	5
1.1.2 Du liquide au verre	6
1.1.3 Relaxation des liquides surfondus	8
1.1.4 Température de transition vitreuse	12
1.1.5 Théorie de Zachariasen	13
1.1.6 Au delà de Zachariasen, classification des verres	14
1.2 La silice	15
1.2.1 Unités structurales de base	16
1.2.2 Ordre et désordre à différentes échelles	17
1.3 Les silicates d'alcalins	19
1.3.1 De la silice aux silicates	19
1.3.2 Populations d'espèces Q_n	20
1.3.3 Répartition des alcalins	21
1.4 Les chalcogénures	22
2 ... au treillis mécanique	25
2.1 Théorie de la rigidité	25
2.1.1 Pourquoi s'intéresser à la rigidité ?	25
2.1.2 Rigidité dans les treillis mécaniques	26
2.1.3 Contraintes dans les verres	28
2.1.4 Algorithme général de dénombrement des contraintes	29
2.1.5 Preuves expérimentales	35
2.2 Phase intermédiaire	35
2.2.1 Observation expérimentale	35
2.2.2 Vers l'auto-organisation	38
2.2.3 L'algorithme "pebble game"	42
2.2.4 Les clusters grandissants	44
2.2.5 Autres types d'auto-organisation	45
2.3 Limitations et nécessité d'avoir recours à la Dynamique Moléculaire	47
2.3.1 Séparation de phase	47
2.3.2 Coordinences des atomes	47
2.3.3 Contraintes brisées	47
2.4 Objectifs de la thèse	48

3	Modélisation et méthodologie	51
3.1	Dynamique Moléculaire	51
3.1.1	Généralités	51
3.1.2	Ensembles	53
3.1.3	Potentiels classiques	55
3.1.4	Dynamique Moléculaire <i>ab initio</i>	56
3.1.5	Limitations	58
3.1.6	Classique vs <i>ab initio</i>	59
3.2	Exploitation structurale	60
3.2.1	Fonction de distribution de paire	60
3.2.2	Fonction de distribution radiale	61
3.2.3	Facteur de structure	62
3.3	Validation des modèles	62
3.3.1	Simulation classique : le silicate de sodium	63
3.3.2	Simulation <i>ab initio</i> : l'Arsenic-Selenium	69
3.4	De la Dynamique Moléculaire aux contraintes	74
3.4.1	Généralités	74
3.4.2	Contraintes Bond-Stretching (BS)	76
3.4.3	Contraintes Bond-Bending (BB)	79
3.5	Application aux verres tétraédriques	81
4	Effet de la composition sur la rigidité	87
4.1	Du flexible au rigide sur-contraint, l'exemple de Ge-Se	87
4.1.1	Objectif	87
4.1.2	Mouvement angulaire intra-tétraédrique	88
4.1.3	De la contrainte intacte à la contrainte brisée	90
4.1.4	Mouvement angulaire inter-tétraédrique	93
4.2	A la recherche de la phase intermédiaire, l'exemple de As-Se	94
4.2.1	Objectif	94
4.2.2	Transition de rigidité	94
4.2.3	Espace réel	98
4.2.4	Le FSDP comme marqueur de la phase intermédiaire?	99
4.2.5	Dynamique	104
5	Effet de la température	111
5.1	Généralités	111
5.1.1	Modèle de Gupta et Mauro	112
5.1.2	Objectif	113
5.2	Comptage des contraintes dans les liquides	113
5.2.1	Contraintes BS	114
5.2.2	Contraintes BB	116
5.2.3	Paramètres pour le modèle de Gupta et Mauro	118
5.3	Effet de la taille des atomes	120
5.3.1	Objectif	120

5.3.2	Méthode	121
5.3.3	Contraintes dans le verre	122
5.3.4	Contraintes dans le liquide	125
5.3.5	Paramètres pour le modèle de Mauro et Gupta	128
5.3.6	Étude des contraintes dépendant de la température par MD	129
5.3.7	Effet du cation sur la transition de rigidité	131
6	Effet de la pression	135
6.1	Influence de la pression sur la topologie	135
6.1.1	Objectif	135
6.1.2	Méthode	136
6.1.3	Équation d'état	137
6.1.4	Structure locale	138
6.1.5	Transition tétraédrique - octaédrique	141
6.2	Rigidité sous pression : phase intermédiaire	147
6.2.1	Contraintes sous pression	147
6.2.2	Phase intermédiaire sous pression	149
6.3	Signature dynamique	150
6.3.1	Méthode	151
6.3.2	Anomalies	156
6.3.3	Lien avec rigidité	158
6.4	Signature structurale	159
6.4.1	Ordre à moyenne portée	160
6.4.2	Anomalies du comportement du FSDP	163
6.4.3	Bilan sur la phase intermédiaire sous pression	166
6.5	Hétérogénéité des contraintes	166
6.5.1	Distribution spatiale	166
6.5.2	Percolation de rigidité	169
7	Conclusion	173
7.1	Résumé	173
7.2	Perspectives	175
	Bibliographie	177
	Liste des abréviations	205
	Liste des publications	207
	Résumé	209
	Abstract	210

Introduction

L'état vitreux, tant par sa nature difficile à appréhender que par la variété des systèmes mis en jeu, reste un des problèmes les plus difficiles de la science, à l'interface de la physico-chimie et de la science des matériaux. Et pourtant, dans cet océan de complexité, c'est à une théorie initialement des plus simples que nous allons nous intéresser au cours de ce mémoire. En effet, cette théorie, dite *théorie de la rigidité* ou *théorie des contraintes topologiques*, réduit les verres à de simples treillis mécaniques, les atomes n'étant plus reliés les uns aux autres que par des contraintes mécaniques. Bien que filtrant tous les détails microscopiques qui font la complexité des verres, la théorie de la rigidité a permis de prédire l'évolution en composition de nombreuses propriétés et d'identifier les compositions optimales de verres.

Bien qu'initialement dédiée aux verres covalents, comme les chalcogénures, dont le réseau est complètement connecté, la théorie de la rigidité a été étendue aux verres d'oxyde comme les silicates, et même à d'autres systèmes comme les protéines. Plus récemment, elle a également été élargie pour tenir compte des effets de température, cette dernière pouvant briser les contraintes par activation thermique. L'application de la théorie initiale à de nouveaux systèmes ou dans de nouvelles conditions thermodynamiques suscite à chaque fois de nouvelles questions mais offre en retour une meilleure connaissance de la nature des contraintes et des transitions de rigidité observées.

La Dynamique Moléculaire étant un moyen privilégié pour accéder au détail microscopique de la structure des verres, quelques tentatives pour relier cette technique de simulation à la théorie de la rigidité ont été proposées, avec plus ou moins de rigueur et/ou de succès. Il s'agit pourtant d'un enjeu considérable puisque la Dynamique Moléculaire pourrait permettre d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes de rigidité et de leurs liens avec la structure ou la dynamique des systèmes. C'est ce que nous nous proposons de faire au travers de cette thèse. En se basant sur de telles simulations, notre objectif est d'établir une méthode générale d'analyse de la rigidité et des contraintes topologiques, ceci dans le but de pouvoir l'appliquer à de nouveaux systèmes plus complexes et dans de nouvelles conditions thermodynamiques.

Dans une première partie, nous présenterons des généralités sur la nature des liquides et de l'état vitreux, sur la transition vitreuse ainsi que sur la classification des

verres. Nous y décrirons quelques caractéristiques des silicates et des chalcogénures, verres sur lesquels nous avons appliqué notre analyse de la rigidité.

La théorie de la rigidité sera quant à elle décrite dans la deuxième partie, au cours de laquelle nous aborderons la théorie initiale, son application, ses preuves expérimentales et la façon dont l'auto-organisation du réseau permet d'expliquer l'apparition d'une phase intermédiaire entre phase flexible et rigide. Nous y verrons également pourquoi, pour pouvoir utiliser avec confiance cette théorie, il est nécessaire d'avoir recours aux techniques de simulations comme la Dynamique Moléculaire.

Au cours de la troisième partie, plus technique, nous détaillerons les simulations de type Dynamique Moléculaire classique et *ab initio* utilisées et verrons que ces dernières permettent de simuler des verres de manière réaliste, tant par leur structure que par leur dynamique. Nous nous baserons pour cela sur les exemples du silicate de sodium et du mélange arsenic-sélénium. Nous présenterons ensuite la technique d'analyse de la rigidité que nous avons développée, et la façon dont cette dernière permet d'énumérer le nombre de contraintes dans le cas d'un verre d'oxyde. Enfin, nous verrons comment elle permet de mettre en évidence des différences de rigidité entre des verres tétraédriques présentant pourtant des structures de base identiques.

Au sein de la quatrième partie, nous étudierons les transitions de rigidité en fonction de la composition grâce à l'algorithme précédemment présenté. Nous prendrons pour cela l'exemple de Ge-Se et de As-Se, deux chalcogénures parmi les plus étudiés. Nous montrerons que notre algorithme permet de suivre l'état de rigidité des verres en fonction de la composition et de mettre en évidence l'existence de la phase intermédiaire. Nous verrons également que cette dernière présente des signatures dynamiques et structurales bien définies.

Dans une cinquième partie, nous étudierons l'effet de la température sur les contraintes topologiques en prenant l'exemple du silicate de sodium. De façon générale, nous établirons une représentation intuitive de la nature des contraintes. Nous montrerons que chaque contrainte peut être intacte ou thermiquement brisée en fonction de la température et que notre algorithme permet d'obtenir la fraction de contraintes intactes. Enfin, nous montrerons comment la nature du cation (sodium, potassium ou lithium) inséré dans le réseau de silice a une influence sur la position du seuil de rigidité.

Enfin, lors de la sixième partie, nous étudierons l'effet de la pression sur la rigidité des verres en se basant également sur l'exemple du silicate de sodium. Après une

étude structurale et topologique de l'effet de la pression sur ce verre, nous montrerons qu'un verre initialement flexible peut devenir rigide sous pression. Nous établirons également que, lors de la densification, le réseau s'auto-organise pour éviter de devenir sur-contraint. Ce faisant, nous rapporterons ainsi l'existence d'un analogue sous pression de la phase intermédiaire. Nous verrons que cette phase présente les mêmes signatures dynamiques et structurales que la phase intermédiaire habituellement obtenue en compositions. Nous mettrons enfin en évidence la répartition fortement hétérogène des contraintes brisées.

En se basant sur l'algorithme développé pendant la thèse, nous tenterons d'établir des principes généraux sur la transition de rigidité et sur l'existence de la phase intermédiaire. Nous mettrons ainsi en évidence les comportements similaires des différents verres étudiés (oxydes ou chalcogénures) et établirons des analogies sur la transition de rigidité, qu'elle intervienne par changement de la composition, de la température ou de la pression.

Du verre ...

Sommaire

1.1 De l'état vitreux	5
1.1.1 Qu'est-ce qu'un verre?	5
1.1.2 Du liquide au verre	6
1.1.3 Relaxation des liquides surfondus	8
1.1.4 Température de transition vitreuse	12
1.1.5 Théorie de Zachariasen	13
1.1.6 Au delà de Zachariasen, classification des verres	14
1.2 La silice	15
1.2.1 Unités structurales de base	16
1.2.2 Ordre et désordre à différentes échelles	17
1.3 Les silicates d'alcalins	19
1.3.1 De la silice aux silicates	19
1.3.2 Populations d'espèces Q_n	20
1.3.3 Répartition des alcalins	21
1.4 Les chalcogénures	22

1.1 De l'état vitreux

1.1.1 Qu'est-ce qu'un verre ?

Le verre est tellement présent dans notre vie quotidienne que la définition naïve que l'on pourrait en faire serait au mieux incomplète ou, au pire, fautive. En effet, la vision classique d'un solide transparent qui casse facilement n'est finalement adaptée qu'à un nombre restreint de verres. C'est notamment le cas des verres sodocalciques, constituants de base du verre à vitre, tandis que les chalcogénures ou les verres métalliques sont généralement opaques dans le spectre du visible et peuvent présenter une résistance à la cassure accrue. Citons également l'exemple particulièrement médiatisé du Gorilla Glass de Corning [1], un verre transparent dont une simple couche de quelques millimètres d'épaisseur suffit pour obtenir une

solidité étonnante, ce qui lui a permis d'être choisi par Apple pour la confection de la coque de son iPhone.

En 1933, l'*American Society for Testing Materials* (ASTM) se risqua à définir le verre comme étant "*un matériau inorganique originellement en fusion puis refroidi à l'état solide sans cristallisation*" [2]. Même cette définition est maintenant trop restrictive puisque l'on connaît de nombreux verres organiques [3] et que l'on a découvert que la fusion n'était pas le seul moyen de produire un verre.¹

Il est finalement plus aisé de définir un verre en s'interrogeant sur ce qui le distingue d'un solide cristallin classique. Par exemple, les verres ne se distinguent pas des cristaux pour leur densité, leurs propriétés mécaniques ou leurs propriétés thermiques. En revanche, contrairement à ces derniers, les verres sont caractérisés par une grande isotropie comme le montre l'absence de direction préférentielle dans l'analyse de leurs structures, révélées par des expériences de diffraction. A l'instar des liquides, les verres ne montrent enfin pas d'ordre à longue portée. Les verres peuvent donc être qualifiés de *solides non cristallins*. Ce terme regroupe cependant traditionnellement deux types de matériaux : les verres et les solides amorphes [6]. Gupta définit finalement le verre comme étant "*un solide possédant la structure d'un liquide et qui se transforme continuellement en liquide en étant chauffé*" [6, 2]. Cette définition permet de distinguer les verres des solides amorphes, comme le silicium amorphe (généralement noté a-Si), qui cristallise rapidement au dessus de 550°C lorsqu'il est chauffé [7].

1.1.2 Du liquide au verre

Le diagramme V-T représenté sur la figure 1.1 est sûrement celui permettant de comprendre au mieux le processus de formation d'un verre. Partons d'un liquide à haute température (point A). Lors du refroidissement, son volume décroît graduellement selon le chemin A-B-E. Le point B correspond au point de fusion (T_f) du cristal correspondant. A partir du point B, la cristallisation du liquide est thermodynamiquement favorable puisque son énergie de configuration est plus faible que celle du liquide. Si la cristallisation se produit, le volume du système décroît de façon brusque jusqu'au point C. Le volume du cristal ainsi formé décroît ensuite généralement lors du refroidissement (point D).

Cependant, le processus de cristallisation n'est possible que si le taux de cristallisation est suffisamment élevé. Si le refroidissement est assez rapide pour que le

¹Citons le procédé sol-gel [4] et le dépôt chimique par vapeur [5]

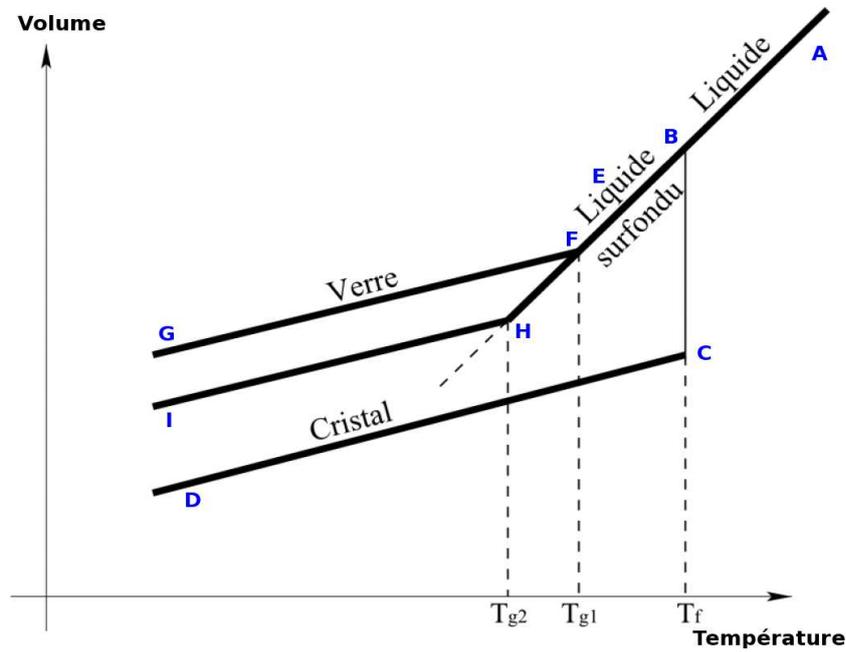


FIG. 1.1: Diagramme V-T représentant la formation d'un verre à partir d'un liquide.

processus de cristallisation n'ait pas lieu avant T_f , on parle alors de liquide surfondu (point E). Aucune discontinuité de pente du volume du système n'est observée. Cependant, au cours du refroidissement, les atomes deviennent de moins en moins mobiles, la viscosité augmentant avec la décroissance de la température. A une certaine température, les atomes ne peuvent plus s'arranger suffisamment rapidement pour que le système adapte son volume à la température. Le volume du système commence alors progressivement à décrocher et sa pente finit par être approximativement parallèle à celle du cristal (segment C-D). Le système se trouve alors dans l'état vitreux (point G). La température où se produit le changement de pente est appelée *température de transition vitreuse* T_g . Dans la littérature verrière, le point F est aussi nommé *température fictive* T_{fic} , ce qui laisserait supposer que le verre obtenu après refroidissement aurait une structure correspondant à celle du liquide surfondu à cette température T_{fic} .

Cependant, cette rupture de pente dépend très fortement du refroidissement que l'on applique puisqu'un refroidissement plus lent aboutit à une température de transition vitreuse plus faible (point H). L'état du système à basse température (point I) dépend donc de l'histoire thermique qu'a subie le liquide surfondu. Enfin, si on effectue des expériences dans le domaine $T < T_g$, les quantités mesurées dépendent

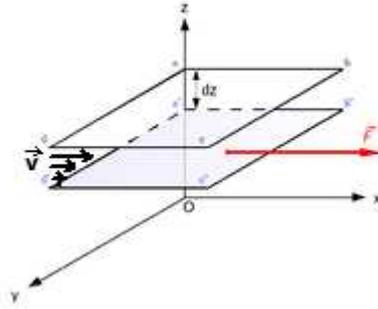


FIG. 1.2: Schéma illustrant la notion de viscosité de cisaillement. Le mouvement d'une couche de fluide entraîne l'apparition d'un gradient de vitesse au sein des autres couches. (Image libre de droit)

d'un temps d'attente t_w au bout duquel on a entrepris la mesure (ayant pris comme origine des temps la fin de la trempe du verre). Les verres sont donc des matériaux hors d'équilibre thermodynamique, conséquence de l'important temps de relaxation vers l'équilibre qui les caractérise.

1.1.3 Relaxation des liquides surfondus

1.1.3.1 Viscosité de cisaillement

Repartons de l'état liquide du système. La facilité à s'écouler, la fluidité, est l'un des paramètres permettant de distinguer deux liquides. On fait cependant plutôt l'utilisation de la propriété inverse : la *viscosité de cisaillement* η . Considérons un ensemble de couches de fluide de hauteur dz s'étalant selon l'axe x et positionnées les unes sur les autres selon l'axe z (voir le schéma 1.2). La viscosité peut alors être calculée via la relation suivante, établie par Newton :

$$\eta = \frac{F_x}{A_z} \left(\frac{dv_x}{dz} \right)^{-1} \quad (1.1)$$

où F_x est la force tangentielle à l'origine du cisaillement de couches de liquide de surface A_z les unes par rapport aux autres, ce qui induit un gradient de vitesse dv_x/dz entre les couches de fluide. Le rapport :

$$\sigma_{xz} = \frac{F_x}{A_z} \quad (1.2)$$

est appelé *contrainte de cisaillement*. La viscosité peut être vue comme une diffusion de quantité de mouvement du fait du gradient de vitesse. Dans l'état liquide, cette diffusion est intimement liée à la *diffusion particulaire* causée par les gradients de

densité particulière. Nous reviendrons sur la relation entre diffusion et viscosité dans le chapitre 6.

1.1.3.2 Temps de relaxation

Du fait de sa viscosité, un liquide à l'équilibre soumis à une perturbation (ou une fluctuation) va retourner (ou relaxer) vers un autre état d'équilibre après un certain temps τ , appelé *temps de relaxation*.

Viscosité et temps de relaxation sont des grandeurs proportionnelles puisqu'elles quantifient toutes les deux la vitesse à laquelle un fluide retourne vers l'équilibre après une perturbation. Elles sont reliées par le relation $\eta = G_\infty \tau$, le paramètre G_∞ reliant ces deux grandeurs étant le module de cisaillement instantané. Par ailleurs, ces deux grandeurs se comportent de la même façon avec la température : plus la température décroît, plus η et τ augmentent.

1.1.3.3 Le cas des liquides classiques

Pour les liquides non surfondus, dans le cadre du modèle de Debye, les processus de relaxation sont décrits par des fonctions présentant une décroissance exponentielle avec le temps de la forme :

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.3)$$

où τ est le temps de relaxation précédemment introduit. La dépendance avec la température T du temps de relaxation (ou de la viscosité) est généralement bien reproduite par la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_\infty \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

où E_A est l'énergie d'activation, interprétée comme étant la hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir une particule pour s'échapper de sa position d'équilibre locale et τ_∞ une constante. Cette loi d'Arrhenius est une loi générale décrivant les processus d'activation et a été initialement introduite pour caractériser la cinétique de réaction chimiques [8].

1.1.3.4 Le cas des liquides surfondus

Les liquides surfondus présentent cependant une relaxation anormale vis à vis de celle des liquides classiques. Les processus de relaxation en leur sein ne présentent plus de décroissance exponentielle [9], conséquence du fait que ces processus n'ont

pas lieu de manière homogène en raison de la viscosité toujours plus grande. Ils sont généralement caractérisés par la loi empirique :

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (1.5)$$

où β est un coefficient positif inférieur à 1.

D'autre part, pour de nombreux systèmes, la dépendance en température du temps de relaxation ou de la viscosité ne présente plus de comportement de type Arrhenius. Ces propriétés peuvent par exemple être décrites par la loi empirique de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) :

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{AT_0}{T - T_0} \right) \quad (1.6)$$

où T_0 est la température à laquelle τ serait infini, τ_0 un temps de relaxation de référence et A une barrière d'énergie typique du système [10].

Le degré de déviation de ce comportement par rapport à la loi d'Arrhenius a été utilisé par Angell [11] pour classer les liquides surfondus comme étant *forts* ou *fragiles*. Sont ainsi qualifiés de forts les liquides dont le comportement en température se rapproche de la loi d'Arrhenius et de fragiles ceux dont le comportement en diverge fortement, avec une variation importante de la viscosité, de plusieurs ordres de grandeur sur un intervalle de température réduit proche de $T = T_g$. Cette distinction peut s'observer de façon très visuelle sur la figure que Angell a popularisée (voir la figure 1.3).

Le caractère fort ou fragile d'un système peut être quantifié par *un indice de fragilité* m , donné par la formule suivante :

$$m = \left(\frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} \quad (1.7)$$

qui est simplement la pente de la viscosité à $T = T_g$ dans la figure d'Angell. Les liquides fragiles sont ainsi caractérisés par un indice m important comme le salol ($m=66$ [13]) ou l'orthoterphenyl ($m=82$ [13]) et les liquides forts par un faible indice m . La silice est par exemple l'un des verres présentant la fragilité la plus faible avec $m=25$ [13].

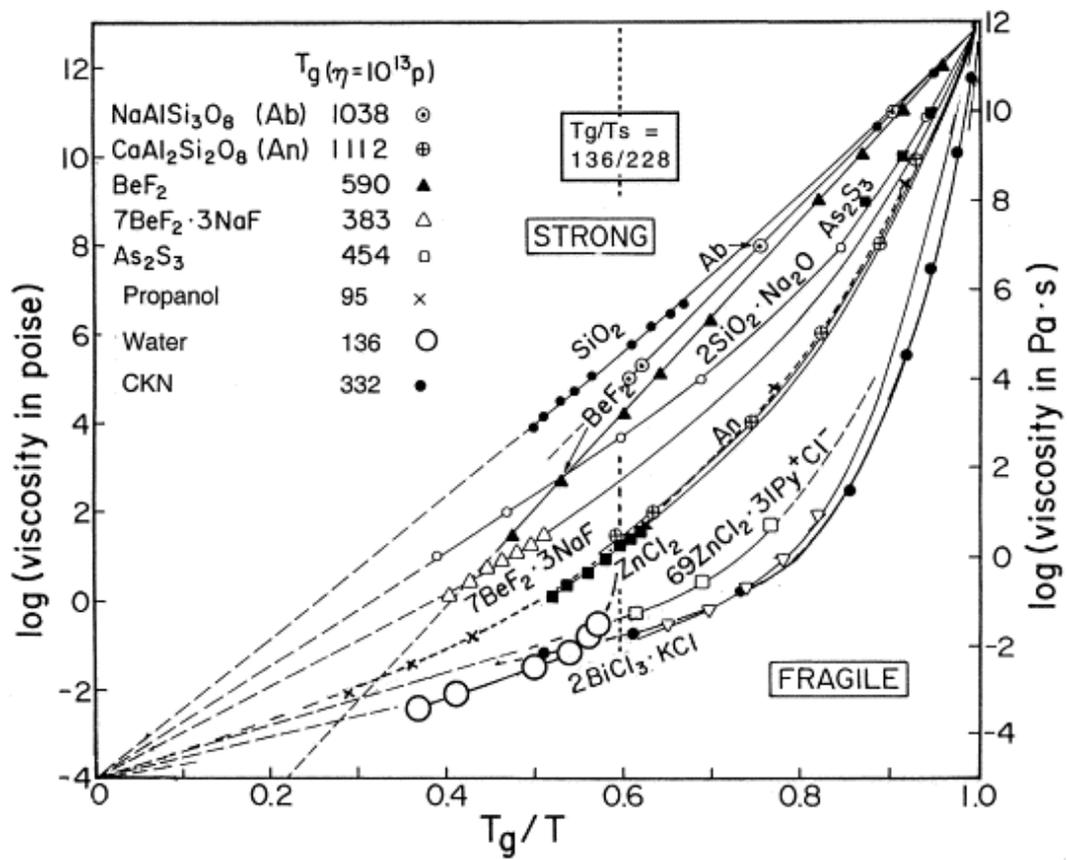


FIG. 1.3: Évolution de la viscosité en fonction de T_g/T pour différents systèmes, où T_g est la température à laquelle $\eta = 10^{13}$ poise. Figure tirée de la référence [12]

1.1.4 Température de transition vitreuse

Contrairement au point d'ébullition des solides cristallins qui peut être défini très précisément à partir des constantes thermodynamiques, la transition vitreuse se déroule sur une plage de températures dans laquelle le système relaxe de plus en plus difficilement vers l'équilibre compte tenu de l'augmentation importante du temps de relaxation τ . Cette incapacité à retourner vers un état d'équilibre est d'origine cinétique : le temps de relaxation devient supérieur au temps d'observation.

Il y a plusieurs façons de définir la température de transition vitreuse T_g . La première consiste à suivre l'augmentation de la viscosité dans le liquide surfondu. On peut alors imposer la condition $\eta(T = T_g) = 10^{13}$ poise, viscosité d'un solide usuel.

Une autre façon de caractériser la transition vitreuse lors du réchauffement d'un verre consiste à suivre avec la température la capacité calorifique :

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (1.8)$$

où dQ est la chaleur qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de dT à pression constante. Cette quantité augmente brusquement lorsque le système passe de l'état vitreux au liquide (voir la figure 1.4).

Expérimentalement, il est possible de déterminer C_p en effectuant une mesure de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC). On impose alors une rampe de température au système :

$$T(t) = T_i + qt \quad (1.9)$$

où q est le taux de refroidissement et T_i la température initiale. On peut alors mesurer le flux de chaleur qui en résulte :

$$\frac{dH_{\text{DSC}}(t)}{dt} = qC_P^{\text{App}} = qC_P + f(T, t) \quad (1.10)$$

Il est cependant nécessaire de distinguer dans le flux de chaleur total \dot{H}_{DSC} la contribution de la capacité calorifique C_P (échange thermique) d'une contribution cinétique, qui dépend de la température et du taux de refroidissement. Cette distinction est impossible à réaliser de façon précise avec une expérience DSC classique.

Pour remédier à ce problème, une nouvelle technique a été introduite dans les années 90 [15]. Le principe de cette technique (modulated DSC, MDSC) est de

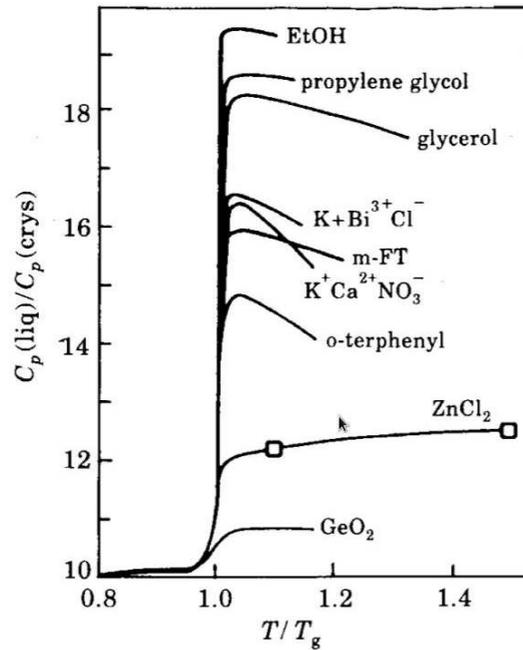


FIG. 1.4: Capacité calorifique de différents liquides réduite par celle du cristal correspondant. Image tirée de la référence [14]

moduler la température par une faible sinusoïde :

$$T(t) = T_i + qt + A \sin(\omega t) \quad (1.11)$$

où A est l'amplitude de la modulation et ω la pulsation. Typiquement, $q = 1\text{K/min}$, $A=1\text{K}$ et ω est choisi de façon à obtenir une période de 100s. Après une analyse de Fourier du flux de chaleur mesuré, il est alors possible de calculer la capacité calorifique du système, directement proportionnelle au signal ayant la même modulation que 1.11, et de mesurer le résidu qui augmente avec la température dans le domaine de la transition vitreuse.

1.1.5 Théorie de Zachariasen

Le papier de Zachariasen de 1932 [16] *The atomic arrangement in glass* a inspiré et influencé la recherche verrière pendant des décennies. La base de ce papier repose sur la constatation que les propriétés mécaniques des verres sont très proches de celles des cristaux correspondant. En ce sens, les interactions entre les atomes doivent être de même nature. Comme souligné ci-dessous, les spectres de diffraction indiquent cependant une absence d'ordre à longue portée dans les verres. Zachariasen fait donc l'hypothèse que les verres sont constitués d'un réseau aléatoire d'atomes.

Ce désordre impliquerait que l'entropie des verres soit supérieure à celle des cristaux correspondants, cette différence restant toutefois faible.

Dans sa description, Zachariasen considère un réseau formé de cations A et d'atomes d'oxygène O. A l'instar des cristaux, il considère que deux cations voisins (et leurs polyèdres respectifs) sont reliés par un unique atome d'oxygène (on parle alors de liaisons *corner-sharing*). Les distances inter-atomiques et les angles du polyèdre entourant le cation étant relativement bien fixés, la répartition aléatoire du réseau provient alors majoritairement des angles A-O-A. Zachariasen définit alors le verre comme étant *une substance qui peut former un réseau tridimensionnel étendu ne montrant pas de périodicité et caractérisé par une énergie comparable à celle du cristal correspondant*. Il accompagne cette définition de 4 règles régissant la formation des verres de composition A_mO_n :

1. Un atome d'oxygène O ne peut pas être lié à plus de deux cations A.
2. La coordinence des cations est faible, 3 ou 4.
3. Les polyèdres entourant les cations sont reliés par des sommets et non par des arêtes ou des faces.
4. Au moins 3 sommets d'un polyèdre sont partagés avec des polyèdres voisins.

Ces lois permettent d'effectuer un certain nombre de prédictions sur la structure locale et la possibilité ou non d'une substance ayant une formule donnée de former un verre. Ainsi, les oxydes de formule A_2O ou AO ne peuvent pas satisfaire les règles 1 et 2. Ces composés ne devraient donc pas être de bons formateurs vitreux, ce qui est confirmé par l'expérience. Les oxydes A_2O_3 peuvent satisfaire ces règles si les atomes d'oxygène forment des triangles autour des cations A (on peut notamment citer l'exemple de B_2O_3). Les oxydes de type AO_2 et A_2O_5 peuvent satisfaire ces règles et former des verres si chaque cation est entouré de 4 atomes d'oxygène (SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 en sont quelques exemples). Ce modèle de chimie structurale élémentaire a donc reçu un grand écho car ses prédictions étaient conformes à l'expérience [17].

1.1.6 Au delà de Zachariasen, classification des verres

On observe toutefois des formes si multiples de verre que la question d'un classement plus général a rapidement émergé, parallèlement aux travaux de Zachariasen. Dès les années 30, on choisit par exemple de se baser sur les éléments qui composent le verre en définissant deux grandes classes de matériaux : les oxydes, composés d'oxygène et d'un autre élément chimique moins électronégatif et les chalcogénures,

Atomes	Électronégativités
O	3,5
S, Se, Te	2,1 - 2,6
Si, Ge, Sn	1,8 - 2,0
Alcalins Li, Na, K...	0,8 - 1,0
Alcalino-terreux Mg, Ca...	0,9 - 1,6

TAB. 1.1: Électronégativités de divers éléments du tableau périodique

contenant un élément de la colonne 16 du tableau périodique (soufre, sélénium, tellure... voir la section 1.4).

Alternativement, on peut également classer les verres en plusieurs grandes familles en se basant sur la nature des liaisons chimiques mises en jeu : les verres ioniques, covalents, métalliques, iono-covalents... Il est possible d'évaluer le caractère ionique/covalent d'une liaison entre deux atomes en comparant leurs électronégativités (voir le tableau 1.1). L'oxygène, dont l'électronégativité est très élevée, tend à créer des liaisons ioniques avec des charges très localisées. En revanche, les chalcogénures ont tendance à former des liaisons covalentes (avec des électrons davantage délocalisés) [18].

A l'intérieur de la famille des oxydes, Zachariassen [16] a également identifié plusieurs comportements différents et les a classés en trois grandes catégories : les *formateurs de réseau*, qui participent à la formation du réseau vitreux (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 ...), les *modificateurs de réseau*, qui n'intègrent pas le réseau vitreux et qui le dépolymérisent en brisant des liaisons entre les unités structurales des formateurs de réseau (Na_2O , K_2O , CaO ...) et les *oxydes intermédiaires*, qui ont un rôle mixte selon la composition du verre (Al_2O_3 , PbO ...) et peuvent jouer tantôt le rôle de formateur, tantôt celui de modificateur.

Revenons maintenant plus en détail sur le formateur de réseau emblématique, la silice (SiO_2), utile pour ce qui suit.

1.2 La silice

La silice (SiO_2) est le point de départ de nombreuses études et d'applications industrielles. En effet, il s'agit à la fois d'un verre fondamental, ayant fait l'objet de nombreux modèles et du constituant de base de la majorité des verres utilisés dans le commerce, verres à vitre ou verres domestiques. Il montre effectivement des

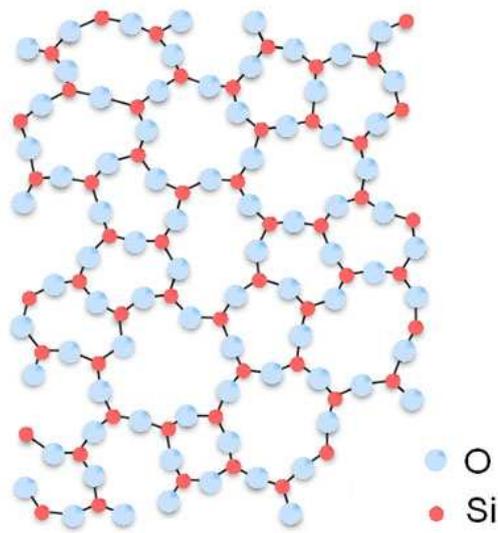


FIG. 1.5: Schéma de principe d'un réseau de silice vitreuse. Pour tenir dans le plan, les atomes de silicium ne sont représentés qu'avec 3 voisins au lieu de 4. (Image libre de droit provenant du MIT Open Courseware)

propriétés intéressantes : une grande résistance à la corrosion, une bonne isolation électrique, un coefficient d'expansion thermique très faible et une bonne transparence, notamment aux UV.

La silice de grande pureté est néanmoins un matériau coûteux, ce qui limite son utilisation industrielle aux domaines de pointe comme les miroirs astronomiques ou les fibres optiques. Indépendamment de la difficulté d'obtenir un matériau pur, la température de transition vitreuse élevée de la silice (de l'ordre de 1450K) implique le recours à un grand apport d'énergie pour pouvoir la façonner. Compte tenu de la difficulté d'en effectuer une trempe depuis une température élevée, les verres industriels sont généralement un mélange de silice et d'autres composés.

1.2.1 Unités structurales de base

La silice est sûrement le verre dont la structure est la plus simple... mais elle est pourtant loin d'être parfaitement déterminée au delà de sa structure locale. Comme le montrent les schémas 1.5 et 1.6, le réseau de la silice est constitué de tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$ reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène situés aux sommets [19, 20]. Chaque oxygène reliant deux structures tétraédriques est ainsi appelé *oxygène pontant* (*Bridging Oxygen* ou BO). Dans la silice pure, quasiment tous les atomes d'oxygène sont pontants (à l'exception de quelques rares défauts).

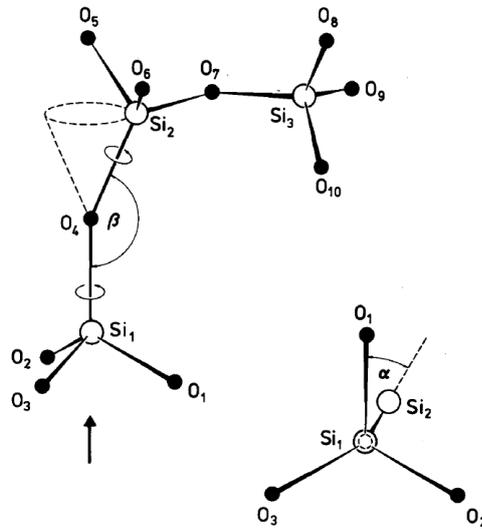


FIG. 1.6: Définition de l'angle de liaison β et de l'angle diédral α . Figure tirée de la référence [19].

La façon dont deux atomes de silicium voisins sont reliés est définie par l'angle de liaison Si-O-Si β et par un angle de torsion, ou angle diédral, α . D'après la figure 1.6, l'angle diédral entre deux atomes de silicium Si_1 et Si_2 reliés par l'oxygène pontant O_4 est défini comme étant l'angle entre les projections des droites (Si_1O_1) et (Si_1Si_2) sur le plan $(O_1O_2O_3)$.

La distance Si-O ainsi que les angles O-Si-O définissant le tétraèdre étant relativement bien fixés, le désordre du réseau provient principalement de l'angle Si-O-Si qui relie deux atomes Si et de l'angle diédral qui définit l'orientation relative de deux tétraèdres voisins.

1.2.2 Ordre et désordre à différentes échelles

L'ordre à courte portée correspond à celui qui est imposé par les géométries définissant la structure locale du réseau. Même si cette définition est relativement arbitraire, on peut considérer qu'il s'étend jusqu'à environ 5 Å, puisqu'il tient compte non seulement du type des différents atomes, de leurs coordinences, mais également des distances de liaisons (Si-O), des angles de liaisons (Si-O-Si, O-Si-O), des angles de torsion et des distances des 1^{ers} voisins (O-O, Si-Si). L'ordre à moyenne portée (5-10 Å) contient principalement des informations sur la statistique des anneaux d'atomes. Celle-ci peut être déterminée expérimentalement dans de rares cas [21] ou,

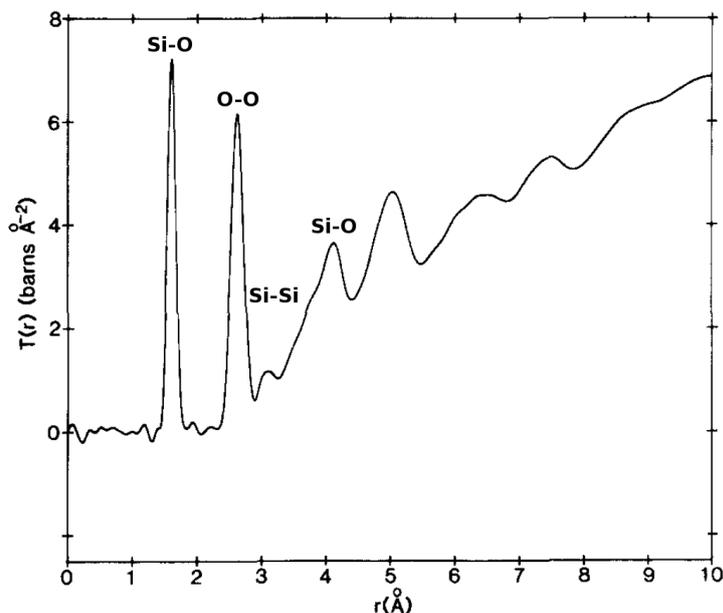


FIG. 1.7: Fonction de corrélation totale de la silice pure, obtenue par diffraction de neutrons [23].

de façon plus courante, par analyse numérique [22]. L'ordre à longue portée ($>10 \text{ \AA}$) traduit principalement les fluctuations de composition et de densité à grande distance.

Ces ordres se retrouvent dans la fonction de distribution radiale (voir la section 3.2.2), obtenue par diffraction de neutrons, qui est donnée en figure 1.7 [23]. On notera que les différents pics tendent à s'élargir avec la distance entre les paires d'atomes du fait du désordre apparaissant à grande distance. La position des pics permet d'estimer les distances entre premiers voisins (résumées dans le tableau 1.2.2). Dans l'exemple mentionné, la silice, le 1^{er} pic correspond aux corrélations Si-O (distance de coordination des atomes Si). L'aire sous ce premier pic permet de confirmer une coordinence de 4 pour les atomes Si. Le 2^{ème} pic correspond aux corrélations entre atomes d'oxygène premiers voisins, c'est-à-dire entre les atomes d'oxygène d'un même tétraèdre. Au delà de 6 \AA , il devient délicat de donner une signification aux pics du fait de l'importance croissante du désordre et des multiples contributions de seconds voisins.

Ce type de résultat expérimental, s'il n'est pas jumelé à d'autres mesures (rayons X, substitutions isotopiques...), ne permet pas d'accéder à l'ensemble des données structurales du réseau (décomposition de la fonction de corrélation entre paires

Paire d'atomes	Distance
Si-O	1,62 Å
O-O	2,65 Å
Si-Si	3,12 Å

TAB. 1.2: Distances de liaison entre paires d'atomes dans la silice.

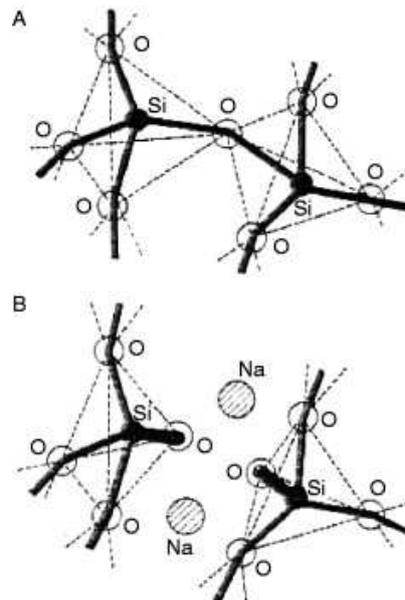


FIG. 1.8: Schéma de principe de la transformation de BO en NBO. Image tirée de la référence [24].

d'atomes, voisins différenciés, facteurs de structure partiels...). Dans ce cas, seul l'usage d'une simulation moléculaire peut permettre d'avoir un accès direct à la position des atomes et donc à l'ensemble des propriétés structurales, y compris celles inaccessibles expérimentalement (statistiques des anneaux, corrélations diverses...).

1.3 Les silicates d'alcalins

1.3.1 De la silice aux silicates

Selon la classification de Zachariasen [16], les alcalins sont des modificateurs de réseau. Ils ont donc tendance à dépolymériser le réseau et à en occuper des sites interstitiels. La réaction de dépolymérisation de la silice SiO_2 par un alcalin M peut être schématisée par l'équation suivante ou la figure 1.8 :

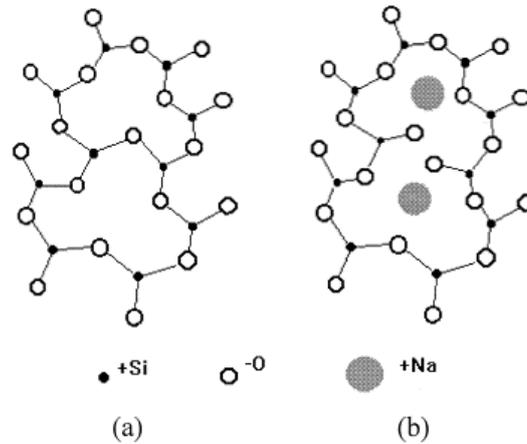


FIG. 1.9: Schéma de principe d'un réseau de silice pure (a) et d'un réseau de silicate de sodium (b). Les alcalins occupent des sites interstitiels vacants au sein du réseau de silice. Image tirée de la référence [25].



Ainsi, chaque cation M tend à transformer un oxygène pontant (BO) en un *oxygène non-pontant* (*Non-Bridging Oxygen* ou NBO). Une représentation symbolique de la position des alcalins au sein du réseau est donnée sur la figure 1.9. La création de NBOs entraîne une diminution de la connectivité du réseau et une augmentation de la diffusion en phase liquide (baisse de la viscosité), de la conduction électrique et de la corrosion.

1.3.2 Populations d'espèces Q_n

Suivant la figure 1.8, l'environnement des Si est souvent caractérisé par des structures locales ou unités Q_n ($n=0..4$), une unité Q_n correspondant à un atome de silicium entouré de n BOs (et donc de $4-n$ NBOs). A titre d'exemple, une unité Q_0 correspond à un atome Si entouré de 4 NBOs (tétraèdre isolé) représentant la composition SiO_2-2M_2O (4 alcalins M et donc 4 NBOs pour 1 Si), alors que l'unité Q_4 représente l'unité de base de la silice. Ainsi, à mesure que la concentration d'alcalins augmente, les unités Q_4 de la silice laissent progressivement leur place à des unités Q_3 puis Q_2 ... Plusieurs modèles ont été proposés pour prédire les distributions de Q_n avec la composition. Par le biais d'arguments statistiques, le *Random Network Model* (RNM) [26] prévoit la coexistence de tout type d'unité Q_n . Le modèle ordonné [27] repose quant à lui sur le fait que la dépolymérisation du réseau n'est pas aléatoire et prédit ainsi l'apparition successive de Q_3 , puis de Q_2 lorsque tous les

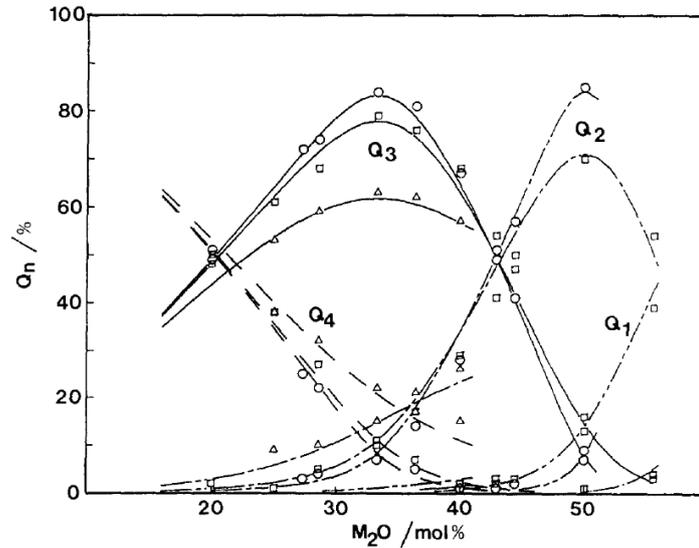


FIG. 1.10: Distribution expérimentale des populations de Q_n dans le silicate de lithium (triangles), sodium (carrés) et potassium (cercles) en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin déterminées par RMN [28].

Q_4 ont été consommés, etc... Les résultats de RMN tendent à légitimer les modèles ordonnés puisque les unités Q_3 sont largement majoritaires à faible concentration en alcalin, tant que les unités Q_4 n'ont pas disparu [28] (voir la figure 1.10). De fait, on voit expérimentalement que ces unités sont maximales aux concentrations nominales correspondantes, c'est-à-dire que les Q_3 sont prédominants autour de la composition $2SiO_2-M_2O$ (33% M_2O , 1 NBO par Si) ou bien que les Q_2 sont favorisés à la composition SiO_2-M_2O (50% M_2O , 2 NBOs par Si).

1.3.3 Répartition des alcalins

Par ailleurs, des mesures de diffusion et de conduction électrique [30] suggèrent fortement que les alcalins ne sont pas répartis de façon uniforme dans le réseau. La représentation la plus courante est celle due à Greaves [30], inspirée du RNM où les populations Q_n suivent effectivement le comportement observé (figure 1.10) mais ne sont pas distribués de manière aléatoire dans la structure, comme représenté sur la figure 1.11). Sur cette dernière, il s'agit d'une représentation en 2 dimensions d'un verre contenant des atomes formateurs de réseau (Si et O dans le cas des silicates) et des atomes modificateurs (les alcalins). Dans le cadre de ce modèle, les modificateurs de réseaux M sont entourés à la fois de BOs et de NBOs et tendent à se regrouper pour former des canaux de diffusion.

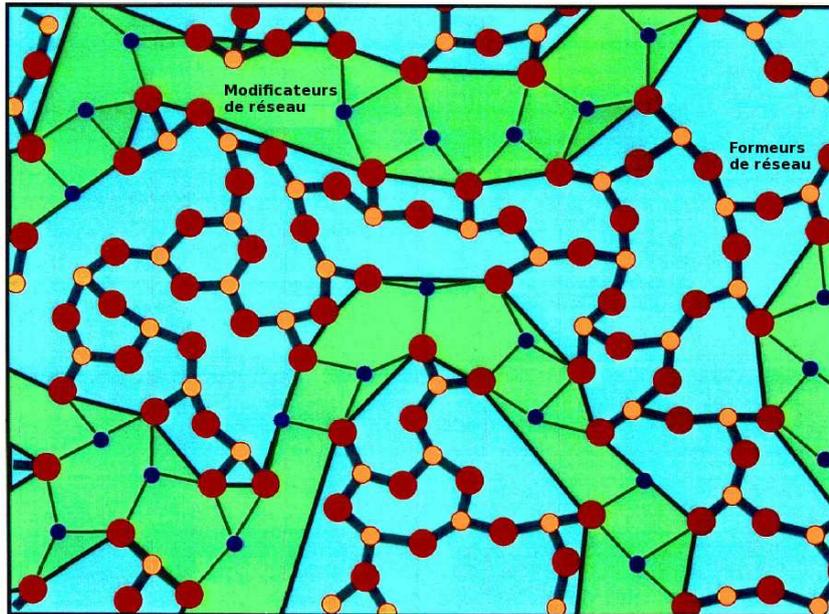


FIG. 1.11: Répartition des alcalins sous forme de canaux au sein du réseau de silice d'après le modèle MRN de Greaves [29].

1.4 Les chalcogénures

Si les silicates sont les verres les plus emblématiques car omniprésents dans notre environnement quotidien, les chalcogénures présentent de nombreuses applications, notamment en optique (guides d'onde infrarouges, matériaux à changement de phase utiles au stockage de données comme les DVD ou les Blu-Ray...). La photoconductivité de ces verres est par exemple mise à profit dans certains processus de photocopie (xénographie) et leur transparence dans la gamme infrarouge en font de bons candidats pour l'élaboration de fibres optiques capables de transporter certaines longueurs d'onde sur de grandes distances.

Ces chalcogénures sont constitués d'un mélange de chalcogènes (colonne 16 : S, Se et Te) et d'atomes de la colonne 14 ou 15 (A=Si, Ge, As, Sn, Sb...). A la différence des oxydes, le formateur de réseau lui-même peut-être modifié en composition. On peut ainsi non seulement s'intéresser à la stoechiométrie SiSe_2 (l'analogue de SiO_2), mais également à la famille $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ avec des domaines de vitrification conséquents. Cette différence avec les oxydes s'explique, entre autres, par le fait que soufre et sélénium sont les deux seuls éléments du tableau périodique à vitrifier à pression ambiante avec des température de transition vitreuse respectives de 245K et 316K [31, 32]. L'ajout d'éléments de la classe colonne 14 ou 15 permet généralement de

fabriquer des verres jusqu'à la composition stoechiométrique (GeSe_2 , As_2Se_3 ...).

D'un point de vue structural, le réseau de départ d'un système $\text{A}_x\text{Ch}_{1-x}$ (Ch=S, Se) est constitué d'une chaîne semi-infinie d'atomes de S ou de Se. L'augmentation de la concentration x favorise l'apparition d'une structure où les éléments A interconnectent les chaînes et augmentent la connectivité. Des géométries locales apparaissent alors (tétraèdre $\text{GeSe}_{4/2}$, pyramide $\text{AsSe}_{3/2}$...) et constituent la majorité des structures de base pour les compositions stoechiométriques, de manière similaire à la silice. Les outils de caractérisation sont donc les mêmes.

Nous reviendrons plus spécifiquement par la suite sur les verres Ge-Se et As-Se, verres emblématiques qui ont historiquement été les premiers systèmes servant de base à l'élaboration de la théorie de la rigidité.

... au treillis mécanique

Sommaire

2.1	Théorie de la rigidité	25
2.1.1	Pourquoi s'intéresser à la rigidité?	25
2.1.2	Rigidité dans les treillis mécaniques	26
2.1.3	Contraintes dans les verres	28
2.1.4	Algorithme général de dénombrement des contraintes	29
2.1.5	Preuves expérimentales	35
2.2	Phase intermédiaire	35
2.2.1	Observation expérimentale	35
2.2.2	Vers l'auto-organisation	38
2.2.3	L'algorithme "pebble game"	42
2.2.4	Les clusters grandissants	44
2.2.5	Autres types d'auto-organisation	45
2.3	Limitations et nécessité d'avoir recours à la Dynamique Moléculaire	47
2.3.1	Séparation de phase	47
2.3.2	Coordonnées des atomes	47
2.3.3	Contraintes brisées	47
2.4	Objectifs de la thèse	48

2.1 Théorie de la rigidité

2.1.1 Pourquoi s'intéresser à la rigidité?

Comme le lecteur l'aura noté au travers de ces dernières pages, compte tenu de leur nature désordonnée, la caractérisation structurale des verres n'a rien de simple et leur description microscopique n'est pas encore aboutie puisque la modélisation dépend très fortement du système considéré, de sa structure locale et de la manière dont cette dernière se connecte pour former un réseau.

Si les simulations de type Dynamique Moléculaire, Monte-Carlo ou autre sont un outil puissant (un outil d'ailleurs utilisé de façon intensive au cours de cette thèse), elles présentent des limites intrinsèques. En premier lieu, bien que la puissance de calcul ait augmenté de façon très conséquente au cours des dernières années, il est encore impossible de prétendre réaliser des simulations dont la durée serait de l'ordre de grandeur du temps d'observation en laboratoire (les simulations classiques actuelles sont limitées à quelques centaines de ns).

De plus, comme le montrent de nombreuses études expérimentales sur les chalcogénures [33], de faibles changements de composition peuvent avoir une importance majeure sur les propriétés macroscopiques d'un verre avec des variations abruptes de certaines quantités physico-chimique (voir plus loin). Du fait de la petite taille des systèmes utilisés en simulation, il n'est donc pas toujours possible d'utiliser la Dynamique Moléculaire pour reproduire ces petits changements de composition. Prenons l'exemple d'un verre $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, système pour lequel on a recours à la Dynamique Moléculaire *ab initio* (voir section 3.1.4). Pour celle-ci, il est nécessaire de calculer la densité électronique à chaque pas de temps, ce qui implique un important temps de calcul et réduit la taille des systèmes simulables. Par exemple, le choix d'un système composé de 200 atomes dans $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ signifie que le remplacement d'un atome Ge par un atome Se entraîne une variation de composition Δx de 0,5%. Compte tenu de la fluctuation statistique, ceci empêche une étude des effets fins de composition.

La théorie de la rigidité a justement pour objectif de prédire des tendances quant à l'évolution des grandeurs macroscopiques en fonction de la composition. Elle ne repose que sur des arguments de topologie et de connectivité, tout en filtrant les détails microscopiques sur lesquels la Dynamique Moléculaire s'appesantit et qui n'affectent au final pas les propriétés macroscopiques. En cela, c'est une alternative intéressante à la simulation, en particulier pour les études en composition, même si les simulations restent parfois une étape inévitable avant toute application de la théorie de rigidité. C'est en particulier le cas pour les systèmes dont la structure locale est mal définie.

2.1.2 Rigidité dans les treillis mécaniques

La théorie de la rigidité, développée par Phillips en 1979 [34, 35], était originellement dédiée aux verres covalents. Cette théorie proposait une interprétation microscopique de la facilité de formation des verres. L'élégance de cette dernière réside dans le fait qu'elle repose uniquement sur la topologie du réseau.

Intéressons-nous dans un premier temps à un treillis mécanique macroscopique

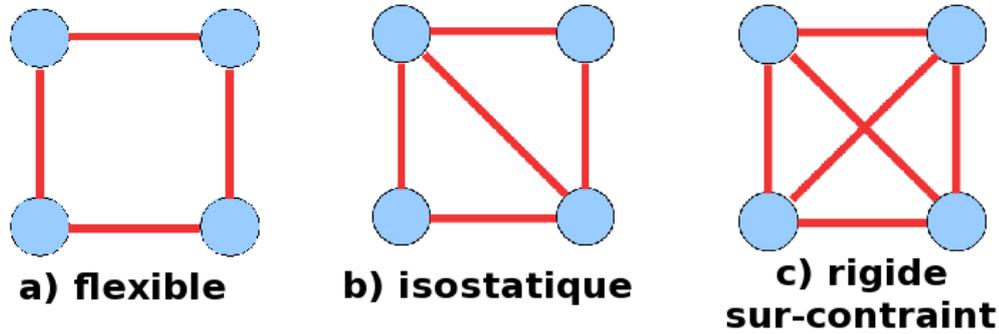


FIG. 2.1: Schéma représentant les trois états de rigidité possibles d'un treillis mécanique : flexible, isostatique et rigide sur-contraint.

(la Tour Eiffel en est un parfait exemple). D'après le formalisme Lagrangien, un tel système peut présenter différents états de flexibilité en fonction du nombre de degrés de liberté des N noeuds et du nombre de contraintes auxquelles ces derniers sont soumis (c'est-à-dire les barres du treillis). L'objectif est de déterminer combien de déformations indépendantes du système sont possibles sans avoir besoin de fournir de l'énergie. Ces modes, de fréquence nulle, ont été nommés *floppy modes* par Thorpe [36], le nombre de floppy modes F étant égal à la différence entre le nombre de degrés de liberté du système ($N_d = 2N$ en 2D, $3N$ en 3D) et le nombre de contraintes N_c .

- $F = 2N - N_c - 3$ en 2D
- $F = 3N - N_c - 6$ en 3D

Le dernier terme correspond aux degrés de liberté macroscopiques du système, qui doit être soustrait pour ne conserver que le nombre de déformations internes. Finalement, le critère de Maxwell permet de distinguer trois classes de systèmes :

1. Si $F > 0$, le système est *flexible* et présente des modes de déformations internes. La carré présenté sur la figure 2.1a peut ainsi être cisailé pour devenir un losange.
2. Si $F < 0$, le système est *rigide sur-contraint* et toutes les contraintes ne sont plus indépendantes les unes des autres (c'est le critère que l'on impose généralement aux treillis mécaniques) (figure 2.1c).
3. Si $F = 0$, le système est *isostatique*. Il suffit par exemple d'enlever une barre au réseau représenté sur la figure 2.1b pour qu'il redevienne flexible.

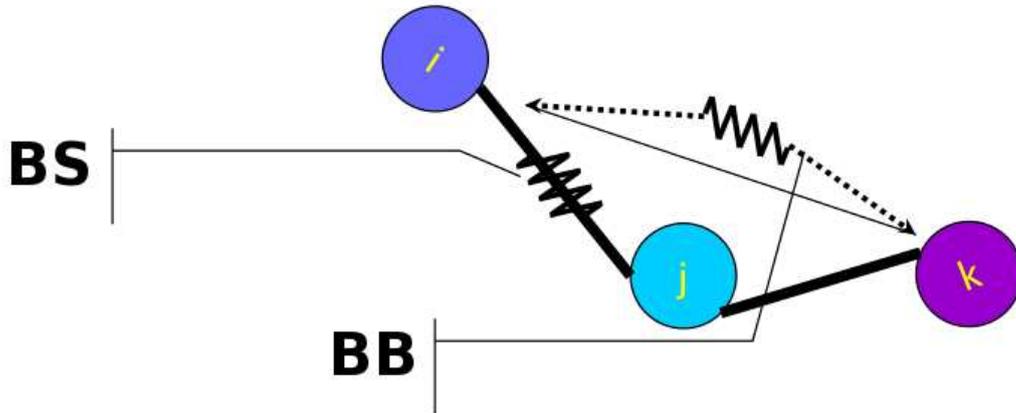


FIG. 2.2: Schéma représentant les contraintes radiales à 2 corps (bond-stretching, BS) et les contraintes angulaires à 3 corps (bond-bending, BB) s'appliquant dans les verres.

2.1.3 Contraintes dans les verres

Phillips [34, 35] propose d'appliquer la théorie de Maxwell aux réseaux vitreux en arguant du fait que l'aptitude à former un verre est maximale lorsque ce dernier est isostatique.

Dans l'analogie proposée par Phillips, initialement développée pour les systèmes non oxydes covalents comme les chalcogénures, les noeuds du treillis sont équivalents aux atomes du réseaux et les barres mécaniques aux contraintes microscopiques auxquelles les atomes sont soumis. On considère généralement que les atomes d'un réseau sont soumis à deux types de contraintes à courte distance (voir la figure 2.2) :

1. Les contraintes radiales à 2 corps α qui régissent l'étirement des liaisons chimiques entre les atomes (Bond Stretching ou BS),
2. Les contraintes angulaires à 3 corps β qui caractérisent le balancement entre ces liaisons (Bond Bending ou BB).

Selon Phillips et Thorpe, les compositions optimales pour la formation de verre sont celles qui se rapprochent des réseaux isostatiques. En effet, d'après eux, dans le cas des compositions flexibles, les atomes peuvent facilement se réarranger pour relaxer vers l'état cristallin, dont l'énergie de configuration est inférieure. Au contraire, dans le cas des compositions sur-contraintes, les structures rigides peuvent facilement percoler au sein du réseau, ce qui peut également entraîner une cristallisation.

La suite du problème se résume donc à énumérer les contraintes auxquelles sont soumis les atomes, et à les comparer au nombre de degrés de liberté de ces derniers. A l'instar des treillis mécaniques, le réseau est respectivement qualifié de flexible, isostatique ou rigide sur-contraint si le nombre de contraintes est respectivement inférieur, égal ou supérieur au nombre de degrés de liberté. Cette théorie, la théorie des contraintes topologiques ou théorie de la rigidité, étant en tout point similaire à celle qui peut s'appliquer dans le cas des treillis mécaniques, nous qualifierons par la suite le dénombrement des contraintes à l'échelle moléculaire comme étant réalisé "à la Maxwell".

2.1.4 Algorithme général de dénombrement des contraintes

L'algorithme de dénombrement des contraintes a été introduit par Phillips [34, 35] puis étendu par Thorpe [37], Boolchand [37, 38] et Zhang [38]. Il s'agit d'un modèle de type champ moyen, les fluctuations de coordinence étant par exemple négligées. En effet, dans le cadre de ce modèle, l'objectif est d'évaluer le nombre moyen de contraintes auxquelles sont soumis les atomes du réseau et de le comparer au nombre de degrés de liberté par atome (3 en 3D). Par la suite, seuls les réseaux 3D seront pris en compte.

2.1.4.1 Contraintes BS

Les contraintes à deux corps BS correspondent aux liaisons chimiques entre deux atomes voisins. La nombre de contraintes BS N_i^{BS} auxquelles est soumis un atome de type i dépend donc de sa coordinence r_i . Chaque contrainte BS étant partagée par deux atomes voisins, on a :

$$N_i^{BS} = r_i/2 \quad (2.1)$$

2.1.4.2 Contraintes BB

Pour l'instant, on ne s'intéresse qu'aux atomes dont la coordinence est supérieure ou égale à 2. Les contraintes à 3 corps BB correspondent aux angles formés par un atome central et ses plus proches voisins. Un atome de coordinence 2 présente une unique contrainte de balancement. Chaque liaison supplémentaire ajoutée à cet atome central nécessite d'imposer 2 angles supplémentaire pour fixer son orientation, ce qui implique l'apparition de 2 nouvelles contraintes. Au final, pour un atome de type i présentant une coordinence r_i , le nombre de contraintes BB N_i^{BB} s'exprime sous la forme :

$$N_i^{BB} = 1 + 2(r_i - 2) = 2r_i - 3 \quad (2.2)$$

2.1.4.3 Rôle de la coordinnence moyenne

Au final, si le réseau ne comporte que des atomes dont la coordinnence est supérieure à 2, le nombre total de contraintes auxquelles est soumis un atome a pour expression :

$$N_{c,i} = r_i/2 + 2r_i - 3 = 5r_i/2 - 3 \quad (2.3)$$

Le nombre moyen de contraintes par atome s'exprime alors sous la forme :

$$n_c = \sum_i c_i N_{c,i} = \sum_i c_i (5r_i/2 - 3) \quad (2.4)$$

où $c_i = N_i/N$ est la fraction des atomes de type i . Par ailleurs, la coordinnence moyenne \bar{r} des atomes au sein du réseau a pour expression :

$$\bar{r} = \sum_i c_i r_i \quad (2.5)$$

Il est donc possible d'exprimer le nombre moyen de contraintes par atome en fonction de la coordinnence moyenne :

$$n_c = 5/2\bar{r} - 3 \quad (2.6)$$

La fraction de modes floppy f par atome, modes de déformation du réseau à basse énergie, correspond alors à la différence entre le nombre de degrés de liberté (3 par atome en 3D) et le nombre de contraintes par atome n_c . On a donc :

$$f = (3 - n_c)/3 = 2 - 5/6\bar{r} \quad (2.7)$$

Il apparaît donc que la coordinnence moyenne au sein du réseau est un paramètre clé pour caractériser sa rigidité puisque que le nombre de contraintes et f ne dépendent que de ce paramètre, ce résultat étant valable dans les réseaux ne contenant pas d'atomes de coordinnence 1 et lorsque toutes les contraintes BS et BB sont intactes.

2.1.4.4 Seuil de rigidité

Il est maintenant possible d'estimer le seuil de rigidité du réseau, c'est-à-dire la coordinence moyenne \bar{r}_{iso} pour laquelle ce dernier sera isostatique. Ceci est vérifié lors que le nombre de contraintes par atome est égal au nombre de degrés de liberté par atome (3 en 3D), ce qui se traduit par :

$$5/2\bar{r}_{iso} - 3 = 3 \text{ soit } \bar{r}_{iso} = 2,4 \quad (2.8)$$

Le réseau est donc respectivement flexible, isostatique ou sur-contraint lorsque sa coordinence moyenne est respectivement inférieure, égale ou supérieure à ce nombre magique de 2,4.

2.1.4.5 Cas des atomes de coordinence 1

La précédente énumération n'est valable que pour les réseaux ne comportant pas d'atomes de coordinence 1 et ne peut donc pas être utilisée pour les systèmes présentant des atomes terminaux comme les halogènes [37]. Or, comme cela a été illustré dans la section 1.3.1, l'ajout d'alcalins au sein d'un réseau a tendance à entraîner sa dépolymérisation. Il est donc nécessaire de raffiner l'algorithme de comptage des contraintes pour tenir compte de ces atomes terminaux.

Les atomes de coordinence 1 ne partagent qu'une seule liaison avec leur plus proche voisin et subissent donc 1/2 contrainte BS et 0 contraintes BB. Soit N_1 le nombre d'atomes de coordinence 1. Les équations 2.3 et 2.8 deviennent alors :

$$N_{c,i} = 5r_i/2 - 3 + N_1/N \quad (2.9)$$

$$\bar{r}_{iso} = 2,4 - 0,4N_1/N \quad (2.10)$$

Ainsi, la présence d'atomes de coordinence 1 entraîne un déplacement du seuil de rigidité, la coordinence moyenne du verre isostatique étant abaissée.

2.1.4.6 Exemples d'énumération de contraintes

Ge-Se Le réseau des verres $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ou tous les iso-structuraux ($\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ ou $\text{Si}_x\text{S}_{1-x}$) est d'un point de vue topologique relativement semblable à celui de la silice dans le sens où il est constitué de Ge tétraédriques (à 4 voisins) reliés par des Se à deux voisins. Le dénombrement des contraintes au sein de ce réseau est résumé dans le tableau 2.1.

Atome	Nombre	Coordinnence	BS	BB	BS + BB	Contraintes
Ge	x	4	2	5	7	7x
Se	1-x	2	1	1	2	2-2x
Total	1					2+5x

TAB. 2.1: Estimation du nombre de contraintes dans $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

Le seuil de rigidité est obtenu lorsque le nombre de contraintes par atome est égal au nombre de degrés de liberté :

$$2 + 5x_{iso} = 3 \text{ soit } x_{iso} = 0,20 \quad (2.11)$$

Le système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ va donc présenter une transition de rigidité flexible-rigide pour un ajout de 20% d'atomes Ge.

As-Se Contrairement à celle du système Ge-Se, la topologie des verres $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique (voir la section 3.3.2.1). Pour cette première énumération des contraintes dans ce système, prenons cependant pour base le modèle structural initialement proposé. Selon ce modèle, les chaînes d'atomes Se sont reliées les unes aux autres par des unités pyramidales $\text{AsSe}_{3/2}$. Le dénombrement des contraintes découlant de ce modèle est résumé dans le tableau 2.2.

Atome	Nombre	Coordinnence	BS	BB	BS + BB	Contraintes
As	x	3	3/2	3	9/2	9x/2
Se	1-x	2	1	1	2	2-2x
Total	1					2+5x/2

TAB. 2.2: Estimation du nombre de contraintes dans $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$.

Le seuil de rigidité est obtenu pour :

$$2 + 5x_{iso}/2 = 3 \text{ soit } x_{iso} = 0,40 \quad (2.12)$$

Nous verrons cependant dans la section 3.3.2.1 que la transition de rigidité dans ce système est expérimentalement observée à $x = 0,23$, ce qui semble impliquer que le modèle structural ayant servi de base au dénombrement ci-dessus n'est pas complet.

SiO₂ La silice étant l'analogue en composition de GeSe_2 , il semble à première vue possible d'utiliser directement le nombre de contraintes obtenu dans le système

$\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ pour $x = 1/3 = 0,33 > x_{iso}(x_{iso} = 0,20)$. Selon un tel dénombrement, le réseau de la silice serait donc rigide sur-contraint, ce qui entre en compétition avec le fait expérimental selon lequel la silice peut facilement être vitrifiée. Cette apparente contradiction a été levée par Zhang et al. [38] en affirmant que la contrainte BB associée à l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si devait être considérée comme étant brisée. En effet, si les distributions angulaires sont très piquées dans les chalcogénures [39], l'ionicité des liaisons Si-O dans la silice en réduit le caractère directionnel [40]. De plus, la température de transition vitreuse de la silice étant beaucoup plus élevée que celles des chalcogénures (entre 300 et 500K pour les chalcogénures contre 1450K pour la silice), il est légitime de penser que la contrainte BB inter-tétraédrique est thermiquement brisée à cette température (nous y reviendrons dans le chapitre 5). L'énumération des contraintes tenant compte de cette modification de l'algorithme général est résumée dans le tableau 2.3.

Atome	Nombre	Coordinance	BS	BB	BS + BB	Contraintes
Si	1	4	2	5	7	7
O	2	2	1	0	1	2
Total	3					9

TAB. 2.3: Estimation du nombre de contraintes dans la silice. la contrainte BB associée aux atomes O est supposée brisée.

Le nombre de contraintes par atome est donc égal à $n_c = 9/3 = 3$. Le réseau de la silice est donc isostatique, ce qui est en accord avec sa facilité à vitrifier. Nous voyons ainsi que, pour certains systèmes, l'algorithme général de dénombrement des contraintes doit être raffiné. Comme nous le verrons dans la section 2.4, c'est justement l'objectif de cette thèse que d'apporter des justifications solides en faveur des différentes hypothèses utilisées dans le cadre de la théorie de la rigidité.

Na_2O , SiO_2 Comme illustré dans la section 1.3.1, l'ajout d'atomes de sodium (ou d'un autre alcalin $M=\text{Li}, \text{K}$) dans le réseau entraîne l'apparition d'atomes d'oxygène non-pontants (NBOs), ce qui induit une dépolymérisation du réseau et donc une baisse de sa coordinnance moyenne, rendant ainsi le réseau plus flexible. Le réseau de silice étant initialement isostatique, aucune transition de rigidité ne semblerait être possible dans le système $(\text{Na}_2\text{O})_x, (\text{SiO}_2)_{1-x}$. Cependant, comme nous le verrons dans la section 2.2.1, ce système montre une transition de rigidité à $x = 0,20$. Une telle transition n'est possible que si la contrainte BB de l'angle inter-tétraédrique initialement brisée à $x=0$ (dans la silice) est restaurée dans le silicate de sodium. Une première justification est proposée comme suit [38] : dans la gamme de compositions

où ce système peut être facilement vitrifié, la température de transition vitreuse est bien inférieure à celle de la silice (1450K pour la silice contre environ 800K pour le silicate de sodium). A cette température, la contrainte angulaire BB associée aux atomes d'oxygène pontants ne doit plus être considérée comme brisée. Nous reviendrons plus en détail sur l'effet de la température sur les contraintes dans le chapitre 5.

Par ailleurs, ce système suscite une question supplémentaire. Faut-il tenir compte de la coordinence ou de la covalence des atomes alcalins pour le dénombrement des contraintes topologiques ? En effet, si la règle de l'octet lui prévoit une covalence de 1, la coordinence des atomes de sodium est comprise entre 4 et 6 [41]. Quel est donc le nombre pertinent à utiliser pour évaluer le nombre de contraintes subies par les atomes de sodium ? Cette difficulté, inhérente aux verres d'oxyde contenant des cations alcalins a été étudiée pour la première fois dans le système $(\text{Na}_2\text{O})_x, (\text{TeO}_2)_{1-x}$ par Zhang et al. [38, 42]. Pour ce système, Zhang a utilisé la covalence des atomes de sodium pour le calcul des contraintes. Cette hypothèse, supposant donc que les atomes sont préférentiellement liés à un unique NBO, a depuis été discutée plusieurs fois [43, 44] et sera justifiée dans la section 3.4.2.

Enfin, la liaison NBO-Na étant très peu directionnelle, autorisant ainsi une plus grande liberté de mouvement à l'alcalin, on considère que la contrainte angulaire BB Si-NBO-Na est brisée. Une fois de plus, cette hypothèse sera justifiée de façon plus précise dans la section 3.4.2.

Finalement, l'ensemble de ces hypothèses et le dénombrement des contraintes qui en découle sont résumés dans le tableau 2.4. Contrairement au cas de la silice, les atomes d'oxygène doivent être divisés en une population d'atomes d'oxygène pontants BOs et d'atomes d'oxygène non-pontants NBOs car ces deux espèces ne subissent pas les mêmes contraintes.

Atome	Nombre	Coordinence	BS	BB	BS + BB	Contraintes
Si	1-x	4	2	5	7	7-7x
O	2-x	2				
Na	2x	1	1/2	0	1/2	x
BO	2-3x	2	1	1	2	4-6x
NBO	2x	2	1	0	1	2x
Total	3					11-10x

TAB. 2.4: Estimation du nombre de contraintes dans le silicate de sodium.

Le seuil de rigidité théorique est donc obtenu pour :

$$11 - 10x_{iso} = 3 \times 3 = 9 \text{ soit } x_{iso} = 0,20 \quad (2.13)$$

ce qui correspond au seuil de rigidité observé expérimentalement. Nous verrons cependant dans le chapitre 5 que, pour ce système, il est nécessaire de tenir compte de la température pour évaluer correctement le nombre de contraintes actives.

2.1.5 Preuves expérimentales

Les manifestations expérimentales du seuil de rigidité à $\bar{r}_{iso} = 2,4$ sont nombreuses, tant par la diversité des grandeurs présentant un changement de comportement au voisinage de ce seuil que par la variété des systèmes abordés. En effet, la théorie des contraintes a connu ses premiers succès en s'intéressant aux chalcogénures, où l'interaction covalente contraint les atomes essentiellement via des liaisons et des angles. Elle a ensuite été étendue aux oxydes [44, 45], aux verres métalliques [46] et aux protéines [47, 48]. Le tableau 2.5 regroupe un certain nombre de grandeurs physiques dont le comportement montre une anomalie au voisinage de la coordinence moyenne de $\bar{r}=2,4$, comme l'énergie d'activation dans As_xSe_{1-x} (voir la figure 2.3).

2.2 Phase intermédiaire

2.2.1 Observation expérimentale

La théorie de la rigidité initialement développée par Phillips et Thorpe ne prévoit qu'une unique composition pour laquelle le verre serait isostatique et donc optimalement contraint. Cependant, de récentes expériences menées par Boolchand et ses collaborateurs mettent en évidence l'existence d'une seconde transition et d'une fenêtre de composition à l'intérieur de laquelle le verre semble majoritairement isostatique. Les deux transitions définissent dès lors une *phase intermédiaire* (Intermediate Phase ou IP). Ainsi, partant d'un réseau flexible, la limite inférieure de la phase intermédiaire correspond à une transition flexible/rigide et sa limite supérieure à une transition rigide/rigide sur-contraint. A l'intérieur de la phase intermédiaire, il est généralement avancé que le réseau est rigide sans être sur-contraint.

La découverte de la phase intermédiaire s'est faite principalement grâce à une expérience calorimétrique de type MDSC (dont le principe a été décrit dans la section 1.1.4) où l'on rappelle que le flux de chaleur mesuré peut être divisé en deux contributions : un flux de chaleur dit *réversible*, correspondant à la modulation

Propriété	Méthode	Résultat	Auteur et référence
Élasticité acoustique	Module ultrasonique	Faible preuve d'une anomalie pour C_{11} et C_{44} dans Ge-Se-Sb	Sreeram et al. [49]
Élasticité acoustique	Diffusion Brillouin	Grande variation de ω_{LA} avec \bar{r} à faible P. Grande baisse de ω_{LA} avec P près de $\bar{r}=2,46$ dans Ge-Se	Sooryakumar [50]
Élasticité optique	Diffusion Raman	Seuil vibrationnel à $\bar{r}=2,40-2,46$ dans Ge-Se	Feng [51] et Boolchand [52]
Flux de chaleur cinétique	MDSC	Seuil dans le flux de chaleur non réversible à $\bar{r}=2,40-2,46$ dans Ge-Se	Feng [51]
Énergie d'activation de la relaxation des contraintes	DMA	Large minimum près de $\bar{r}=2,40$ dans Ge-Se-As	Bohmer et al. [53]
Énergie d'activation de la viscosité	DMA	Minimum près de $\bar{r}=2,4$ dans As-Se	Tatsumisago et al. [54]
Expansion thermique	DMA	Minimum près de $\bar{r}=2,4$	Senapati et al. [55]
Volume molaire	DMA	Minimum près de 2,4 dans Ge-Se	Feltz et al. [56] et Feng et al. [51]
Modes floppy	Diffusion neutron	Rupture de pente de l'intensité du mode à 5meV dans g-Se	Kamitakahara et al. [57]
Premier et second moment inverse du VDOS	Spectroscopie Lamb-Mossbauer	Seuil de $\langle \omega^{-1} \rangle$ à $\bar{r}=2,40$ dans Ge-Se. Seuil de $\langle \omega^{-1} \rangle$ dans $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{TeO}_2)_{1-x}$ à $x=0,18$. Seuil de $\langle \omega^{-1} \rangle$ et $\langle \omega^{-2} \rangle$ à $\bar{r}=2,42$ dans Ge-Te	Boolchand et al. [58] et Zhang et al. [38]
Dimensionnalité du réseau	Exposant fractionnel Kohlraush	Saturation de β à $\bar{r}>2,40$ dans Ge-As-Se	Bohmer et al. [53]
Transition métal-isolant	Résistivité avec la pression	Rupture de pente de P_T à $\bar{r}>2,40$ dans Ge-Se	Asokan et al. [59]
Morphologie du réseau	Spectroscopie Mossbauer	Maximum local des intensités des sites à $\bar{r}=2,46$ dans Ge-Se	Bresser et al. [60]

TAB. 2.5: Preuves expérimentales de transitions de rigidité dans les verres [61]

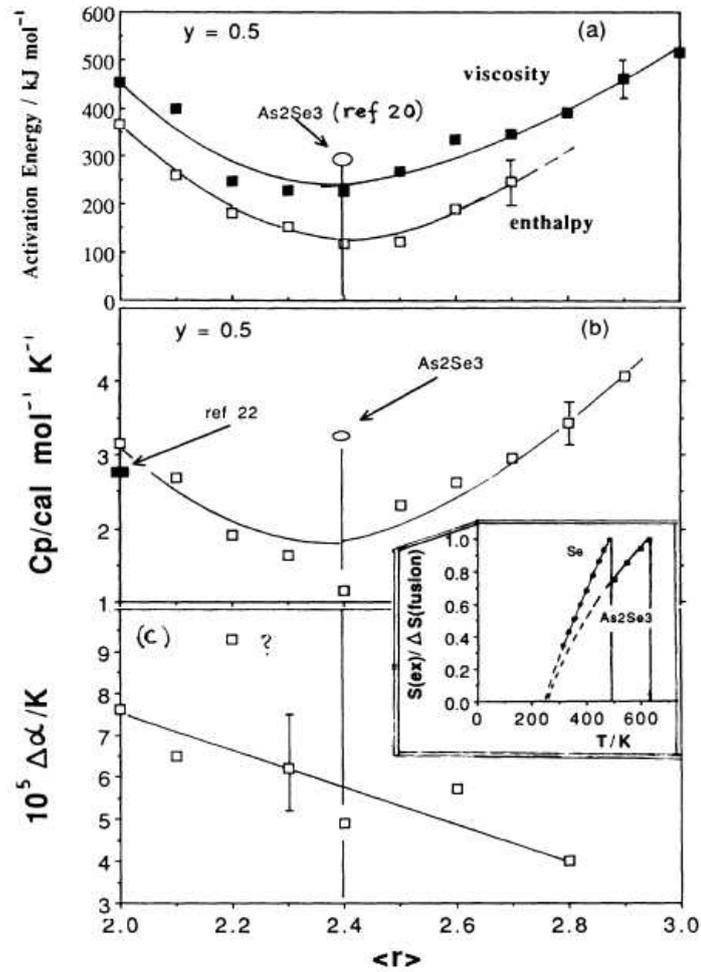


FIG. 2.3: Dépendance des propriétés dynamiques de $\text{Se}_{1-x}(\text{Ge}_y\text{As}_{1-y})_x$ liquides à $y = 0$ et $y = 0,5$ représentées en fonction de \bar{r} . (a) Dépendance des énergies d'activation pour la viscosité et la relaxation de l'enthalpie. (b) Capacité calorifique d'excès ΔC_p mesurée à T_g , montrant dans chaque cas un minimum à $\bar{r}=2,40$. (c) Coefficient d'expansion d'excès $\Delta\alpha$ montrant l'absence d'anomalie à $\bar{r}=2,40$. Inséré : figures de Kauzman pour l'entropie d'excès dans les cas $\bar{r}=2,0$ (Se pur) et $\bar{r}=2,40$ (As_2Se_3). Figure tirée de la référence [54].

sinusoïdale de la rampe de température imposée, et un flux de chaleur dit *non réversible*, le résidu entre le flux total DSC et le flux réversible. Ce dernier capture la plupart des phénomènes cinétiques qui ont lieu au voisinage de la transition vitreuse.

Les expériences de Boolchand montrent que, dans de nombreux verres, le flux de chaleur non réversible montre un minimum à l'intérieur de la phase intermédiaire (voir la figure 2.5b). La transition vitreuse s'opère alors de façon quasi-réversible. Aussi la phase intermédiaire est-elle parfois également nommée *fenêtre de réversibilité*. Cependant, les observations de la phase intermédiaire ne se limitent pas aux expériences de calorimétrie. Des mesures optiques [67] et de conductivité [64] montrant un comportement anormal ont par exemple été rapportées (voir figure 2.4). Les verres dont la composition est comprise dans cette phase montrent souvent des propriétés singulières. Ainsi, certains systèmes présentent un minimum de volume molaire [68], ce qui traduit une tendance pour les atomes à occuper l'espace de façon optimale (voir figure 2.4). Enfin, les systèmes appartenant à la phase intermédiaire présentent un vieillissement faible (voir figure 2.5b).

L'existence de phases intermédiaires a été rapportée dans de nombreux verres (voir la figure 2.6), principalement dans les chalcogénures, mais également les verres d'oxyde comme le silicate de sodium, système nous intéressant tout particulièrement dans le cadre de cette thèse (voir la figure 2.7).

2.2.2 Vers l'auto-organisation

La nature de la phase intermédiaire et des deux transitions (situées aux coordinences moyennes \bar{r}_{c1} et \bar{r}_{c2}) ont été caractérisées par des théories complétant la théorie de la rigidité initiale [34, 35]. Toutes arrivent à la conclusion que le réseau, qui s'auto-organise pour éviter les sur-contraintes engendrés par la hausse de \bar{r} , montre une transition de rigidité à \bar{r} petit et une transition de contrainte à \bar{r} haut. Dans l'approche en champ moyen ou dans les réseaux aléatoires sans auto-organisation, ces deux transitions sont confondues. Cela s'avère également être le cas dans les verres soumis à une excitation lumineuse, situation dans laquelle on observe un effondrement de la phase intermédiaire [69].

Dans les réseaux aléatoires, lorsque seules les forces entre plus proches voisins dominant entre les atomes, les faibles déplacements par rapport à la structure d'équilibre peuvent être décrites par un potentiel harmonique de type Kirkwood-Keating [70, 71] contenant des termes d'étirement à deux corps et de balancement à trois corps et ne tenant pas compte des forces plus faibles comme celles associées à l'angle

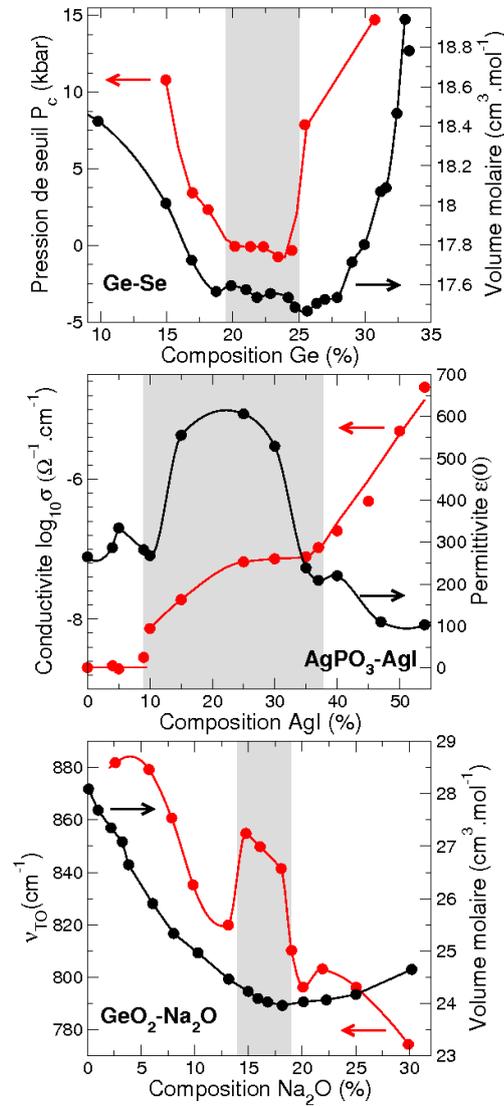


FIG. 2.4: Différentes signatures de la phase intermédiaire. Haut : Pression seuil mesurée par Raman [62] et volume molaire (axe de droite) [63] dans Ge-Se en fonction de la composition de Ge. Milieu : conductivité ionique et permittivité statique (axe de droite) dans AgPO₃-AgI [64] en fonction de la composition de AgI. Bas : fréquence Brillouin transversale et volume molaire (axe de droite) dans les germanates de sodium [65] en fonction de la composition de sodium. L'aire en gris correspond à la fenêtre de réversibilité mesurée par MDSC.

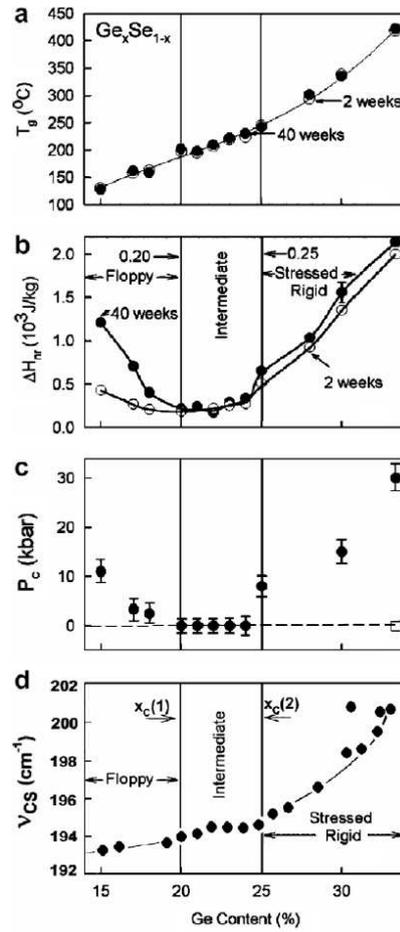


FIG. 2.5: Signatures expérimentales de la phase intermédiaire dans $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ entre $x = 0,20$ et $x = 0,25$, définie par le minimum du flux de chaleur non réversible ΔH_{nr} (b), la fenêtre de pression (c) et la fréquence d'élongation symétrique ν_{CS} des tétraèdres corner-sharing (d) par spectroscopie Raman. Notons également les faibles effets de vieillissements observés dans la phase intermédiaire (b). Figure tirée de la référence [66].

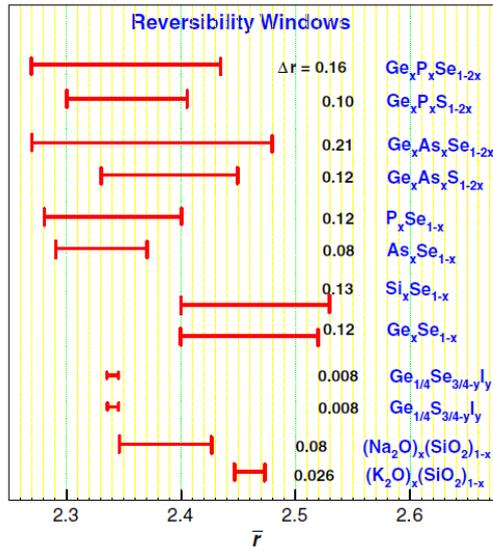


FIG. 2.6: Limites de la phase intermédiaire pour un certain nombre de verres, l'axe des abscisses représentant la coordinnce moyenne. Figure tirée de la référence [66].

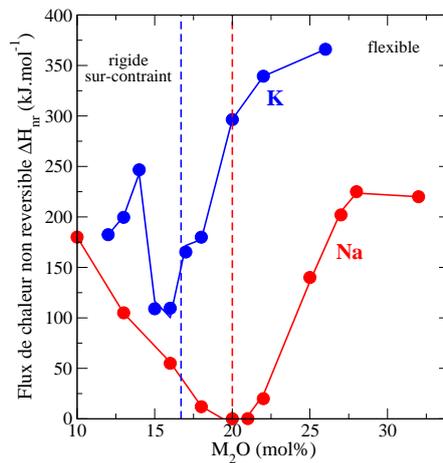


FIG. 2.7: Résultats de MDSC sur les systèmes $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{K}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, montrant respectivement un minimum du flux de chaleur non réversible entre $x = 0,18$ et $x = 0,22$ et entre $x = 0,14$ et $x = 0,16$.

dihédral ou aux interactions de Van der Waals. Thorpe [72, 73] analyse les modes propres de ce type de réseau uniquement contraints par ces forces locales et montre que la matrice dynamique correspondante (de dimension $3N$) montre $3N$ degrés de liberté. Si les modes propres comprennent des modes floppy de basse fréquence (ou de basse énergie), alors le système peut être déformé avec un faible apport en énergie et est donc flexible.

On rappelle que, en effectuant un dénombrement des contraintes à la *Maxwell*, la fraction de modes floppy est donnée par $f = 2 - 5/6\bar{r}$ (équation 2.7) et chute à donc à zéro lorsque $\bar{r}_x = 2, 4$. Cette disparition des modes floppy définit une unique transition entre la phase flexible et la phase rigide sur-contrainte, lorsque le comptage des contraintes est effectué à un niveau global, sans tenir compte de la présence d'éventuelles fluctuations corrélées qui permettraient de repousser l'apparition de la sur-contrainte lorsque \bar{r} augmente. De façon similaire, l'analyse en terme de modes propres proposée par Thorpe [72, 73] est effectuée sur des liaisons réparties de façon aléatoire. Le dénombrement des contraintes à la *Maxwell* reposant uniquement sur la coordinence moyenne \bar{r} , ces deux approches correspondent à un résultat en champ moyen, dans lequel ni les échelles de distances typiques ni les corrélations spatiales des phases sur-contraintes ne sont prises en compte.

La découverte de la phase intermédiaire par Boolchand et la définition des deux transitions montrent que les précédentes descriptions (matrice dynamique et dénombrement à la *Maxwell*) ne peuvent pas rendre compte des comportements observés sur les figures 2.5, 2.6 et 2.7. La théorie initiale doit donc être étendue par de nouveaux ingrédients. Ces derniers reposent cependant sur les mêmes bases que la théorie initiale (analyse en terme de mode propre ou fraction de modes floppy donnée par l'approche en champ moyen) mais tiennent compte de l'auto-organisation du réseau.

2.2.3 L'algorithme "pebble game"

En utilisant une approche basée sur la théorie des graphes, Thorpe et al. ont développé un algorithme tenant compte des caractéristiques non locales de la percolation de rigidité et permettant de calculer le nombre de modes floppy, de localiser les régions sur-contraintes et d'identifier les clusters rigides dans le cas de réseaux simples dont les noeuds sont reliés par des barres [74]. Cet algorithme amélioré, le *pebble game*, réduit le réseau à un ensemble de clusters rigides et détermine toutes les régions sur-contraintes, ce qui permet de considérer la rigidité de tout type de réseau, du réseau aléatoire (dont les atomes sont reliés les uns aux autres de façon

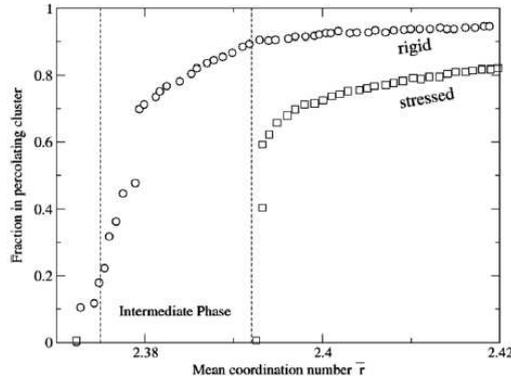


FIG. 2.8: Solution du *pebble game* pour un réseau triangulaire dilué. Fraction de sites participant à un cluster rigide ou sur-contraint (cercles et carrés ouverts) dans un réseau auto-organisé en fonction de la coordinnce moyenne du réseau. La phase intermédiaire, qui est rigide mais non sur-contrainte, existe dans le domaine $2,375 < \bar{r} < 2,392$. Pour les réseaux aléatoires, les deux transitions sont confondues. Figure tirée de la référence [66].

aléatoire) aux réseaux montrant des structures d’anneaux fermés. Les détails de la méthode peuvent être trouvés dans les références [75, 76].

Dans le cas des réseaux auto-organisés obtenus par simulation, l’ajout de liaisons à un réseau flexible de coordinnce moyenne faible sera accepté par l’algorithme seulement s’il induit l’apparition d’un cluster isostatique. En d’autres termes, toute liaison supplémentaire entraînant la création de sur-contrainte sera rejetée par la procédure. Ceci peut être réalisé tant que la densité de liaisons n’est pas trop élevée. En effet, l’augmentation de la coordinnce entraîne une rigidification de la structure et induit finalement la percolation de rigidité (la *transition de rigidité*) sans sur-contraintes à $\bar{r} = 2,375$ (voir figure 2.8). les liaisons additionnelles contribuent maintenant à l’apparition de clusters rigides sur-contraints et finissent par percoler lors d’une seconde transition ayant lieu à $\bar{r} = 2,392$, la *transition de rigidité sur-contrainte*. Au delà de l’amélioration de l’algorithme de calcul, la principale différence avec l’analyse initiale de la percolation de rigidité [35] réside dans le fait que la sélection imposée pour l’ajout de liaisons induit l’apparition d’une nouvelle phase, une phase intermédiaire, qui est principalement isostatique, c’est-à-dire rigide sans sur-contraintes.

2.2.4 Les clusters grandissants

Un modèle alternatif a été proposé par Micoulaut et al. [77, 78]. Il utilise les approximations de clusters grandissants (size increasing cluster approximation, SICA) combinées au dénombrement de contraintes, ce qui permet de décrire la phase intermédiaire et d'aller au delà de l'approche de type champ moyen. Comme cela a été mentionné plus haut, le dénombrement des contraintes en champ moyen est effectué soit sur les structures locales (par exemple les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ et les fragments de chaînes Se), soit sur la concentration macroscopique ($n_c = 2 + 5x$ dans $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$), ce qui entraîne dans chaque cas une unique transition de rigidité lorsque $f = 0$ ($x = 0, 20$ dans $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$). Il est nécessaire de trouver une manière alternative d'aller au delà de la structure locale (ou, en d'autres termes, de considérer l'ordre à moyenne portée) et d'appliquer les algorithmes de comptage des contraintes. Les approximations de cluster apparaissent comme étant un bon outil pour tenter de construire par elles-mêmes des structures contenant de l'ordre à moyenne portée comme des anneaux et de générer des réseaux auto-organisés. Cette méthode fut d'abord introduite (sous une forme légèrement différente) pour décrire les semi-conducteurs amorphes [79] puis dans un premier temps appliquée à $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ dans le contexte de l'apparition de la rigidité et de la nature de la phase intermédiaire [77].

La construction SICA est basée sur le traitement usuel de la rigidité en champ moyen, où la probabilité de chaque structure locale est dérivée de la concentration macroscopique du modificateur (par exemple x dans $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$). Ceci correspond à un niveau fondamental ($l=1$) à partir duquel des clusters de taille grandissante ($l=2, l=3..$) sont générés et leurs probabilités $p_i^{(l)}$ ($i = 1, \dots, N_l$) calculées. Ces dernières dépendent des probabilités fondamentales ($l=1$) ainsi que de facteurs statistiques et de Boltzmann (voir les références [77, 80] pour des exemples de probabilités). Ici N_l représente le nombre total de clusters créés à un pas donné l . Les algorithmes de dénombrement des contraintes sont ensuite appliqués sur ces clusters en énumérant pour chacun les contraintes BS et BB, en suivant la méthode de comptage introduite par Thorpe [72]. Ceci permet de calculer le nombre de modes floppy :

$$f^{(l)} = 3 - n_c^{(l)} = 3 - \frac{\sum_i n_{c(i)} p_i^{(l)}}{\sum_i N_i p_i^{(l)}} \quad (2.14)$$

où $n_c^{(l)}$ et N_i sont respectivement le nombre de contraintes mécaniques et le nombre d'atomes du cluster de probabilité $p_i^{(l)}$, les clusters étant ainsi flexibles, isostatiques ou rigides sur-contraints.

L'auto-organisation est obtenue de la façon suivante. En partant de tous les clusters flexibles possibles et en augmentant la connectivité, on construit tous les clusters possibles, tout en évitant les connexions rigides sur-contraintes. Cela revient à choisir des règles de sélection dans la construction des clusters à chaque pas l . Ensuite, il est possible de déterminer à quelle composition le réseau présentera une disparition des modes floppy $f^{(l)}$, en se basant sur la définition usuelle de la transition de rigidité. Cependant, du fait de l'auto-organisation et de l'absence de connexions rigides sur-contraintes, les sur-contraintes ne peuvent pas se propager lorsque \bar{r} augmente. Une fois que la transition de rigidité a eu lieu, ces règles de sélection peuvent continuer à être satisfaites, mais seulement jusqu'à une certaine connectivité seuil au-delà de laquelle le réseau ne sera plus capable d'éviter les sur-contraintes. Ceci définit la transition de sur-contrainte, qui ne peut pas être observée par un traitement en champ moyen.

2.2.5 Autres types d'auto-organisation

Une autre étude des réseaux auto-organisés a été rapportée par Barré et al. [82], qui ont considéré un réseau aux liaisons aléatoires, capable d'adapter son énergie libre. Mousseau et al. [81] ont également montré que l'auto-organisation avec équilibration sur des réseaux triangulaires dilués induit une phase intermédiaire.

La figure 2.9 (tirée de la référence [81]) propose un résumé des résultats obtenus par les différents modèles introduits pour expliquer la percolation de rigidité dans les réseaux triangulaires dilués. Dans le cas d'une répartition aléatoire des liaisons, sans auto-organisation (figure 2.9a), une unique transition de rigidité et de sur-contrainte est observée, la probabilité de percolation de la rigidité et de la sur-contrainte sautant simultanément de 0 à 1 à la limite thermodynamique (courbe pleine), ce qui implique ainsi l'absence de phase intermédiaire. Dans le cas du modèle d'auto-organisation sans équilibration de Thorpe et al. (figure 2.9b), les probabilités de percolation (courbe pleine) et de sur-contrainte (courbe en pointillés) sautent également de 0 à 1, mais à une coordinence moyenne différente, définissant ainsi entre ces deux valeurs une phase intermédiaire qui est rigide mais sans sur-contrainte. Enfin, dans le cas du modèle d'auto-organisation avec équilibration de Mousseau et al. (figure 2.9c), une phase intermédiaire est également observée, mais la probabilité de percolation de rigidité y passe progressivement de 0 à 1 (courbe pleine).

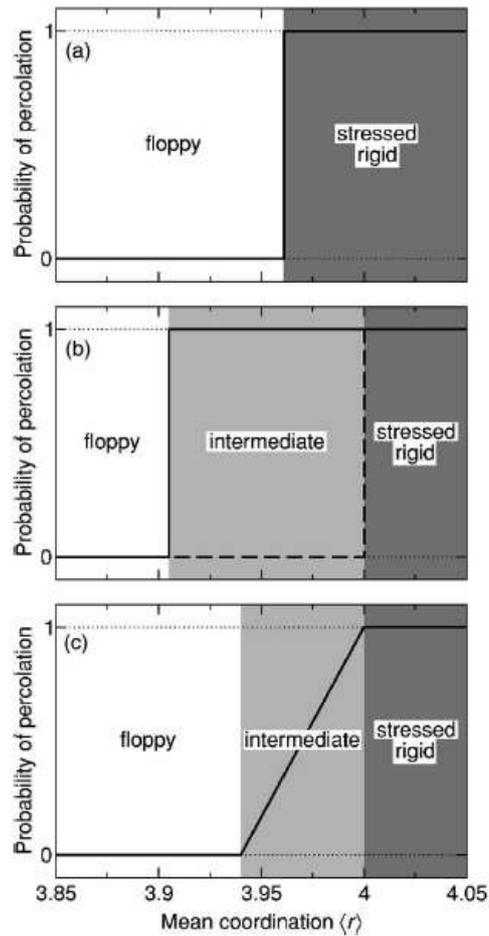


FIG. 2.9: Résumé des résultats des différents modèles de percolation de rigidité dans un réseau triangulaire dilué. (a) Cas d'une répartition aléatoire des liaisons sans auto-organisation. (b) Modèle d'auto-organisation sans équilibration de Thorpe. (c) Modèle d'auto-organisation avec équilibration de Mousseau. Voir les détails dans le texte. Figure tirée de la référence [81].

2.3 Limitations et nécessité d'avoir recours à la Dynamique Moléculaire

En dépit de son élégante simplicité et de sa puissance, il pourrait être facile de tomber dans le piège de la numérogie et d'utiliser la théorie de la rigidité à bon compte pour prédire un résultat connu à l'avance. Il est en effet fondamental de ne pas se contenter de jouer avec les chiffres (coordinences hypothétiques, contraintes adaptées ad hoc...) pour réussir à reproduire l'expérience et il est tout aussi important de construire une véritable base physique pour justifier le choix de chaque contrainte prise en considération.

2.3.1 Séparation de phase

En reprenant l'équation 2.4, on voit qu'il importe de connaître le nombre d'atomes N participant à la rigidité du réseau. Dans un premier temps, il est donc nécessaire de s'assurer qu'aucun phénomène de séparation de phase n'a lieu au sein du réseau. Ainsi, si des molécules isolées, non connectées, se forment, ces dernières ne font plus partie du réseau et ne sont donc plus aptes à participer aux phénomènes de percolation de rigidité. [83] Elles doivent donc être exclues de l'algorithme de dénombrement des contraintes.

2.3.2 Coordinences des atomes

Nous avons vu que le nombre de contraintes auxquelles sont soumis les atomes du réseau dépend de leur coordinence, qu'il est possible de prédire à l'aide de la règle de l'octet (selon laquelle la coordinence est égale à $8 - \mathcal{N}$ ou \mathcal{N} est le nombre d'électrons de valence). Cependant, il est connu que, notamment dans les silicates, les alcalins ne satisfont pas cette règle. Ainsi, le nombre de voisins des atomes de sodium est généralement compris entre 4 et 6 [84] (voir section 2.1.4.6). De même, peut-on estimer de manière fiable la coordinence des éléments ayant une délocalisation électronique accrue ? [85] Il est ainsi nécessaire de savoir quelles sont les contraintes qui sont réellement actives autour des atomes et s'il faut se reposer sur la règle de l'octet ou sur les coordinences expérimentales pour évaluer leur nombre.

2.3.3 Contraintes brisées

Plus généralement, chaque contrainte est associée à une certaine énergie et peut donc être intacte ou brisée en fonction de l'énergie thermique. Rappelons à ce titre que la théorie de la rigidité initiale de Phillips et Thorpe s'applique aux réseaux

entièrement connectés, à $T=0K$. Il est donc primordial de savoir si les contraintes sont bien actives ou thermiquement brisées dans les systèmes étudiés.

Ainsi, comme indiqué dans la section 2.1.4.6, les verres de composition stoechiométrique $GeSe_2$ ou GeS_2 sont sur-contraints ($n_c = 3,67$). Ces systèmes sont effectivement connus comme étant de mauvais formateurs de verre [67]. A première vue, les oxydes iso-chimiques correspondants (SiO_2 ou GeO_2) devraient donc également être sur-contraints. Pourtant, ces systèmes sont connus pour former des verres relativement facilement. Ce paradoxe peut être levé en considérant que la contrainte correspondant à l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si est brisée dans le réseau de silice, ce qui aboutit à un réseau isostatique (voir section 2.1.4.6).

Ces différents ajustements du dénombrement des contraintes pour rendre compte de l'expérience pourraient être vus comme étant artificiels et, à notre connaissance, seule l'utilisation de Dynamique Moléculaire est à même d'apporter des bases solides justifiant les choix effectués lors du dénombrement.

Enfin, la théorie de la rigidité s'est pour l'instant presque uniquement concentrée sur les systèmes vitreux à pression ambiante, en dépit de quelques tentatives de Dove et Trachenko [86, 87, 88, 89]. On sait pourtant que la coordinence des espèces augmente généralement avec la pression [90], ce qui doit inévitablement modifier l'état des contraintes. L'utilisation de la Dynamique Moléculaire, couplée à des algorithmes de comptage des contraintes présentés plus loin, peuvent donc, au final, permettre d'estimer $n_c(x, T, P)$ pour n'importe quel système et augmenter l'applicabilité de l'approche.

2.4 Objectifs de la thèse

Dans cette thèse, nous nous proposons donc de tenter de répondre à l'ensemble des questions soulevées dans la section 2.3 et de lier la théorie de la rigidité avec l'utilisation de la Dynamique Moléculaire.

Le premier objectif est de construire un outil simple et performant permettant d'évaluer le nombre de contraintes radiales et angulaires existant au sein d'un réseau et ce, sans nécessiter la moindre hypothèse vis à vis de la coordinence des atomes, des contraintes brisées ou autre.

Une fois cette approche validée, la grande généralité de la Dynamique Moléculaire doit permettre une plus grande applicabilité de la théorie de la rigidité, que ce

soit aux différents systèmes (chalcogénures, oxydes...) ou aux conditions thermodynamiques (étude en température et en pression).

Enfin, en se basant sur des simulations réalistes de différents matériaux sous différentes conditions thermodynamiques, nous espérons mieux caractériser les contraintes topologiques, comme leur distribution spatiale, déceler des manifestations de la phase intermédiaire et mettre en évidence des comportements anormaux de grandeurs physiques en lien avec les transitions de rigidité.

Modélisation et méthodologie

Sommaire

3.1	Dynamique Moléculaire	51
3.1.1	Généralités	51
3.1.2	Ensembles	53
3.1.3	Potentiels classiques	55
3.1.4	Dynamique Moléculaire <i>ab initio</i>	56
3.1.5	Limitations	58
3.1.6	Classique vs <i>ab initio</i>	59
3.2	Exploitation structurale	60
3.2.1	Fonction de distribution de paire	60
3.2.2	Fonction de distribution radiale	61
3.2.3	Facteur de structure	62
3.3	Validation des modèles	62
3.3.1	Simulation classique : le silicate de sodium	63
3.3.2	Simulation <i>ab initio</i> : l'Arsenic-Selenium	69
3.4	De la Dynamique Moléculaire aux contraintes	74
3.4.1	Généralités	74
3.4.2	Contraintes Bond-Stretching (BS)	76
3.4.3	Contraintes Bond-Bending (BB)	79
3.5	Application aux verres tétraédriques	81

3.1 Dynamique Moléculaire

3.1.1 Généralités

Contrairement aux méthodes de simulation de type Monte Carlo, la Dynamique Moléculaire (Molecular Dynamics, MD) est une véritable *expérience numérique* dans le sens où elle reproduit la vraie dynamique du système. Cette technique permet donc de calculer certaines propriétés dynamiques comme la diffusion, la viscosité ou tout autre grandeur reposant sur des corrélations temporelles. Comme

nous le verrons par la suite, plusieurs types de Dynamiques Moléculaires existent et ont été utilisés lors de cette thèse. Chacun possède ses avantages et ses limitations, et se trouve plus ou moins adapté au type de système à étudier.

Le principe de la Dynamique Moléculaire est de placer N atomes de masses m_i et de positions \vec{r}_i dans une boîte, puis de calculer leurs trajectoires en résolvant l'équation du mouvement (loi de Newton) :

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (3.1)$$

où $\vec{F}_i = -\vec{\nabla} \Phi(\{\vec{r}_{ij}\})$ est la force appliquée à l'atome i par le reste du système et $\Phi(\{\vec{r}_{ij}\})$ le potentiel ressenti par l'atome i . Il s'agit donc de résoudre un système de $3N$ équations différentielles similaires au problème à N corps que l'on rencontre par exemple en mécanique céleste. Le problème à 3 corps n'ayant pas de solution analytique exacte, il est impensable de tenter de résoudre ce système pour 3000 particules. Le recours à la simulation numérique et à la discrétisation de la résolution de ces équations est donc nécessaire pour obtenir une solution.

Pour intégrer numériquement l'équation différentielle du mouvement 3.1, il est nécessaire de la discrétiser en temps. L'un des algorithmes les plus utilisés pour effectuer une telle démarche est celui de Verlet. En faisant un développement de Taylor, on a en effet :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i}{2m_i}\Delta t^2 + \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3}\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.2)$$

et de manière similaire :

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i}{2m_i}\Delta t^2 - \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3}\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.3)$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{r}_i(t - \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) + \frac{\vec{F}_i}{m_i}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.4)$$

Connaissant les positions initiales $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ et les forces \vec{F}_i , il est donc possible de calculer les nouvelles positions $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ avec une précision de $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ et ce, sans avoir besoin de connaître les vitesses. Cet algorithme présente l'avantage de bien conserver l'énergie totale et d'être réversible dans le temps.

Les types de Dynamiques Moléculaires diffèrent principalement quant à la manière de calculer le champ $\Phi(\{\vec{r}_{ij}\})$, grandeur dont l'évaluation requiert la majorité

du temps de calcul. Ainsi, dans le cadre de la Dynamique Moléculaire classique, les potentiels inter-atomiques sont déterminés de façon empirique alors que, dans le cadre de la Dynamique Moléculaire *ab initio*, l'énergie potentielle est déterminée en calculant la densité électronique, ce qui nécessite un recours à la mécanique quantique et au formalisme de théorie de la fonctionnelle de la densité.

3.1.2 Ensembles

L'algorithme de Verlet a pour propriété de conserver l'énergie totale du système et est donc bien adapté aux simulations réalisées dans l'espace micro-canonique (NVE). Diverses généralisations de la technique de la Dynamique Moléculaire ont cependant été introduits pour pouvoir se placer dans d'autres ensembles, comme l'ensemble canonique (NVT) ou l'ensemble NPT, ce dernier présentant l'avantage de correspondre aux conditions expérimentales (pression et température imposées par les conditions extérieures).

Pour effectuer une simulation dans un ensemble autre que NVE, le principe de base est d'ajuster certains paramètres microscopiques (vitesses des atomes, taille de la boîte...) en cours de simulation de façon à maintenir constante une grandeur thermodynamique comme la température ou la pression. Pour atteindre une température cible, il est par exemple nécessaire de moduler la distribution des vitesses pour obtenir une distribution de Boltzmann. Nous allons présenter trois algorithmes dans ce but.

3.1.2.1 Algorithme d'Andersen

Afin de maintenir constante la température, l'algorithme d'Andersen [91] propose de coupler le système à un thermostat, c'est-à-dire un système fictif de grande taille capable d'échanger de l'énergie avec le système simulé. Le couplage entre le système simulé et le thermostat est réalisé par le biais de forces stochastiques instantanées modifiant aléatoirement les vitesses des atomes en simulant des collisions, le système évoluant selon la dynamique Newtonienne classique entre chaque collision stochastique. L'importance de ce couplage est contrôlée par une fréquence de collision ν . Les collisions sont alors effectuées de manière stochastique et décorrélées avec une loi de probabilité Poissonnienne $P(\nu, t) = \exp(-\nu t)$.

Le principal problème de ce type d'algorithme est qu'il détruit le véritable mouvement microscopique des atomes et il ne pourra donc pas être utilisé pour étudier la dynamique des atomes ou les fonctions de corrélations temporelles, le temps de

corrélation de ces dernières dépendant fortement du paramètre de couplage imposé avec le thermostat.

3.1.2.2 Algorithme de Berendsen

L'algorithme de Berendsen [92] consiste également à ajuster les vitesses des atomes au cours de la simulation pour obtenir la température cible. Pour cela, le système est couplé à un thermostat lui imposant sa température (c'est-à-dire l'énergie cinétique moyenne des atomes). La température T du système est ainsi maintenant à la température T_0 du thermostat en imposant une rétroaction classique du 1^{er} ordre :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (3.5)$$

où τ est une constante de temps caractéristique de la relaxation vers la température cible.

Bien qu'il ne produise pas une véritable simulation dans l'ensemble canonique, ce thermostat est couramment utilisé car il permet de faire relaxer efficacement de grands systèmes (de l'ordre du millier d'atomes) vers une température cible. Par ailleurs, pour ce type de grands systèmes, les approximations effectuées donnent des résultats corrects pour la majorité des grandeurs calculées.

Une démarche similaire peut également être utilisée pour ajuster la pression P du système vers une pression cible P_0 , en modifiant les coordonnées des atomes ainsi que la taille de la boîte de simulation par le biais d'un réservoir de pression. A chaque pas de temps, les coordonnées x , y et z de chaque atome et la taille de la boîte sont alors ajustées par le facteur :

$$\mu = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau} \gamma (P - P_0) \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

où γ est la compressibilité du système, Δt le pas de temps et τ un temps typique de relaxation. Le fait d'obtenir une taille de boîte variable correspond bien évidemment à une dynamique fictive et cette technique ne peut donc être utilisée que lors d'une phase préliminaire, pour faire relaxer le système vers une pression donnée. Une fois le volume permettant d'obtenir la pression cible établi, ce dernier est alors fixé de façon à pouvoir calculer les grandeurs souhaitées.

3.1.2.3 Algorithme de Nose-Hoover

Les algorithmes d'Anderson ou de Berendsen n'étant pas adaptés à l'étude de phénomènes dynamiques, une technique plus systématique a été introduite par Nose [93]. Cette dernière consiste à introduire des degrés de liberté supplémentaires au système par le biais de forces de friction pouvant augmenter ou diminuer la vitesse des particules de façon à obtenir la température cible.

Une telle procédure nécessite cependant l'utilisation d'un pas de temps variable (ce dernier augmentant lorsque les particules sont ralenties et diminuant lorsqu'elles sont accélérées), ce qui n'est pas évident à manipuler. Pour cela, une transformation supplémentaire a été apportée par Hoover [94] de façon à pouvoir utiliser un pas de temps constant.

S'il n'est pas le plus efficace pour obtenir rapidement la convergence du système vers la température cible, ce thermostat est largement utilisé car il permet de générer une dynamique correcte des atomes dans l'ensemble canonique NVT. Il est ainsi courant d'utiliser un thermostat de type Berendsen pour faire relaxer le système vers le bon volume et la bonne température puis d'utiliser le thermostat de type Nose-Hoover pour étudier la dynamique du système.

3.1.3 Potentiels classiques

Dans le cadre de la Dynamique Moléculaire classique, on suppose que les électrons sont attachés aux ions, définissant des charges ponctuelles, et que la force que subit un atome ne dépend que de la position des $N-1$ autres atomes de la boîte. Les potentiels inter-atomiques $\Phi(r_{ij})$ sont déterminés de façon empirique, en étant ajustés par rapport à des valeurs expérimentales ou à des calculs théoriques issus le plus souvent de calculs *ab initio*. On pourra citer notamment les potentiels de type Lennard-Jones, qui ont historiquement été très utilisés [95, 96, 97], ainsi que ceux du type Buckingham représentant une grande classe de potentiels utilisés dans les simulations des verres. Ces derniers seront utilisés durant la thèse et présentant la forme générale suivante :

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{q_1 q_2}{r_{ij}} - A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.7)$$

où A_{ij} , B_{ij} et C_{ij} étant les paramètres ajustés pour chaque paire de types d'atomes i et j . D'autres potentiels plus complexes ont été proposés, dont certains contiennent des termes à 3 corps pour contraindre les valeurs des angles [98, 99].

Bien adaptée pour de nombreux verres d'oxyde pour lesquels l'importante électronégativité de l'oxygène permet de considérer les charges comme fixes au cours du temps, la Dynamique Moléculaire utilisant un champ de force classique n'est cependant pas adaptée aux systèmes pour lesquels il est nécessaire de traiter explicitement les nuages électroniques pour tenir compte du transfert de charge. C'est notamment le cas des chalcogénures covalents. Cet état de fait est indépendant des autres limitations qui apparaissent en simulation des chalcogénures lorsque l'on vient à vouloir reproduire correctement la structure [99] avec un champ de force.

3.1.4 Dynamique Moléculaire *ab initio*

Pour reproduire la structure électronique des atomes, il est nécessaire d'avoir recours à la mécanique quantique. Dans le formalisme des liaisons fortes, la fonction d'onde du système $|\psi\rangle$ peut être développée suivant les états atomiques $|\phi_l\rangle$ des différentes orbitales atomiques l localisées sur les atomes i :

$$|\psi\rangle = \sum_{l,i} C_l^i |\phi_l\rangle \quad (3.8)$$

Cette décomposition permet d'obtenir les valeurs propres de l'Hamiltonien \hat{H} . Ce dernier, pour un système de N électrons, est défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (3.9)$$

où \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique, \hat{V}_{ee} celui décrivant les interactions inter-électroniques et \hat{V}_{ext} celui décrivant le potentiel extérieur.

Alternativement, la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT) [100] considère la fonction d'onde de l'état fondamental comme une fonctionnelle dépendant uniquement de la densité électronique $\psi_0 = \psi(\rho_0)$. Kohn et Sham ont proposé de représenter le système sous la forme d'un gaz d'électrons n'interagissant pas les uns avec les autres [101] ce qui réduit le problème à celui d'un électron. Il en résulte que l'interaction électron-électron \hat{V}_{ee} est remplacée par un potentiel effectif et l'énergie totale du système peut alors s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{Hartree}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.10)$$

où $T_S[\rho]$ correspond à l'énergie cinétique d'électrons n'interagissant pas, $V_{Hartree}[\rho]$ décrit l'énergie Coulombienne électron-électron et $E_{XC}[\rho]$ traduit l'énergie d'échange corrélation. Par définition, $T_S[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle \quad (3.11)$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.12)$$

En minimisant $E[\rho]$ par rapport aux fonctions d'onde ψ_i et en introduisant des paramètres de Lagrange ε_i , on obtient :

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} [E - \varepsilon_i \int \psi_i^*(\vec{r}') d\vec{r}'] = 0 \quad (3.13)$$

ce qui permet d'obtenir l'équation de Kohn et Sham :

$$[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.14)$$

avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

où

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.16)$$

est le potentiel de Hartree et

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.17)$$

le potentiel d'échange-corrélation qui contient l'essentiel des approximations faites dans ce cadre. A l'approximation la plus basse (local density approximation, LDA), on suppose que V_{XC} ne dépend que de la densité électronique locale, celle d'une distribution homogène d'un gaz d'électrons. Cependant, on peut améliorer leur forme en y incorporant le gradient de la densité (generalized gradient approximation, GGA).

Dans le cas des chalcogénures, il a été montré que la structure de GeSe₂ liquide était extrêmement sensible aux schémas choisis pour V_{XC} , l'approximation LDA générant un facteur de structure n'ayant pas de premier pic de diffraction [102], alors qu'il est obtenu expérimentalement [103]. De même, le choix de la fonctionnelle, Becke-Lee-Yang-Par (BLYP) ou Perdew-Wang (PW), s'est également révélé crucial pour ce qui concerne la description des propriétés structurales, dynamiques

[104] et vibrationnelles [105] en phase liquide et vitreuse [106]. Compte tenu des améliorations importantes apportées pour GeSe₂ avec BLYP, en comparaison avec l'expérience, c'est cette dernière fonctionnelle qui a été choisie dans la suite de ce travail.

A l'instar des équations régissant le mouvement des ions, les équations ci-dessus doivent être résolues de façon itérative. En partant d'un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, on calcule en effet la fonction d'onde à l'aide de l'équation 3.14. On calcule ensuite la densité électronique grâce à l'équation 3.12, ce qui permet de calculer la nouvelle valeur du potentiel effectif via 3.15. Ce dernier peut alors de nouveau être utilisé dans l'équation 3.14. Ce procédé itératif doit être répété jusqu'à ce que le potentiel effectif ne varie plus. L'énergie doit ainsi être calculée un certain nombre de fois à chaque pas de temps jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, ce qui rend cette étape extrêmement coûteuse en temps de calcul.

3.1.5 Limitations

La petite taille des systèmes considérés et des durées de simulation raisonnablement accessibles sont les principales limitations de la Dynamique Moléculaire.

En Dynamique Moléculaire classique, l'usage de super-calculateurs permet d'envisager la simulation de systèmes allant jusqu'à 10^6 atomes, ce qui reste évidemment bien inférieur aux systèmes macroscopiques typiquement composés de 10^{23} atomes. Par conséquent, la fraction d'atomes situés à la surface de la boîte de simulation est souvent bien supérieure à l'expérience. Ces problèmes de surface peuvent cependant être diminués en ayant recours aux conditions aux limites périodiques. La figure 3.1 permet d'illustrer le principe des conditions aux limites périodiques en 2D. La boîte de simulation centrale est ainsi entourée par sa propre copie de façon périodique. Lorsqu'un atome quitte la boîte centrale au travers d'une de ses frontières et entre dans une des copies de la boîte centrale, il entre de nouveau de façon simultanée de l'autre côté de la boîte centrale. Le nombre total d'atomes de la boîte est donc conservé au cours de la simulation. Pour éviter les effets indésirables des corrélations entre les différentes copies de la boîte centrale, il est cependant nécessaire de limiter la portée des interactions à la moitié de la taille de la boîte centrale.

La faible échelle de temps accessible (les simulations classiques les plus longues atteignent quelques μs) empêche, quant à elle, l'étude de phénomènes dynamiques dont la durée serait supérieure à celle de la simulation, l'étude de la transition vitreuse, où les temps typiques sont de l'ordre de 100 s, étant certainement un des exemples les plus illustratifs.

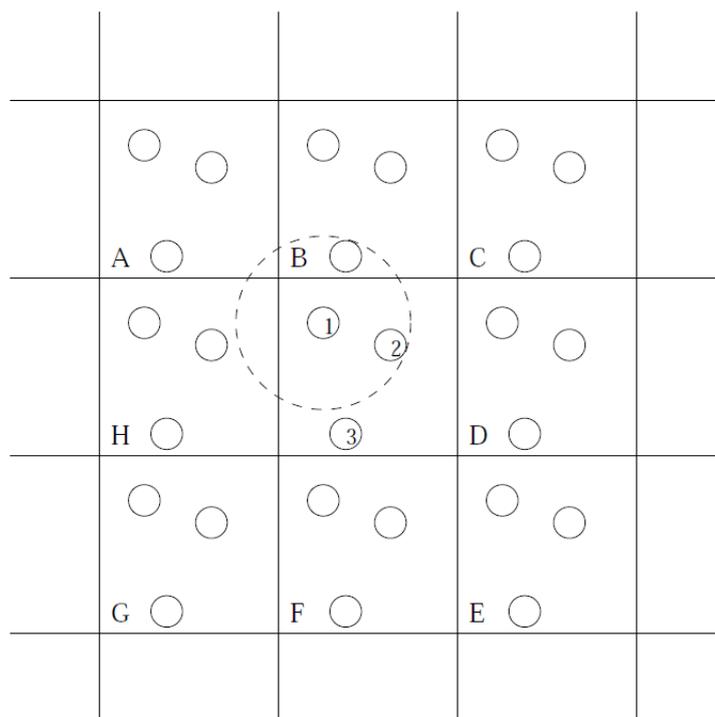


FIG. 3.1: Illustration des conditions aux limites périodiques en 2D. La particule 3 étant éloignée de la particule 1 d'une distance supérieure à la moitié de la taille de la boîte, c'est son image répliquée dans la boîte B qui est prise en compte.

3.1.6 Classique vs *ab initio*

Les simulations classiques présentent l'avantage d'être beaucoup plus rapides que les simulations *ab initio*. En effet, les potentiels classiques s'affranchissent de la nécessité de faire un calcul de la densité électronique très coûteux en temps, et le fait de ne s'intéresser qu'à la dynamique des ions et non à celle des électrons permet d'utiliser un pas de temps plus grand, typiquement de 1 fs en Dynamique Moléculaire classique contre 0,1-0,5 fs en *ab initio*. En résumé, la Dynamique Moléculaire classique permet de simuler des systèmes beaucoup plus gros (jusqu'à 10^6 atomes en classique contre quelques centaines en *ab initio*) sur de plus grandes échelles de temps (quelques dizaines de nanosecondes en classique contre quelques centaines de picosecondes en *ab initio*).

Cependant, la qualité des simulations classiques repose sur celle du potentiel utilisé. S'il est relativement aisé de reproduire la structure locale d'un matériau, les propriétés dynamiques d'un système dépendent fortement du potentiel utilisé, et l'absence d'effets de polarisabilité dans des potentiels comme celui donné dans

l'équation 3.7 rend illusoire de vouloir reproduire correctement les propriétés vibrationnelles. De plus, les charges étant considérées comme ponctuelles et liées aux ions, les phénomènes de transfert de charge ne peuvent être reproduits. L'usage de la Dynamique Moléculaire classique n'est donc généralement possible que dans le cadre de systèmes présentant des liaisons ayant un fort caractère ionique et dont les charges sont fortement localisées sur les atomes. Les systèmes présentant des liaisons au caractère covalent ou métallique nécessitent généralement de traiter explicitement la dynamique des électrons et donc l'usage de Dynamique Moléculaire *ab initio*.

Ces constats aboutissent aux choix de simulations de systèmes effectués plus loin.

3.2 Exploitation structurale

Avant de poursuivre l'exposé, faisons rapidement le point sur les outils de caractérisation structurale que nous allons utiliser par la suite.

3.2.1 Fonction de distribution de paire

Un des moyens les plus couramment utilisés pour caractériser la structure microscopique d'un verre (ou celle de n'importe quel autre type de matériaux) est de calculer des fonctions de corrélation. Par la suite, on notera $\varrho_0 = N/V$ la densité particulaire d'atomes moyenne, N étant le nombre d'atomes et V la volume total. La densité particulaire d'atomes situés à une distance r d'un atome donné est alors donnée par $\varrho_0 g(r)$ où $g(r)$ est la *fonction de distribution de paire* (pair distribution function ou PDF). Cette fonction $g(r)$ représente le ratio de la densité d'atomes situés à la distance r par rapport à la densité moyenne ϱ_0 . Le terme $\varrho_0 g(r) dr$ correspond alors à la probabilité de trouver un atome dans la calotte sphérique de rayon r et d'épaisseur dr autour d'un atome d'origine (voir la figure 3.2). Dans un système désordonné comme le verre, la densité d'atome tend vers ϱ_0 à grande distance, de telle sorte qu'on a :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (3.18)$$

L'évolution typique de la fonction de distribution de paire est donnée en figure 3.2. La fonction est initialement égale à zéro du fait de la répulsion entre atomes puis montre différents pics correspondant aux sphères de coordination successives. Elle tend enfin vers 1 à large r . Afin de mieux analyser l'environnement des différentes

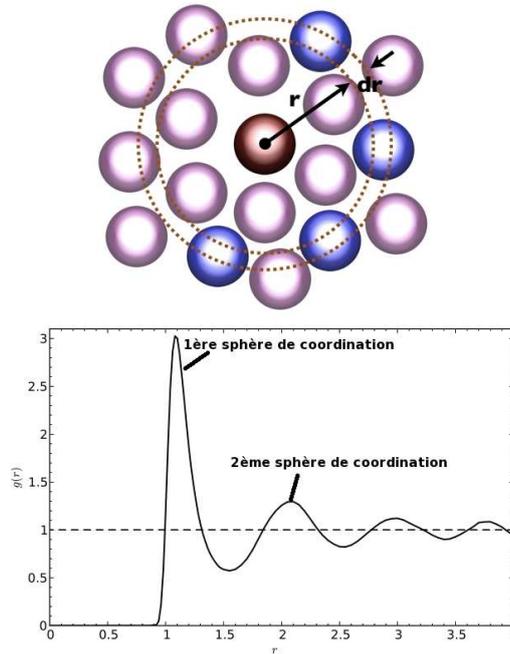


FIG. 3.2: Méthode de calcul de la fonction de distribution de paire $g(r)$.

espèces, il est possible de scinder cette fonction en contributions des différentes paires d'atomes (i, j) . On a alors $g(r) = (\sum_{i,j=1}^N g_{ij}(r))/N_{\text{paires}}$.

3.2.2 Fonction de distribution radiale

Une autre fonction permettant de caractériser la structure des verres est la *fonction de distribution radiale* (radial distribution function ou RDF). Elle est définie comme étant égale à :

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (3.19)$$

et correspond à la densité particulière radiale d'atomes situés à la distance r d'un atome donné. Le nombre total d'atomes situés dans une enveloppe sphérique de rayon r et d'épaisseur dr est donné par $4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$. Ainsi, il est possible de calculer la coordinence d'un atome en intégrant le 1^{er} pic de la fonction de distribution radiale (pic correspondant à la 1^{ère} sphère de coordination).

On évalue parfois la *fonction de distribution totale* (total distribution function) $t(r)$ définie par :

$$t(r) = 4\pi r \rho_0 g(r) \quad (3.20)$$

3.2.3 Facteur de structure

Si les fonctions de distributions radiales offrent des informations sur l'ordre local d'un verre, le facteur de structure $S(Q)$ permet quant à lui d'analyser l'ordre à moyenne portée et est une grandeur accessible expérimentalement (par exemple par diffraction de neutrons). Les facteurs de structure partiels peuvent être calculés grâce à la transformée de Fourier des fonctions de distribution de paire $g_{ij}(r)$:

$$S_{ij}(Q) = 1 + \varrho_0 \int_0^R 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} F_L(r) dr \quad (3.21)$$

où Q est le vecteur d'onde, ϱ_0 la densité particulaire moyenne et R la valeur maximale d'intégration dans l'espace réel (typiquement, $R = 15$ Å dans les simulations classiques). Le terme $F_L(r) = \sin(\pi r/R)/(\pi r/R)$ est une fonction fenêtre de type Lortch utilisée pour réduire l'effet du cutoff fini sur r lors de l'intégration dans l'espace réel [107]. Comme cela est discuté dans la référence [108], l'utilisation de cette fonction réduit les fluctuations à faible Q mais induit un élargissement des pics du facteur de structure. Les facteurs de structure partiels peuvent également être calculés de façon directe via la formule :

$$S_{ij}(Q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{|\vec{Q}|=Q} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l) \right\rangle \quad (3.22)$$

Le facteur de structure total neutronique $S_N(Q)$ peut ensuite être calculé à partir des facteurs de structure partiels via :

$$S_N(Q) = \left(\sum_{i,j=1}^n c_i c_j b_i b_j \right)^{-1} \sum_{i,j=1}^n c_i c_j b_i b_j S_{ij}(Q) \quad (3.23)$$

où c_i est la fraction d'atomes i et b_i la longueur de diffraction neutron de l'espèce considérée.

3.3 Validation des modèles

Avant d'utiliser la technique de la Dynamique Moléculaire pour étudier les contraintes topologiques, il importe de s'assurer que les verres produits par simulation donnent lieu à une structure et une dynamique réaliste lorsque comparées à des mesures expérimentales.

3.3.1 Simulation classique : le silicate de sodium

3.3.1.1 Motivations

Nous avons choisi de simuler un silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_{1-x}$. Afin de condenser cette écriture, on utilise généralement la notation $\text{NS}n$, ce qui correspond au système $(\text{Na}_2\text{O})_1 - (\text{SiO}_2)_n$, soit $x = 1/(1+n)$. Par la suite, on se basera sur le système de composition $x = 0,30$ (proche de la composition $\text{NS}2$ $x=0,33$). Le choix du silicate de sodium est motivé par le fait qu'il s'agit d'un matériau pouvant servir de base à de nombreux systèmes présentant des compositions plus complexes et qu'il offre de multiples applications, aussi bien dans l'industrie (ce système est le point de départ du verre à vitre) qu'en géophysique (c'est le constituant principal des magmas). Ce système a fait l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales [109, 110, 111, 112, 113] que par simulation [114, 115, 116, 117, 84, 118, 119, 120, 121, 122, 41, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129].

Cette composition a été choisie car un comptage direct des contraintes selon la règle de l'octet (voir la section 2.1.4.6) suggère l'existence d'une transition de rigidité à $x = 0,20$, ce qui est confirmé par l'expérience [65, 43]. Cependant, comme mentionné dans la section 2.1.4.6, il est bien connu que certains atomes ne suivent pas la règle de l'octet. Par exemple, les liaisons impliquant les atomes de sodium sont principalement électrostatiques et non-directionnelles, ce qui suggère que cette règle proposée pour les liaisons covalentes et directionnelles ne s'applique pas. Ce non-respect de la règle de l'octet est observé dans certains oxydes binaires et il a par exemple été rapporté que les atomes de sodium présentaient entre 4 et 6 voisins [130, 131]. Dans les verres silicatés, plusieurs coordinences ont été rapportées pour les cations alcalins et alcalino-terreux comprises entre quatre et six [132, 133], alors que les distances associées ne sont pas toujours équivalentes [132, 134].

3.3.1.2 Méthodologie

Le système simulé est composé de $N = 3000$ atomes (700 Si, 1700 O et 600 Na) placés dans une boîte cubique, la taille de boîte $L=34,43 \text{ \AA}$ permettant d'obtenir la densité à 300K, égale à $2,37 \text{ g/cm}^3$ [135].

Pour tenir compte de l'état d'oxydation des atomes [41], des charges partielles sont utilisées pour le calcul des interactions Coulombiennes, les interactions à courte distance étant, quant à elles, modélisées par le potentiel de Buckingham :

$$V_{ij}(r) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (3.24)$$

où A_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} sont des paramètres ajustés par Teter [41] (voir tableau 3.1).

Paire	A (eV)	ρ (Å)	C (Å ⁶)	B (eV)	n
Si-O	13702,905	0,193817	54,681	24,1367	3,8581
O-O	2029,2204	0,343645	192,28	12,1643	1,3082
Na-O	4383,7555	0,243838	30,70	41,8006	2,9220

TAB. 3.1: Paramètres du potentiel de Teter [41].

Habituellement, le potentiel de Buckingham peut introduire des effets non désirés à haute température car certaines composantes du potentiel $V(r)$ tendent vers moins l'infini lorsque r tend vers 0, ce qui peut introduire un effondrement du système [136]. Comme décrit dans [122], un terme répulsif $B_{ij}/r^{n_{ij}}$ est introduit à courte distance $r < r_0$ de façon à ce que le potentiel et sa dérivée soient continus à r_0 (voir tableau 3.1). Ce potentiel de Teter a été largement utilisé par Cormack et al. [41, 122] pour des études structurales, et a montré une très bonne description du verre pour de multiples compositions.

La Dynamique Moléculaire de ce système (ainsi que celle de toutes les simulations classiques présentées dans cette thèse) a été réalisée grâce au paquet DL_POLY [137]. L'algorithme de Verlet (voir la section 3.2-3.4) a été utilisé pour intégrer les équations de mouvement avec un pas de temps de 2,0 fs. Les interactions Coulombiennes ont été évaluées par la méthode de sommation d'Ewald avec un cutoff de 12,0 Å. Le cutoff des interactions à courte portée a , quant à lui, été fixé à 8,0 Å. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble canonique (NVT) en utilisant un thermostat de type Berendsen pour l'équilibration puis Nose-Hoover pour la dynamique.

Le système a dans un premier temps été équilibré à 6000K pendant 10^6 pas (2ns) afin de perdre toute mémoire de la configuration initiale puis refroidi par paliers de 50K à la vitesse de 10 K/ps. Des simulations additionnelles de 2ns ont été réalisées à différentes températures pour obtenir une statistique suffisante et être en mesure d'étudier la diffusion, notamment à plus basse température.

3.3.1.3 Structure

Afin de comparer à l'expérience la structure du verre obtenu, la fonction de corrélation radiale totale a été calculée et est présentée dans la figure 3.3. Les résultats sont comparés avec des données expérimentales issues de diffraction de neutrons par Wright et al. [138]. Nous obtenons le même niveau d'accord avec l'expérience que

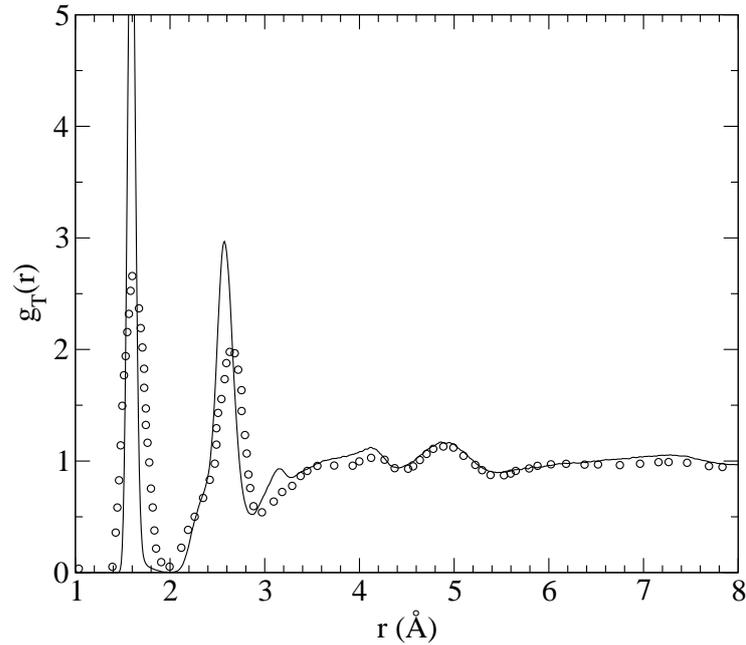


FIG. 3.3: Fonction de corrélation radiale totale du silicate de sodium vitreux obtenu par simulation et comparaison avec des données issues de diffraction de neutron (cercles blancs) de Wright et al. [138].

dans le cas de précédentes études [123, 122]. Cependant, nous notons un système plus structuré, les pics principaux étant plus fins que dans l'expérience. Cette comparaison a également été faite par Cormack [122]. En utilisant le même potentiel, un meilleur accord a été observé en élargissant les fonctions de corrélation totale [139]. La position du premier pic Si-O est bien reproduite, bien que ce dernier soit plus fin que dans les résultats expérimentaux. La position du second pic O-O est également bien reproduite, ce qui suggère une bonne reproduction de l'angle O-Si-O par la simulation. En revanche, la simulation prédit l'existence d'un pic à 3,1 Å liés aux corrélations Si-Si, valeur surestimée par rapport à l'expérience (3,077 Å [138]). Puisque la distance Si-O est bien reproduite, ce décalage, également observé dans une précédente simulation utilisant le même potentiel [122], a été attribué à une surestimation de l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si par rapport à l'expérience [140]. Cet angle se révèle en effet être très sensible vis à vis du potentiel utilisé. Une discussion détaillée sur la capacité des différents potentiels à reproduire cet angle peut être trouvée dans [123].

3.3.1.4 Dynamique

La structure du verre obtenu étant réaliste par rapport à l'expérience, intéressons-nous à la dynamique du système. La constante de diffusion est l'une des toutes premières quantités pouvant être obtenues par l'analyse de la simulation. La première étape consiste à calculer le déplacement quadratique moyen (mean square displacement, MSD) d'un atome de type α , donné par :

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad , \quad (3.25)$$

puis d'extraire la dépendance de $\langle r^2(t) \rangle$ aux temps longs, lorsque le régime devient diffusif (voir la figure 3.4). En utilisant la relation d'Einstein $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle / 6t = D$, il est possible d'avoir accès aux constantes de diffusion D_α ($\alpha = \text{Si, O, Na}$) à partir du déplacement quadratique moyen. Ces constantes de diffusion sont représentées sur la figure 3.5 en fonction de l'inverse de la température.

Du fait du ralentissement de la dynamique à faible température, le calcul de D_α est ici restreint au domaine $T > 1500$ K. La constante de diffusion des atomes de sodium se trouve être remarquablement proche des données expérimentales obtenues par Gupta et King [141] et Negodaev et al. [142], avec un très bon accord aux alentours de $10^4/T \simeq 6$. En ce qui concerne les ions formateurs de réseau (Si et O), un excellent accord est, de même, observé avec les valeurs expérimentales de Truhlarova et al. [143].

Ainsi, le potentiel de Teter apparaît comme étant très précis pour reproduire la structure et la diffusion des atomes dans ce système. On notera que la diffusion montre une dépendance de type Arrhenius lorsque $10^4/T > 4$, les énergies d'activation étant respectivement égales à 1,18 eV, 1,17 eV et 0,43 eV pour Si, O et Na.

Pour être complet, mentionnons le fait que des potentiels alternatifs [145] prédisent des constantes de diffusion qui se trouvent être [119] au moins un ordre de grandeur plus petites que les valeurs expérimentales (pour $10^4/T > 5$, voir la figure 3.5), l'énergie d'activation correspondante différant également d'un facteur $\simeq 2$. Ceci illustre de manière concrète notre propos sur la sensibilité des potentiels à la reproduction de la valeur expérimentale de diffusion dans les silicates. Cela a également été mis en évidence dans le cas de la silice par Hemmati et Angell [146] qui ont montré que la diffusion dépendait grandement du modèle utilisé, les différences observées atteignant au moins 3 ordres de grandeur à mesure que le liquide est refroidi. Ainsi, le très bon accord observé pour D_α suggère une bonne capacité du potentiel

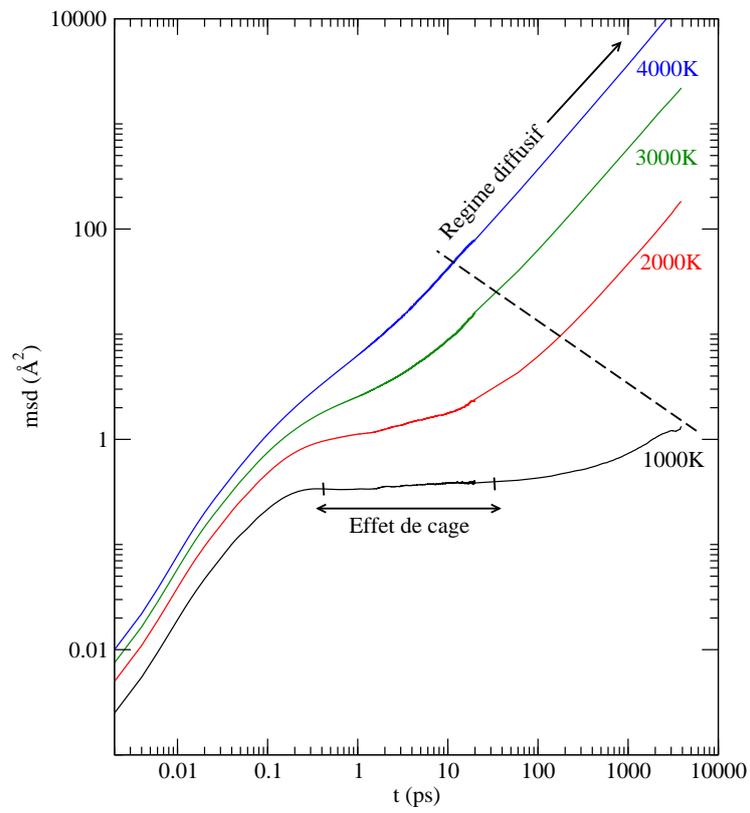


FIG. 3.4: Déplacement quadratique moyen (msd) des atomes d'oxygène en fonction du temps pour différentes températures. Le régime diffusif n'est pas atteint à 1000K.

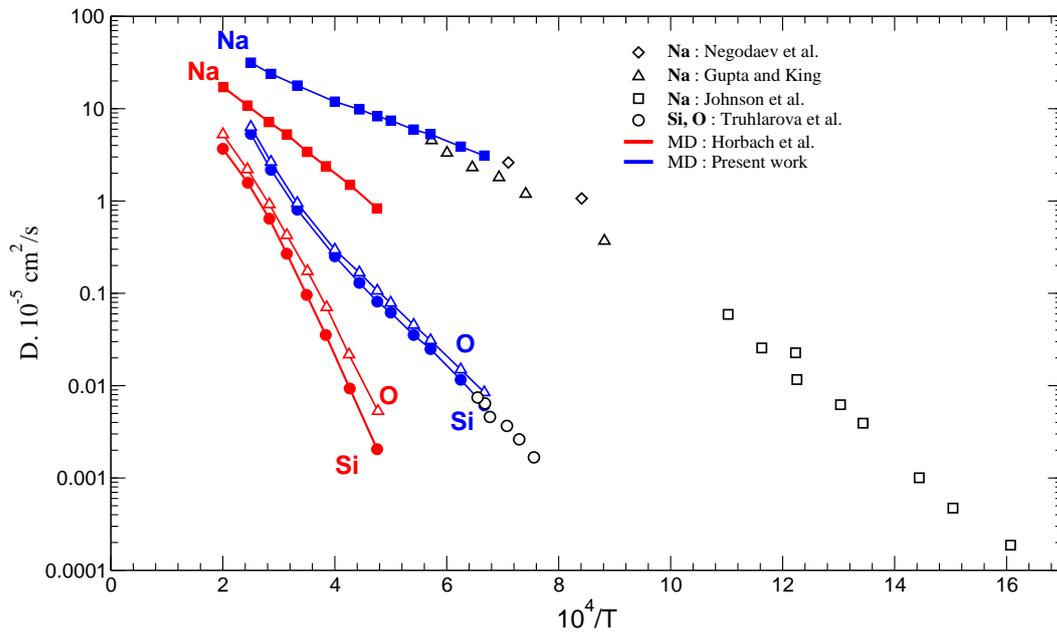


FIG. 3.5: Constantes de diffusion calculées D_{Na} , D_{Si} et D_O dans le silicate de sodium liquide en fonction de l'inverse de la température (symboles et courbe bleus), comparées avec les données expérimentales pour D_{Na} [141, 142, 144] et D_{Si} , D_O [143] ainsi qu'avec les valeurs calculées de D_{Na} , D_{Si} et D_O en utilisant un potentiel alternatif (symboles et courbe rouge, [119]).

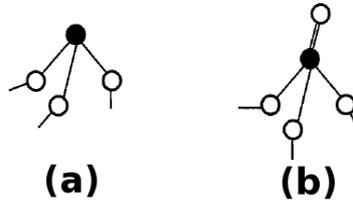


FIG. 3.6: Unités (a) pyramidale $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ et (b) quasi-tétraédrique $\text{Se}=\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$. Figure tirée de la référence [147, 148].

de Teter à décrire de façon précise les diverses propriétés de transport de système, comme la viscosité (voir chapitre 5).

3.3.2 Simulation *ab initio* : l'Arsenic-Selenium

3.3.2.1 Motivations

Si les verres d'oxyde comme le silicate de sodium peuvent généralement être reproduits avec un succès raisonnable grâce à des potentiels classiques du fait du fort caractère ionique des liaisons, la simulation de verres chalcogénures est plus délicate car il est nécessaire de tenir compte des transferts de charge, typiques des systèmes covalents. Et dans ce qui suit, on verra effectivement que l'approche classique ne parvient pas à reproduire correctement la structure d'un chalcogénure typique : le mélange arsenic-selenium.

Depuis les expériences de calorimétrie de Meyers et Felty en 1965 [149], $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ est l'un des quelques verres chalcogénures ayant reçu beaucoup d'attention, tant d'un point de vue expérimental que théorique. La structure locale de ce verre pour $x < 0,4$ est généralement décrite comme un réseau désordonné de chaînes de sélénium Se_q inter-connectées par des unités pyramidales $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ (voir le schéma 3.6a). Cette vision est soutenue par le fait que la température de transition vitreuse $T_g(x)$ du verre, qui est généralement corrélée à la connectivité [150], montre un maximum local à $x = 0,40$, c'est-à-dire lorsque toutes les unités $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ sont connectés deux à deux par des atomes de sélénium et que le processus d'inter-connexion arrive à saturation. Cette valeur limite correspond à la composition stoechiométrique du verre As_2Se_3 , les chaînes Se_q étant alors toutes de longueur $q=1$.

Alors que la composition stoechiométrique As_2Se_3 a suscité de nombreuses études [151, 152, 153], les autres compositions ont reçu moins d'attention. Georgiev et al. ont pourtant rapporté l'existence dans la gamme de composition $0,29 < x <$

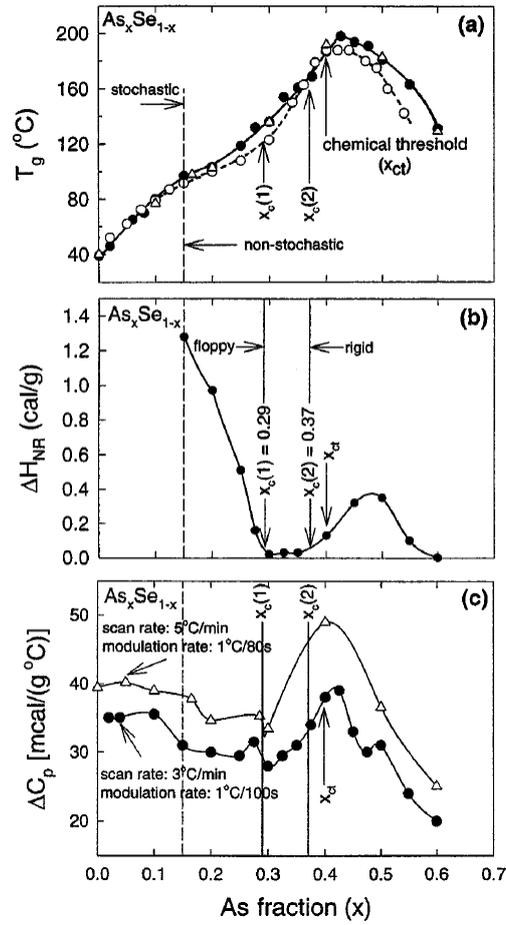


FIG. 3.7: Résumé des résultats de MDSC pour les verres $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ montrant les variations (a) de $T_g(x)$, (b) de $\Delta H_{nr}(x)$ et (c) de $\Delta C_p(x)$. Figure tirée de la référence [148].

0,37 (valeurs maintenant réactualisées à $0,23 < x < 0,30$) [147, 148], la première transition à $x_c(1) = 0,23$ correspondant au passage d'un réseau flexible à un réseau rigide non sur-contraint et la deuxième à $x_c(2) = 0,30$ au passage à un réseau rigide sur-contraint. Cette phase intermédiaire est par exemple caractérisée par un minimum du flux de chaleur non réversible dans les expériences de type MDSC (voir figure 3.7). Cette découverte a quelque peu remis en cause le schéma de rigidité jusqu'ici établi. En effet, si les chaînes de sélénium flexibles ($n_c=2$) et les pyramides $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ isostatiques ($n_c=3$) sont les seules unités de base identifiées du réseau, alors la transition de rigidité est attendue à $x = 0,40$ (voir la section 2.1.4.6). Cette estimation n'est donc pas compatible avec le seuil expérimental de rigidité observé à $x_c(1) = 0,23$. Ceci suggère l'existence d'une autre unité structurale de base qui pourrait être une structure quasi-tétraédrique $\text{Se}=\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ comportant un atome de sélénium terminal (voir schéma 3.6b). La présence de cet atome de coordinence 1 permet à cette structure d'être optimalement connectée ($n_c=3$) tout en possédant une coordinence moyenne $\bar{r} = 2,2857 < 2,4$ (voir la section 2.1.4.5 relative à l'influence des atomes de coordinence 1 sur le seuil de rigidité). Notons que cette structure quasi-tétraédrique a été observée par simulation de type Reverse-Monte-Carlo par Hosokawa [154] et a été mise en évidence expérimentalement dans le verre correspondant As-S [155, 156].

Nous avons donc simulé diverses compositions du système As-Se dans l'objectif de vérifier l'hypothèse de l'existence d'atomes d'arsenic à 4 voisins et de chercher d'éventuelles manifestations de la phase intermédiaire. Cette partie sera présentée plus loin, nous nous contentons ici de valider la structure du modèle choisi pour As-Se.

3.3.2.2 Méthodologie

Cinq compositions ($x = 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ et $0,40$) entourant le domaine de composition de la phase intermédiaire ont été sélectionnées. Les simulations ont été réalisées à volume constant (ajusté de façon à reproduire la densité expérimentale à 300K [148]) sur un système de 200 atomes (80 As et 120 Se pour As_2Se_3) placés dans une boîte cubique avec conditions aux limites périodiques. Comme cela a été mentionné, la structure électronique du système a été traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé une approximation de gradient généralisé (GGA), basée sur l'énergie d'échange obtenue par Becke [157] et l'énergie de corrélation proposée par Lee, Yang et Parr (BLYP) [158]. Une base d'ondes planes avec un cutoff en énergie de $E_c = 20\text{Ry}$ a été utilisée. Dans le cadre de la Dynamique Moléculaire *ab initio*, une masse fictive de 200 unités atomiques

(c'est-à-dire en unité de $m_e a_0^2$ où m_e est la masse d'un électron et a_0 le rayon de Bohr) et un pas de temps $\Delta t = 0,12fs$ ont été utilisés pour intégrer les équations du mouvement. La température des ions et des électrons a été contrôlée en utilisant un thermostat de type Nose-Hoover [93, 94, 159].

Les positions initiales des atomes ont été obtenues en utilisant une configuration vitreuse générée par le potentiel Mauro-Varshneya [98]. Afin de perdre toute mémoire de cette configuration initiale, une première simulation à $T=2000K$ a été menée pendant une durée de 20ps. Les liquides obtenus ont ensuite été refroidis avec des paliers de 20ps à 2000K, 1600K et 1200K. Enfin d'explorer au mieux l'espace des phases, nous avons ensuite réalisé trois refroidissements distincts pour chaque composition en partant de trois configurations différentes et indépendantes à 1200K. Pour chaque refroidissement, des paliers de 20ps à 800K, 600K et 300K ont ensuite été réalisés. Les résultats présentés dans le verre sont donc moyennés sur les 3 refroidissements effectués.

3.3.2.3 Structure

Afin de valider les simulations, il est possible de comparer la structure des verres obtenus avec des données expérimentales en calculant le facteur de structure neutronique $S_N(Q)$ (voir la section 3.2.3). Intéressons-nous dans un premier temps à la composition As_2Se_3 qui a été largement étudiée et qui dispose du plus grand nombre de données expérimentales. Dans la figure 3.8, une comparaison est donnée entre le facteur de structure $S_N(Q)$ obtenu par notre simulation et le facteur de structure expérimental (diffraction de neutron par Fabian [160]) ainsi qu'une comparaison des données expérimentales avec de précédentes simulations [161, 98]. Le facteur de structure obtenu par notre simulation présente ainsi un excellent accord avec les données expérimentales, aussi bien à courte (grands Q) qu'à longue portée (faibles Q), même si le premier pic de diffraction (First Sharp Diffraction Peak, FSDP) observé expérimentalement n'est visible que sous la forme d'un accouplement du pic principal dans la simulation. L'accord entre la présente simulation et l'expérience est en tout cas bien meilleur que dans le cas de la précédente simulation de type *approximate ab initio* effectuée par Drabold [161], tout spécialement à courte portée (faible r , grand Q). Une Dynamique Moléculaire classique de Mauro [98] n'arrive pas à reproduire correctement la fonction $S_N(Q)$. Malgré un potentiel complexe comportant des termes à 3 corps, l'ordre local (Q élevé) du réseau peine ainsi à être reproduit.

L'excellent accord entre simulation et expérience obtenu pour la composition

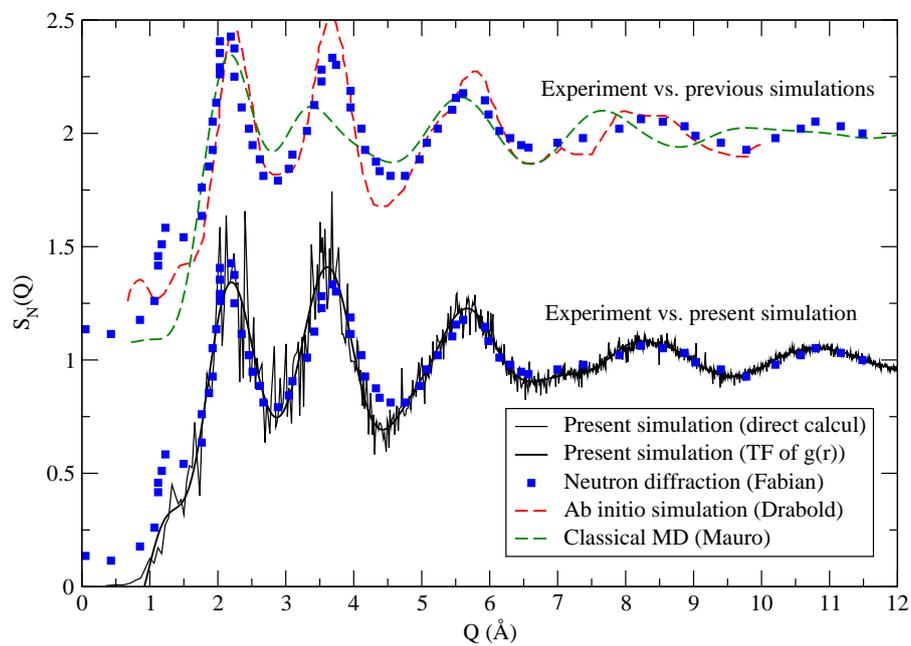


FIG. 3.8: (Haut) Comparaison entre le facteur de structure expérimental [160] et les résultats de précédentes simulations [161, 98]. (Bas) Comparaison entre le facteur de structure expérimental [160] et le résultat issu de la présente simulation.

As₂Se₃ démontre la capacité de la simulations *ab initio* à reproduire fidèlement la structure de ce système, et nous autorise donc à effectuer une étude en composition avec confiance. Bien que, à notre connaissance, des données expérimentales de diffraction neutron ne soient pas disponibles pour d'autres compositions que As₂Se₃, nous avons comparé nos résultats avec des données issues de diffraction aux rayons X réalisées par Bychkov [162]. Comme le montre la figure 3.9, l'accord entre théorie et expérience reste excellent pour l'ensemble de la gamme de composition. On notera également l'excellent accord entre simulation et expérience pour la composition $x = 0,35$ puisque le premier pic de diffraction est reproduit avec un très bon accord, tant concernant sa position que son intensité, soulignant l'aptitude de la simulation à décrire l'ordre à moyenne distance. La bonne capacité des ces simulations à reproduire la structure des verres sur la gamme de composition considérée nous autorise donc légitimement à être confiant quant à leur aptitude à prédire ou reproduire avec un bon degré de précision l'évolution en composition d'autres grandeurs structurales.

Au final, ces résultats montrent que les modèles de simulations utilisés, tant classiques que quantiques, nous permettent d'obtenir des verres réalistes lorsqu'ils sont confrontés à des données expérimentales disponibles. Il sera donc légitime par la suite de se reposer sur ces simulations pour appliquer l'algorithme de comptage des contraintes que nous allons maintenant détailler.

3.4 De la Dynamique Moléculaire aux contraintes

3.4.1 Généralités

Les simulations classiques et *ab initio* nous permettant d'obtenir un modèle réaliste de verre, voyons maintenant comment étudier leur rigidité sans qu'aucun prérequis concernant les coordinences ou la nature des interactions ne soit nécessaire. [163, 164]

Un atome soumis à des interactions radiales (bond-stretching, de type α) et angulaires (bond-bending, de type β) est généralement caractérisé par une énergie potentielle totale U donnée par $U = (1/2)k_\alpha\Delta_r^2 + (1/2)k_\beta r^2\Delta_\theta^2$ où Δ_r et Δ_θ sont respectivement les écarts à la longueur de liaison r et à l'angle de liaison θ à l'équilibre [72]. Ce type de potentiel est à la base des simulations effectuées par Thorpe et ses collaborateurs pour identifier les critères de percolation de rigidité dans les réseaux amorphes [72, 82, 81]. En mécanique du point ou, plus précisément pour le cas qui nous intéresse, dans le cas des simulations de Thorpe, il est possible

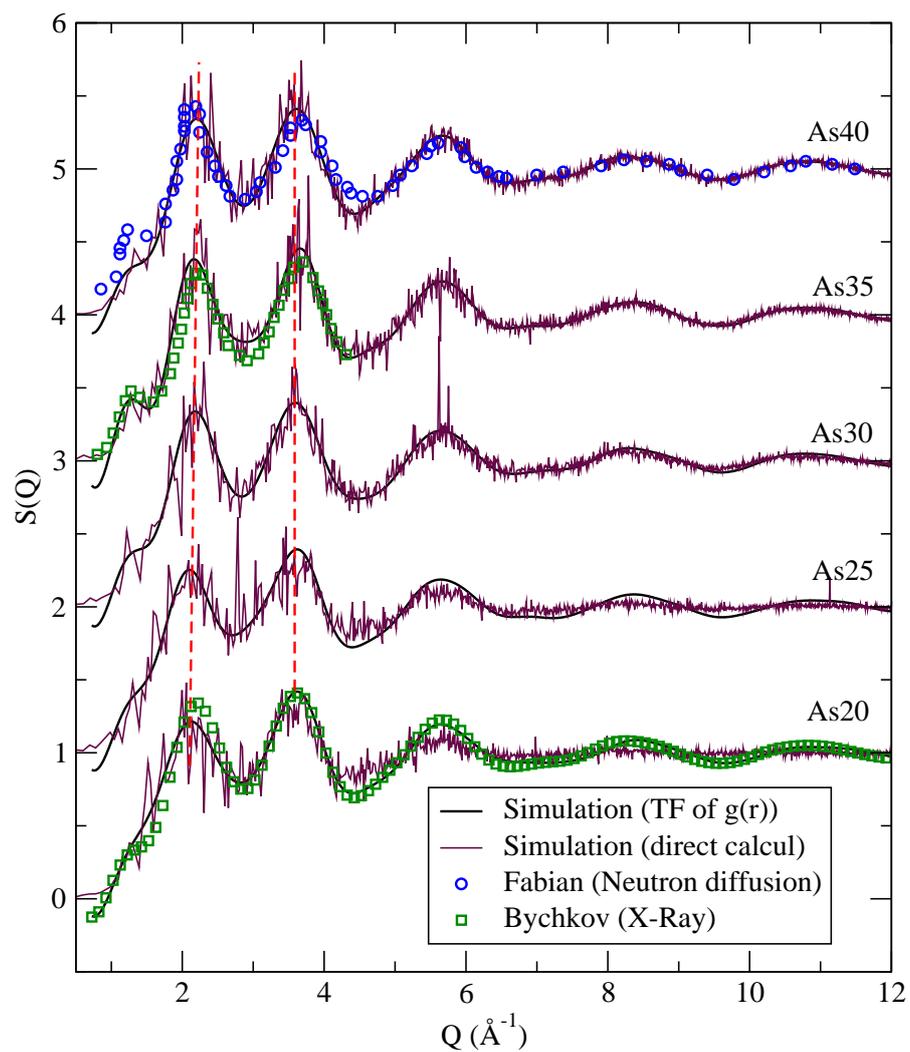


FIG. 3.9: Facteurs de structure obtenus par les présentes simulations et comparaison avec les résultats expérimentaux [160, 162].

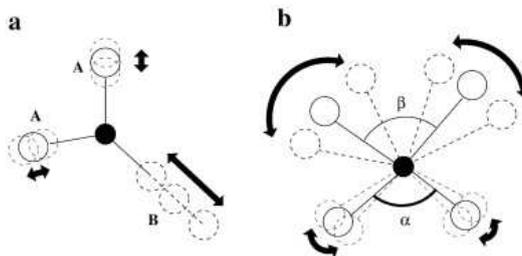


FIG. 3.10: Méthode de comptage des contraintes par analyse de trajectoires issues de la Dynamique Moléculaire. De grandes (respectivement petites) excursions radiales (a) ou angulaires (b) autour d'une valeur moyenne sont caractérisées par des déviations standard élevées en B (respectivement faibles en A) représentant des contraintes brisées (respectivement intactes).

de considérer les énergies potentielles ou les forces contraignant le système et d'en déduire le mouvement et/ou la dynamique vibrationnelle du réseau. Cependant, il est également possible de faire le chemin inverse consistant à relier un mouvement atomique radial ou angulaire à l'absence d'une force qui maintiendrait longueurs de liaison ou angles fixés autour de leur valeur moyenne. Pour ce faire, on calculera la déviation standard (σ_r pour les contraintes BS et σ_θ pour les contraintes BB) de distributions de voisins ou de distributions angulaires. De grands (σ_r , σ_θ) correspondront, de fait, à de grandes excursions radiales/angularaires autour d'une valeur moyenne, et seront associés avec une contrainte brisée (ou inactive). A l'inverse, de faibles (σ_r , σ_θ) donneront lieu à une contrainte intacte (voir la figure 3.10).

Par cette méthode, on espère pouvoir remonter aux contraintes topologiques estimées d'après les algorithmes de Phillips et Thorpe pour des réseaux covalents et vérifier ainsi la validité de notre choix d'analyse qui se concentre sur les déviations standard pertinentes. Plus intéressant, on devrait également être en mesure d'estimer ces contraintes dans des systèmes où, précisément, rien n'est prévu par la théorie initiale : verres avec interactions non-directionnelles, verres ou liquides sous pression...

3.4.2 Contraintes Bond-Stretching (BS)

Détaillons maintenant l'utilisation de la Dynamique Moléculaire pour le comptage des contraintes en se basant sur trois différents disilicates d'alcalin $2\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ avec $M = \text{Na}$, K et Li (notés NS2, KS2 et LS2 par la suite). Les simulations des systèmes LS2 et KS2 ont été effectuées de la même façon que pour le silicate de sodium (voir la section 3.3.1.2), en se servant du potentiel de Du et Corrales [165, 108].

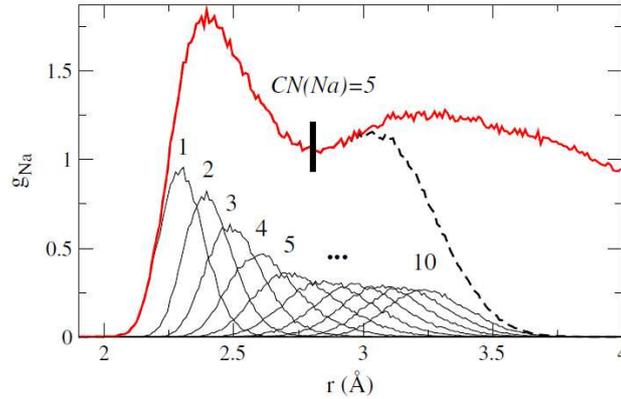


FIG. 3.11: Fonction de corrélation centrée sur les atomes de sodium g_{Na} dans le verre NS2 et sa décomposition distributions de voisins (ici jusqu'à 10). Pour chacune des distributions, des déviations standard radiales σ_r sont calculées. La courbe en pointillés représente la somme de ces 10 contributions et donne g_{Na} à faible r .

Après avoir généré des configurations atomiques pour chaque système, les fonctions de corrélations de paire sont calculées et divisées selon la contribution de chaque voisin (1, 2, ..., N). La déviation standard σ_r de chaque distribution de voisin donne une estimation de la rigidité de la contrainte BS correspondante. Ainsi, nous rappelons qu'une valeur élevée de σ_r est associée à une contrainte brisée, caractérisée par une excursion radiale importante, alors qu'une faible valeur de σ_r traduit l'existence d'une contrainte intacte (voir les figures 3.10a et 3.11).

Notons que ces distributions sont issues d'une moyenne portant à la fois sur le temps (différentes configurations de la trajectoire) et sur l'espace (différents atomes présents dans la boîte de simulation), de sorte que σ_r représente une estimation globale de la rigidité d'une contrainte à l'intérieur du système, sans tenir compte des éventuelles fluctuations dans le temps ou l'espace qui pourraient avoir lieu. Ce choix est motivé par le fait que notre objectif est de relier les résultats de Dynamique Moléculaire à l'algorithme de dénombrement des contraintes présenté dans la section 2.1.4.6, théorie basée sur un modèle en champ moyen. Nous verrons cependant par la suite (voir la section 4.1.3) qu'il peut, dans certains cas, être utile de calculer la rigidité des contraintes associées à chaque atome de façon individuelle, notamment pour identifier des phénomènes d'auto-organisation caractéristiques de la phase intermédiaire.

La figure 3.12 montre les déviations standard σ_r pour chaque paire d'atome pertinente dans le cas des trois silicates d'alcalin. On choisit ici $N=6$ voisins de manière

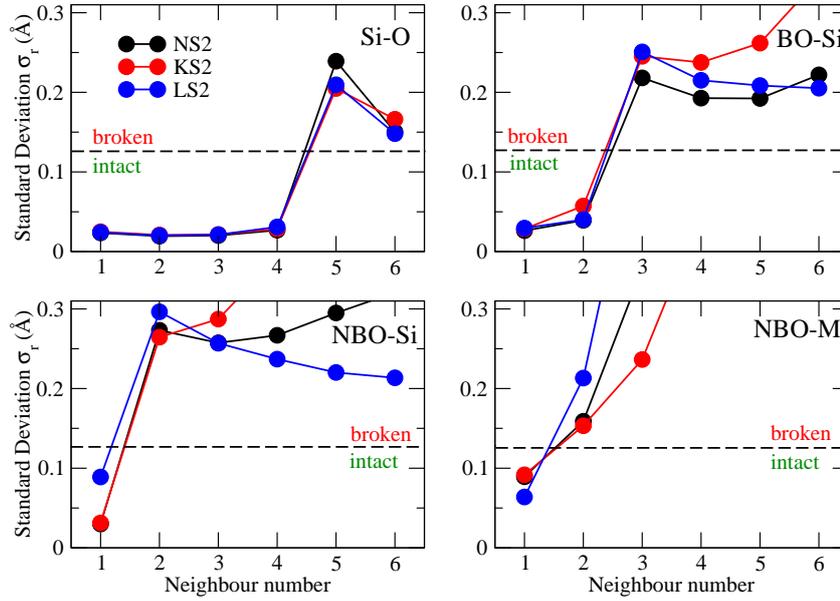


FIG. 3.12: Déviations standard radiales σ_r à 300K issues des distributions de voisins. On se concentre ici sur les paires d'atomes sélectionnées Si-O, BO-Si, NBO-Si et NBO-M (M=Li, Na, K) en fonction du numéro du voisin pour les trois silicates d'alcalins NS2, KS2 et LS2. La ligne horizontale en pointillés est une limite approximative entre les contraintes intactes et les contraintes brisées.

arbitraire. Notons que les atomes d'oxygène ont été séparés en BOs et en NBOs, ces deux espèces ne présentant pas le même environnement local et ne subissant donc pas, comme nous l'avons vu plus haut, les mêmes contraintes. Les résultats montrent une claire séparation entre contraintes intactes (faible σ_r) et brisées (grand σ_r) pour chaque verre, pour la majorité des types d'atomes. Comme attendu, les atomes de silicium présentent 4 contraintes BS avec les 4 atomes d'oxygène du tétraèdre local. Les BOs et les NBOs montrent respectivement 2 et 1 contrainte BS active avec les voisins silicium. La contrainte BS entre le NBO et l'alcalin le plus proche présente une déviation standard quelque peu supérieure ($\sigma_r \sim 0,1 \text{ \AA}$) mais reste faible comparée aux autres contributions impliquant les seconds voisins ($\sigma_r \sim 0,2 \text{ \AA}$). Une limite entre contraintes intactes et brisées peut ainsi être proposée entre 0,1 et 0,15 \AA . Notons que si les trois silicates d'alcalin montrent le même comportement général, les contraintes associées ne sont pas équivalentes. En particulier, les contraintes NBO-M et NBO-Si sont respectivement plus fortes et plus faibles dans le silicate de lithium que dans les deux autres silicates. Nous reviendrons dessus dans la section 5.3.

En résumé, l'estimation de contraintes d'étirement BS repose, pour l'essentiel,

sur l'analyse des voisins et de distributions de voisins, puis sur une estimation de déviations standard correspondantes. Nous retrouvons le même nombre de contraintes BS que celui que nous avons obtenu dans la section 2.1.4.6 en se basant sur le fait que chaque atome partage une contrainte BS avec chacun de ses voisins, la connectivité à prendre en compte étant celle fournie par la règle de l'octet.

3.4.3 Contraintes Bond-Bending (BB)

Le nombre de contraintes de type BB a été évalué de la même manière, en considérant les distributions angulaires partielles (partial bond angle distributions, PBADs). Ayant choisi N premiers voisins autour d'un atome central, on peut définir $N(N-1)/2$ distributions angulaires partielles. En se fixant $N=5$, on a donc 10 PBADs possibles (102, 103, ..., 105, 203, ..., 405) formées par un atome central 0 et chacun des voisins (1, 2, ..., 5). Les déviations standard σ_θ de chaque PBAD donnent une estimation quantitative de l'excursion angulaire autour d'une valeur moyenne $\bar{\theta}$, fournissant ainsi une mesure de la rigidité des contraintes BB associées. A l'instar des contraintes BS, une distribution large (σ_θ élevé) est associée à une contrainte BB brisée alors qu'une distribution piquée (σ_θ faible) traduit au contraire l'existence d'une contrainte BB intacte (voir les figures 3.10b et 3.13).

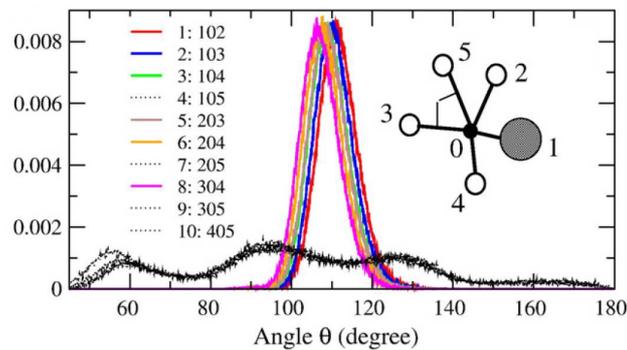


FIG. 3.13: 10 distributions angulaires partielles centrées sur les atomes de silicium dans le verre NS2. Les courbes colorées correspondent aux distributions présentant une déviation standard σ_θ inférieure à 17° (voir aussi la figure 3.14). Les autres distributions sont représentées par des lignes en pointillés. Une vue générique d'une molécule utilisée pour le comptage des contraintes BB via les PBADs est également présente : après la sélection d'un atome central 0 et pour un nombre N donné de voisins (ici, $N=5$), on calcule toutes les distributions angulaires possibles impliquant les différents voisins (comme par exemple l'angle 305 indiqué sur la figure).

De façon similaire aux contraintes BS, la figure 3.14 montre qu'il existe une

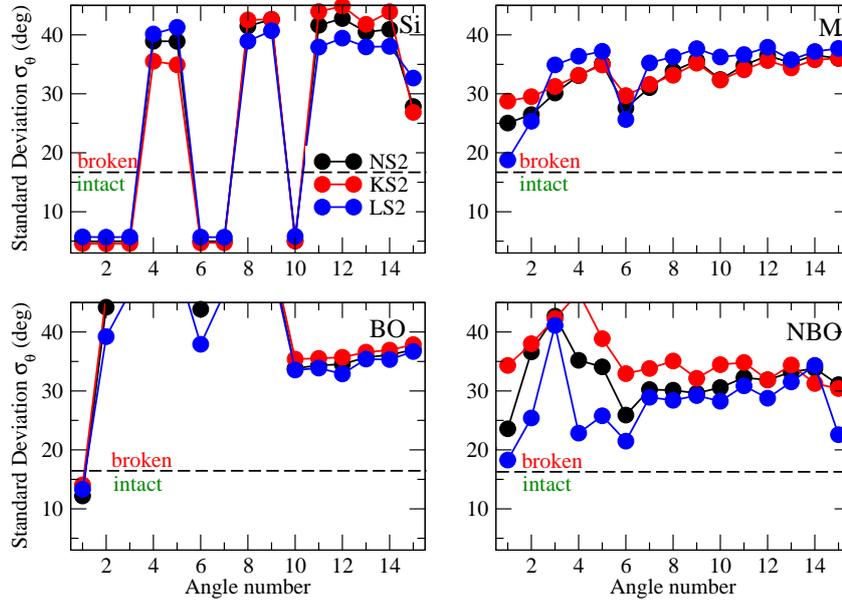


FIG. 3.14: Déviations standard σ_θ des distributions angulaires partielles centrées sur les atomes Si, BO, NBO et M (M = Li, Na, K) en fonction du numéro de l'angle dans le cas des trois silicates d'alcalin NS2, KS2 et LS2. La ligne horizontale en pointillés représente une limite approximative entre les contraintes angulaires intactes et brisées.

claire séparation entre les contraintes intactes (σ_θ faible) et brisées (σ_θ élevé). Ici sont représentées les σ_θ en fonction d'un numéro d'angle arbitraire (voir définition et correspondance dans la figure 3.13). Comme attendu, seuls les six angles du tétraèdre entourant les atomes de silicium (associés à 5 contraintes BB mutuellement indépendantes) et l'angle inter-tétraédrique Si-BO-Si sont associées à des contraintes actives. Les angles autour des NBOs montrent une déviations standard plus élevée du fait du plus grand mouvement angulaire résultant du caractère non directionnel de la liaison NBO-M, et les contraintes BB correspondantes sont donc brisées. Notons que la définition de la limite relativement arbitraire entre contraintes intactes et brisées ($\sigma_\theta \simeq 17^\circ$) peut être définie de façon très précise en faisant varier la température, comme présenté plus loin dans la section 5.2.

Ainsi, nos résultats confirment l'hypothèse d'une contrainte angulaire brisée pour les NBOs, comme conjecturé par Zhang et Boolchand [38]. Ils montrent également que le comptage des contraintes BS correspond à celui qui serait obtenu si les atomes suivaient la règle de l'octet, notamment en ce qui concerne les atomes alcalins. Au final, on voit donc que ces algorithmes de comptage de contrainte utilisant des

trajectoires issues de Dynamiques Moléculaires confirment le calcul "à la Maxwell" des contraintes présenté dans la section 2.1.4.6 en apportant des justifications à chacune des hypothèses effectuées.

Les différences observées entre les trois silicates étudiées seront détaillées dans la section 5.3.3.

3.5 Application aux verres tétraédriques

Comme nous venons de le voir, cette méthode de comptage des contraintes ne nécessite aucun autre ingrédient qu'une trajectoire de Dynamique Moléculaire. C'est une nouveauté par rapport au comptage habituel effectué pour les verres [166]. En outre, son applicabilité ne dépend pas du type de Dynamique Moléculaire utilisé, qu'elle soit classique ou *ab initio*. Dans la suite, nous avons ainsi appliqué cet algorithme à de multiples systèmes issus de différentes familles de verres, sous différentes conditions thermodynamiques. Mais auparavant, pour valider encore une fois l'approche sur des systèmes pour lesquels le comptage de Maxwell est évident, nous avons appliqué cette méthode d'analyse à plusieurs verres formateur de réseaux tétraédriques de formule AX_2 . Ceux-ci contiennent un atome de coordinence 4 de la colonne IV ($A=Si$ ou Ge) et un atome de coordinence 2 (oxyde $X=O$ ou chalcogénure $X=Se$).

Pour les oxydes, les trajectoires sont issues d'un travail précédent ayant donné lieu à plusieurs publications sur GeO_2 et SiO_2 [167, 168, 169]. Elles ont été obtenues à partir d'un potentiel de Oeffner et Elliott [170] dont l'équation est semblable à 3.7. Les chalcogénures ont été analysés à partir de trajectoires obtenues dans le cadre d'une étude *ab initio* de Ge-Se en composition variable [171] et de $SiSe_2$ [172].

L'objectif de cette étude est de vérifier non seulement le comptage de contrainte, mais également de comprendre pourquoi différents verres présentant la même stoechiométrie AX_2 ($GeSe_2$, $SiSe_2$, SiO_2 et GeO_2) vitrifient de manière différente alors qu'un comptage de contrainte direct suggérerait que ces systèmes présentent la même rigidité (voir section 2.1.4.6). En effet, le refroidissement critique des oxydes est estimé être de l'ordre de 10^{-4} K/s [173] alors que celui utilisé pour les chalcogénures est connu pour être beaucoup plus élevé : 10-100 K/s pour $GeSe_2$ [174].

Les contraintes BS présentent le même comportement dans chacun de ces verres, chaque atome partageant une contrainte BS avec chacun de ses plus proches voisins. On trouve sans surprise que 4 voisins ont une déviation standard faible autour de

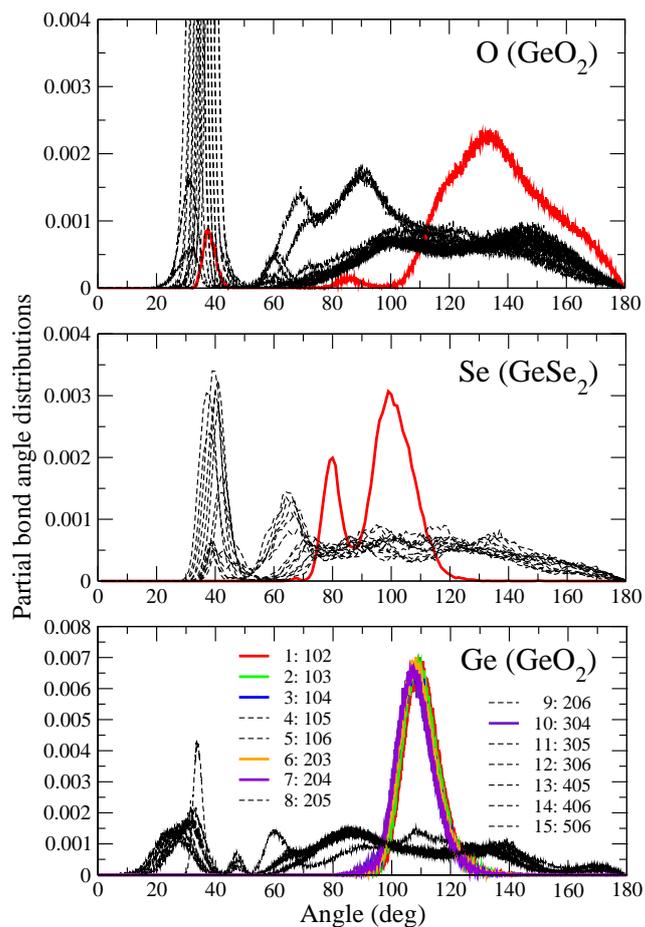


FIG. 3.15: Du haut vers le bas : distributions angulaires partielles (PBADs) de l'oxygène, du sélénium et du germanium dans les verres GeO₂ et GeSe₂ (en prenant en compte de façon arbitraire N=6 voisins). Les courbes colorées correspondent aux PBADs présentant une déviation standard σ_θ faible. Le pic abrupt à $\theta \simeq 40^\circ$ correspond à la répulsion stérique de coeur.

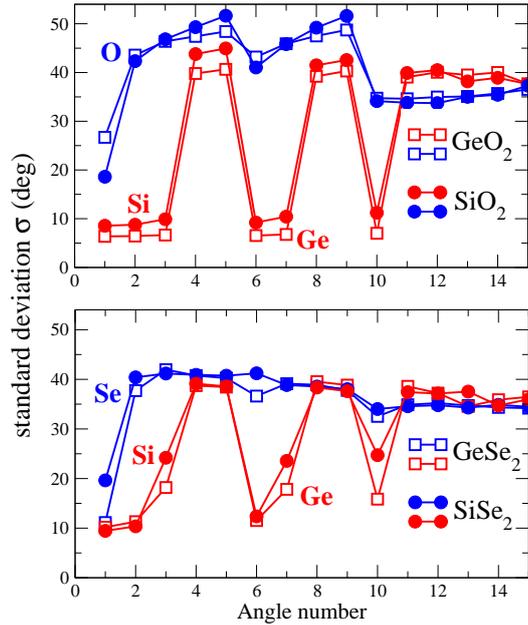


FIG. 3.16: Déviations standard σ_θ des distributions angulaires partielles dans les oxydes (SiO_2 , GeO_2 , partie supérieure) et les chalcogénures (SiSe_2 , GeSe_2 , partie inférieure) en fonction d'un numéro arbitraire de l'angle (voir tableau de correspondance dans la figure précédente).

l'atome A (Ge, Si) tandis que l'on en compte que deux pour l'atome X (O, Se). Il n'en va pas de même concernant les contraintes BB. Les PBADs de GeO_2 et GeSe_2 sont par exemple représentés dans la figure 3.15. De larges distributions angulaires sont observées dans la majorité des cas, mais on note la présence d'un certain nombre de distributions plus piquées (en couleur sur la figure 3.15) correspondant à des contraintes intactes. La PBAD 102 (courbe rouge) de l'oxygène dans GeO_2 est trouvé comme étant centré sur 135° , angle proche de la valeur expérimentale [175], alors que la distribution correspondante du sélénium dans GeSe_2 montre une distribution bimodale avec des pics à 80° et 100° . Ces pics sont respectivement caractéristiques de connexions de type edge-sharing (deux tétraèdres voisins reliés par une arête) et corner-sharing (deux tétraèdres voisins reliés par un sommet) [176], phénomène non observé dans les oxydes. Les PBADs de Ge dans GeO_2 présentent quant à elles 6 distributions quasi-identiques centrées sur 109° . Ce sont les contraintes définissant le tétraèdre. Comme dans le cas des silicates d'alcalin (voir section 3.4), il est possible de quantifier la rigidité de chaque contrainte en calculant la déviation standard σ_θ de chaque PBAD.

Ces déviations standard sont représentées sur la figure 3.16. Pour tous les verres

chalcogénures ou oxydes considérés, les PBADs relatives à l'atome de la colonne IV (Si ou Ge) mettant en jeu les 6 angles définissant le tétraèdre montrent une faible déviation standard σ_θ , de l'ordre de 10-20°. Ces valeurs sont bien plus petites que les σ_θ des PBADs des autres angles (105, 106...) qui sont de l'ordre de 40°. Par ailleurs, les 6 PBADs pertinents des oxydes montrent des déviations standard σ_θ pratiquement identiques, i.e. tous ont une valeur autour de 5-10° (voir la partie supérieure de la figure 3.16). Cette situation contraste avec le cas le cas des chalcogénures (voir la partie inférieure de la figure 3.16) pour lesquels les 6 déviations standard ne sont pas équivalentes. En effet, dans ce dernier cas, les angles impliquant le 4ème atome (104, 204 et 304) donnent lieu à une déviation standard plus importante. Ces résultats montrent l'existence d'une différence dans la nature des contraintes et des excursions angulaires à l'intérieur du tétraèdre $AX_{4/2}$ dans ces deux familles de verres, et suggère une plus grande rigidité (au sens où il n'y a point de distorsion angulaire) du tétraèdre dans les oxydes puisque toutes les excursions angulaires sont maintenues à une même valeur faible, typiquement 7°, quelle que soit la hiérarchie des atomes voisins.

Les distributions angulaires autour des atomes de la colonne VI apparaissent comme étant très différents. En effet, la déviation standard σ_{Se} associée au PBAD 102 est faible : 11,7° dans $GeSe_2$, alors que la déviation standard de l'oxygène dans l'oxyde correspondant est relativement élevée, 26,7° dans GeO_2 . Par conséquent, il apparaît que la contrainte BB est plus faible dans GeO_2 , on peut donc la considérer comme étant brisée. En effet, cette déviation standard est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans $GeSe_2$ à haute température (18-25° à 1373 K), domaine dans lequel les contraintes de balancement sont supposées brisées compte tenu de l'agitation thermique. En tenant compte du caractère brisé de cette contrainte et en utilisant l'équation 2.4, le nombre de contraintes par atome doit donc être réduit à $n_c = 0,33(\frac{5}{2}r_A - 3) + 0,67(\frac{5}{2}r_X - 4) = 3,00$. Les oxydes GeO_2 et SiO_2 apparaissent donc comme étant isostatiques ($n_c = 3,0$) et non sur-contraints comme un comptage direct des contraintes ($n_c = 3,67$) le laisserait supposer.

Du fait de la grande proportion de liaisons edge-sharing [172], $SiSe_2$ apparaît comme étant un cas intermédiaire avec $\sigma_{\theta_{12}} = 19,6^\circ$, les BB des Se apparaissant comme étant respectivement brisées et intactes dans le cas des liaisons edge-sharing et corner-sharing. Comme nous allons tout de suite le voir dans la section suivante, le fait que les 6 déviations standard des BB du silicium ne soient pas équivalentes montre que le système est sur-contraint, ce qui a également été mis en évidence expérimentalement [177].

En résumé, la validation des algorithmes de comptage de contraintes est en marche. On est en mesure de retrouver à partir d'une simulation classique ou *ab initio* de formateurs de réseaux AX_2 ce qui serait attendu par un comptage direct utilisant le comptage de Phillips et Thorpe. Toutefois, on réalise que des différences apparaissent, oxydes contre chalcogénures, pour lesquels un comptage de contraintes peut différer. Cette différence était proposée sur une base purement heuristique jusqu'à présent [38]. Elle trouve ici une justification microscopique.

Dans ce qui suit, nous allons montrer que cette différence entre oxydes et chalcogénures peut être exploitée pour comprendre les effets que la composition induit sur l'état de rigidité du réseau.

Effet de la composition sur la rigidité

Sommaire

4.1 Du flexible au rigide sur-contraint, l'exemple de Ge-Se . . .	87
4.1.1 Objectif	87
4.1.2 Mouvement angulaire intra-tétraédrique	88
4.1.3 De la contrainte intacte à la contrainte brisée	90
4.1.4 Mouvement angulaire inter-tétraédrique	93
4.2 A la recherche de la phase intermédiaire, l'exemple de As-Se	94
4.2.1 Objectif	94
4.2.2 Transition de rigidité	94
4.2.3 Espace réel	98
4.2.4 Le FSDP comme marqueur de la phase intermédiaire?	99
4.2.5 Dynamique	104

4.1 Du flexible au rigide sur-contraint, l'exemple de Ge-Se

4.1.1 Objectif

La composition, dont dépend la coordinence moyenne, est bien entendu un facteur clé déterminant la rigidité d'un réseau. Historiquement, la théorie de la rigidité de Phillips [34, 35] avait d'ailleurs pour but de prévoir les compositions idéales pour la formation de verre (voir le chapitre 1). En ce sens, le système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ est emblématique puisqu'il a été démontré expérimentalement qu'un refroidissement très lent [178] n'entraînait la vitrification du système qu'autour de la coordinence moyenne de 2,4, c'est-à-dire pour des compositions quasi-isostatiques.

Cependant, si le lien entre connectivité et rigidité est relativement bien établi, le lien entre structure et rigidité est plutôt loin d'être compris. Ainsi, plusieurs

recherches d'un éventuel effet de la sur-contrainte sur la structure atomique locale n'ont pas abouti. En effet, aucune signature claire de la transition de rigidité n'a été identifiée par diffraction de neutron ou rayons X, les allures générales des spectres étant peu affectés par les changements de compositions, de même que la position des pics principaux. En particulier, le premier pic de diffraction (position, largeur) a été étudié dans plusieurs chalcogénures, mais es résultats n'ont pas permis de conclure [179, 162].

Bien que l'algorithme de comptage des contraintes par Dynamique Moléculaire ait justement pour but de prédire la composition du seuil de rigidité (comme nous l'avons par exemple montré pour le silicate de sodium dans la section 3.4), nous avons cherché à l'appliquer sur différentes compositions du système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ pour tenter de mettre en évidence un effet structural de la transition de rigidité.

4.1.2 Mouvement angulaire intra-tétraédrique

La figure 4.1 montre les déviations standard σ_{Se} et σ_{Ge} angulaires pour les cinq compositions du système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ simulées en fonction du numéro de l'angle (voir la notation introduite dans la figure 3.13 au chapitre précédent). Parmi ces 15 déviations standard, seules 6 sont de l'ordre de 10° et sont entre 2 et 4 fois plus petites que les autres. Il y a donc, comme au chapitre précédent dans la comparaison entre oxydes (GeO_2 , SiO_2) et sélénures (GeSe_2 , SiSe_2), un gap très clair entre des contraintes qui peuvent être considérées comme brisées et celles qui sont intactes. Ces 6 σ_{Ge} sont celles associées avec le mouvement angulaire à l'intérieur des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$. Puisque seules 5 d'entre elles sont mutuellement indépendantes (le 6^{ème} angle autour des Ge pouvant être déterminé par la connaissance des 5 autres), on peut en déduire que cette méthode permet de retrouver le nombre exact de contraintes angulaires prédit par un comptage des contraintes basé sur le calcul de Phillips et Thorpe [34] utilisant l'équation 2.2. De même, comme attendu, on note l'existence d'une seule contrainte (c'est-à-dire une seule déviation standard σ_{Se} de valeur faible) pour les atomes Se.

Cependant, une étude plus approfondie montre une claire distinction entre certaines compositions pour lesquelles les déviations standard pertinentes $\sigma_{Ge,n}$ ($n = 1, 2, 3, 6, 7$ et 10) sont quasiment de même valeur ($x = 0, 10$, $x = 0, 20$ et $x = 0, 25$) et les autres compositions appartenant au domaine rigide sur-contraint ($x = 0, 33$, $x = 0, 40$) pour lesquelles les déviations standard σ_{Ge} présentent clairement des valeurs différentes les unes des autres. On remarque, de même, que ces déviations standard qui augmentent dans le domaine sur-contraint ($n=3,7,10$) impliquent le

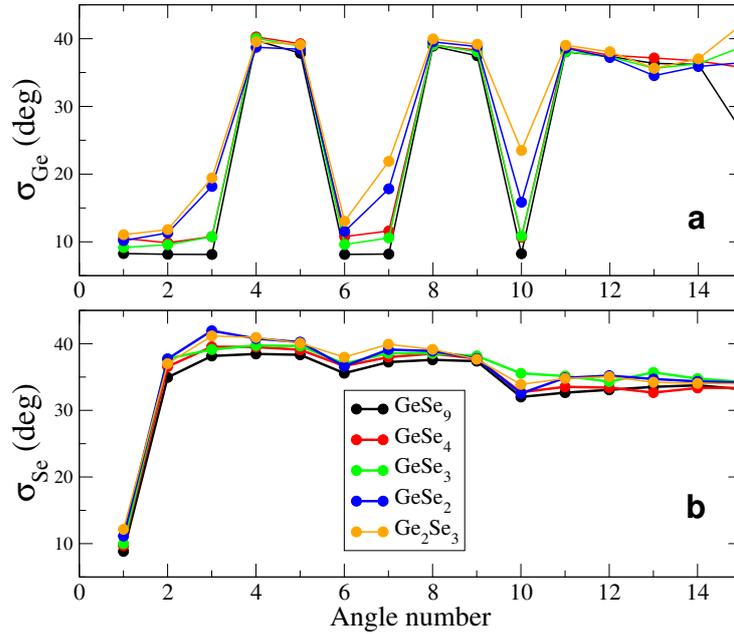


FIG. 4.1: Déviations standard σ_{Ge} et σ_{Se} des distributions angulaires partielles (PBADs) en fonction du numéro d'angle pour 5 compositions sélectionnées de verres Ge_xSe_{1-x} .

quatrième voisin du germanium (voir le tableau de correspondance des angles au chapitre précédent).

En effet, à mesure que la fraction d'atomes Ge augmente, on observe l'augmentation de l'excursion angulaire au sein du tétraèdre pour certains angles (σ_{Ge} passant par exemple de moins de 10° à environ 20° dans $GeSe_2$ pour $n=3$, l'angle 104), alors que d'autres (comme le $n=1$, 102) restent constants. Ce résultat montre que la sur-contrainte au sein du réseau entraîne un mouvement angulaire asymétrique au sein du tétraèdre. Lorsque les 6 déviations standard σ_{Ge} pertinentes sont représentées en fonction de la composition et séparées suivant qu'elles impliquent ou non le quatrième voisin (voir la figure 4.2), on observe alors que le mouvement angulaire impliquant ce 4^{ème} voisin (angles 104, 204 et 304) augmente de façon prononcée dès que le système est dans la phase sur-contrainte. A l'inverse, les autres contributions (102, 103 et 203) montrent une excursion angulaire presque similaire. La grandeur σ_{Ge} apparaît donc comme un excellent indicateur de la rigidité sur-contrainte. L'observation de la figure 4.2 suggère également qu'il puisse y avoir une corrélation entre σ_{Ge} et les frontières de la phase intermédiaire. Nous nous garderons de conclure ici, compte tenu du faible nombre de compositions abordées.

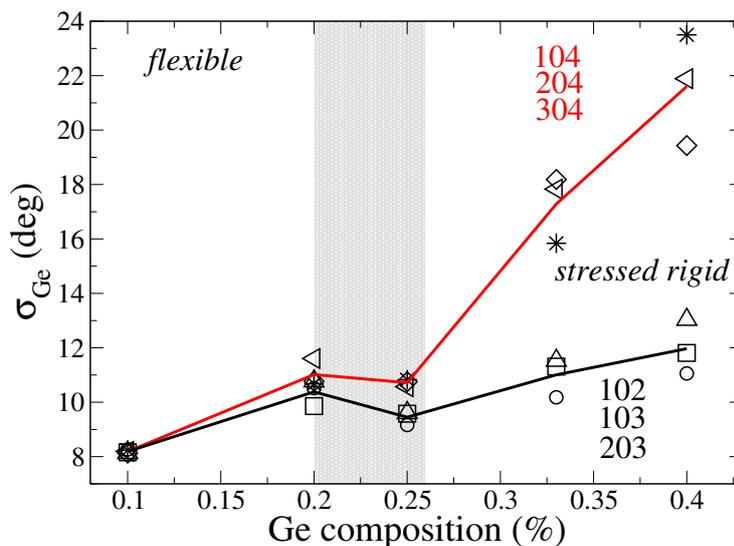


FIG. 4.2: Déviations standard σ_{Ge} en fonction de la composition dans Ge_xSe_{1-x} , divisées en une contribution impliquant le 4^{ème} voisin (104, 204, 304, ligne rouge) et les autres contributions (102, 103, 203, ligne noire). La zone grisée correspond à la phase intermédiaire rapportée par Boolchand [67].

4.1.3 De la contrainte intacte à la contrainte brisée

Afin de mieux comprendre l'influence de la composition sur la nature des contraintes angulaires à l'intérieure du tétraèdre, nous avons étudié les contraintes de chaque atome de façon individuelle. En effet, rappelons que, par nature, les résultats de la méthode de comptage des contraintes présentés jusqu'alors sont une moyenne sur le temps et le système. Afin d'observer d'éventuelles inhomogénéités au sein du réseau, une méthode alternative est de calculer les contraintes de chaque atome de façon séparée. Ainsi, la valeur des angles formés par chaque atome central est suivie au cours du temps. Une distribution angulaire est donc obtenue pour chaque atome et pour chacun des angles 102, 103, 104, etc. Les déviations standard individuelles de chacune de ces distributions sont alors calculées afin d'évaluer leur rigidité respective. Au final, nous obtenons donc une distribution de déviations standard σ_θ associées à chaque atome pour chaque espèce (Ge ou Se) et chaque angle (102, 103, 104...).

Ces distributions de déviations standard sont affichées sur la figure 4.3. A l'instar de la figure 4.2, nous avons séparé deux contributions impliquant ou non le 4^{ème} voisin des atomes Ge. Si ces deux contributions restent pratiquement identiques pour les compositions flexibles ou isostatiques ($x = 0, 10, 20$ et $0, 25$), elles deviennent

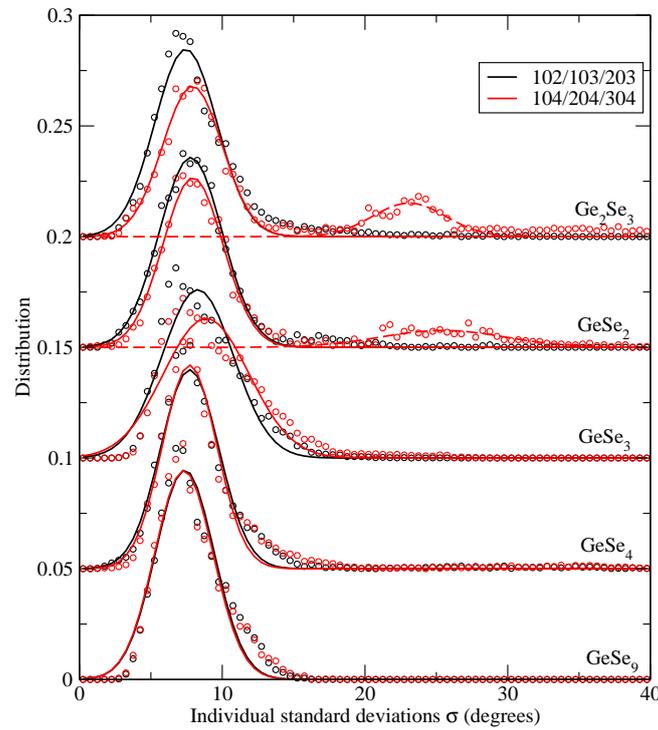


FIG. 4.3: Distribution des déviations standard calculées de façon individuelle pour chaque atome Ge du réseau, divisée en une contribution impliquant le 4^{ème} voisin (ligne rouge) et les autres contributions (ligne noire).

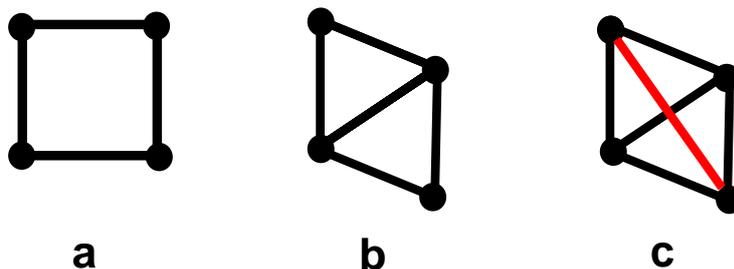


FIG. 4.4: Schéma d'un treillis simple pouvant être flexible (a), isostatique (b) ou rigide sur-contraint (c). La barre rouge symbolise une liaison ne pouvant satisfaire la même longueur que celles des autres barres du treillis.

non équivalentes pour les compositions rigides sur-contraintes ($x = 0,33$ et $0,40$), la contribution impliquant le 4^{ème} voisin (104, 204 et 304) présentant alors une forme bimodale. La distribution est ainsi constituée d'un premier pic à faible σ_θ qui reste à la même position que celui associé à l'autre contribution (102, 103 et 203), et un deuxième pic apparaissant à plus haute valeur de $\sigma_\theta \simeq 20-25^\circ$. Ces pics peuvent être respectivement associés à une population de contraintes intactes (σ_θ petit, la contrainte BB maintenant l'angle fixé autour de sa valeur moyenne) et à une population de contraintes brisées (σ_θ grand, aucune contrainte BB ne maintenant la valeur de l'angle fixée).

L'apparition de ces contraintes brisées est intuitive et peut être schématisée de manière élémentaire par la figure 4.4. En effet, à l'instar d'un treillis mécanique auquel on ajouterait progressivement de nouvelles barres pour fixer les positions de ses nœuds, toutes les contraintes ne peuvent plus être satisfaites en même temps lorsque les nœuds du treillis sont soumis à plus de contraintes qu'ils ne possèdent de degrés de liberté, c'est dire dans le régime rigide sur-contraint. Cela est encore possible lorsque le treillis est isostatique puisque la diagonale (figure 4.4b) assurant la rigidité simple de l'édifice peut prendre la même longueur L que les autres barres. Lorsque le système devient sur-contraint, il n'a donc pas la possibilité de satisfaire la même longueur L pour toutes les barres, il s'ensuit l'apparition d'une distribution de longueurs L . Mais, pour satisfaire certaines contraintes plus intenses, d'autres doivent céder et peuvent être brisées.

Ainsi, contrairement à ce que l'analyse globale (moyenne en temps et sur le système) pourrait laisser penser (figure 4.2), le domaine rigide sur-contraint n'entraîne pas qu'une augmentation globale de l'excursion angulaire des voisins des atomes de Ge et donc une brisure progressive des contraintes associées. L'augmentation

Système	SiO ₂	GeO ₂	SiSe ₂	GeSe ₉	GeSe ₄	GeSe ₃	GeSe ₂
$\bar{\delta}$ (deg)	30,9	30,4	30,9	35,0	40,3	31,9	30,6
σ_{δ} (deg)	17,7	17,5	23,9	27,4	25,9	20,6	21,6

TAB. 4.1: Angle diédral moyen $\bar{\delta}$ et déviation standard σ_{δ} de sa distribution pour 4 compositions du système Ge-Se ainsi d'autres systèmes étudiés à but indicatif.

seule de l'excursion angulaire se traduirait en effet sur la figure 4.3 par un décalage progressif du pic de la contribution impliquant le 4^{ème} voisin vers des valeurs plus élevées de σ_{θ} . Au lieu de cela, on a bien la disparition claire de certaines contraintes qui étaient initialement intactes et qui disparaissent uniquement aux compositions GeSe₂ et Ge₂Se₃. Cette claire distinction entre contraintes intactes et brisées ne repose sur aucun critère arbitraire et montre donc que notre méthode permet de compter précisément le nombre de contraintes actives.

Enfin, nous pouvons établir un critère clair pour distinguer la limite σ_l entre contrainte active et brisée. Elle peut en effet être prise au minimum observé entre les deux pics de la distribution bimodale ($\simeq 15^\circ$).

4.1.4 Mouvement angulaire inter-tétraédrique

Le mouvement angulaire autour des atomes Se reste quant à lui relativement inchangé sur la gamme de composition étudiée, y compris lorsque le système devient rigide sur-contraint. Pour trouver un paramètre structural relatif aux atomes Se qui puisse être sensible à la composition, nous nous intéressons à l'angle diédral $\bar{\delta}$ (voir sa définition section 1.2.1) autour des atomes de Se. Comme montré dans le tableau 4.1, la valeur moyenne de l'angle diédral ne montre pas d'évolution claire avec la composition. En revanche, sa déviation standard (c'est-à-dire son excursion angulaire, à la fois temporelle et spatiale) montre une diminution marquée lorsque l'on passe des compositions flexibles aux compositions rigides, sa valeur diminuant de $\sigma_{\delta}=27,4^\circ$ pour GeSe₉ jusqu'à 20° - 21° pour la composition GeSe₂. Ainsi, partant de cette dernière composition, l'ajout d'atomes Se apporte l'apparition de nouveaux degrés de libertés, permet la satisfaction simultanée de toutes les contraintes angulaires à l'intérieur du tétraèdre et autorise un plus grand mouvement diédral le long des chaînes d'atomes Se. Une comparaison indicative avec l'angle diédral calculé dans d'autres systèmes est également donnée dans le tableau 4.1.

Cet ensemble de résultats sur le système Ge-Se montre que la transition de

rigidité se traduit principalement par des modifications dans le mouvement angulaire à l'intérieur du tétraèdre $\text{GeSe}_{4/2}$. Nous verrons par la suite que ce n'est toutefois pas le cas pour tous les systèmes, l'angle inter-tétraédrique pouvant également être sensible aux effets de rigidité dans des systèmes iono-covalents (voir les chapitres 5 et 6).

4.2 A la recherche de la phase intermédiaire, l'exemple de As-Se

4.2.1 Objectif

Comme mentionné dans la section 3.3.2.1, $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ est un système bien adapté à la recherche d'une phase intermédiaire car cette dernière est observée sur une gamme relativement large de compositions ($0,23 < x < 0,30$ étant les valeurs mises à jour [147], sensiblement différentes de celles données dans la référence [148]). Dans cette optique, nous avons simulé 5 compositions de ce système à l'intérieur et à l'extérieur de la phase intermédiaire, en utilisant un système suffisamment grand (200 atomes) pour que de faibles changements de compositions soient significatifs par rapport aux erreurs statistiques. Rappelons que la structure des verres produits par simulation a été comparée avec succès aux données expérimentales dans la section 3.3.2.1.

4.2.2 Transition de rigidité

Avant de chercher à mettre en évidence des manifestations de la phase intermédiaire dans ce système, il est nécessaire de lever l'incertitude concernant la position du seuil de rigidité. En effet, comme présenté dans la section 2.1.4.6, un comptage direct des contraintes en se basant uniquement sur le modèle des chaînes Se_q interconnectées prédit un seuil de rigidité à $x = 40\%$ de As, alors que ce seuil est observé expérimentalement à $x_c(1) = 23\%$, la borne inférieure de la phase intermédiaire [147, 148]. Pour expliquer ce décalage vers les compositions riches en Se, il faut envisager d'autres structures locales isostatiques. Il a été proposé que des unités quasi-tétraédriques de la forme $\text{Se}=\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ pouvaient expliquer la position du seuil de rigidité à un x plus faible que prévu. En effet, ces unités de stoechiométrie $\text{AsSe}_{5/2}$ sont plus riches en sélénium, correspondent à $x = 28,6\%$, et ont un nombre de contraintes par atome n_c égal à trois¹

¹Dans $\text{AsSe}_{5/2}$ qui comporte 3,5 atomes, on comptera 7 contraintes (2 BS et 5 BB) pour le As, 3 contraintes pour les Se connectant au reste du réseau et une demie contrainte pour le Se terminal, soit 10,5 contraintes. Par atome, on a donc bien $n_c=3$.

La première méthode pour tenter de mettre en évidence la présence d'atomes As à 4 voisins consiste simplement à faire une énumération du nombre d'atomes voisins situés dans la sphère de coordination des atomes (dont la limite est choisie au minimum observé entre les pics associés à la 1^{ère} et à la 2^{ème} sphère de coordination dans les fonctions de corrélation de paire, c'est-à-dire à environ 3 Å). En classant les atomes par coordination, on obtient finalement une distribution des différentes coordinences des atomes.

Ces distributions de coordinences dans le verre As_2Se_3 sont représentées sur la figure 4.5. Comme attendu, la majorité des As sont de coordination III et la majorité des Se de coordination II. Néanmoins, on note la présence de *défauts* avec une proportion non négligeable d'espèces As^{IV} et Se^{I} , espèces qui peuvent contribuer à la formation de l'unité structurale de base $\text{Se}=\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$. Bien que d'autres espèces comme As^{II} , As^{V} ou Se^{III} soient également trouvées, elles ne sont présentes qu'en quantité infime (<1%). Comme le montre la figure 4.6, ces espèces exotiques sont trouvées dans toute la gamme de compositions étudiées et leur évolution avec la composition ne donne pas d'indication particulière.

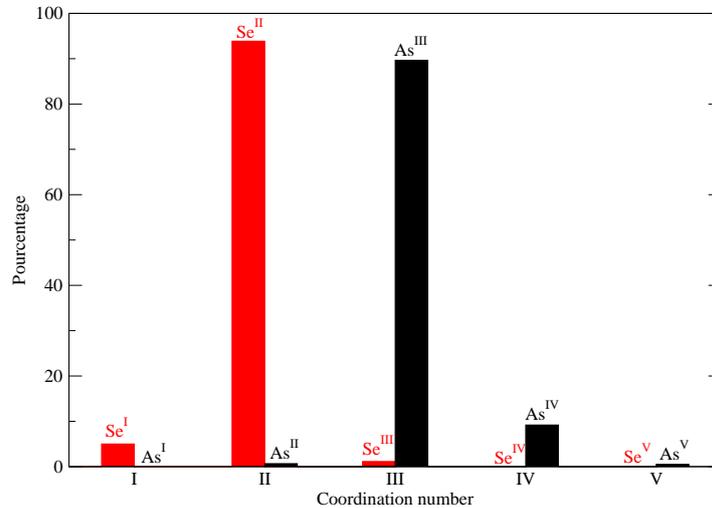


FIG. 4.5: Distributions des coordinences des atomes As et Se dans As_2Se_3 vitreux.

Néanmoins, cette analyse topologique de la coordination des atomes n'est pas suffisante pour expliquer la présence de contraintes supplémentaires. Gardons par

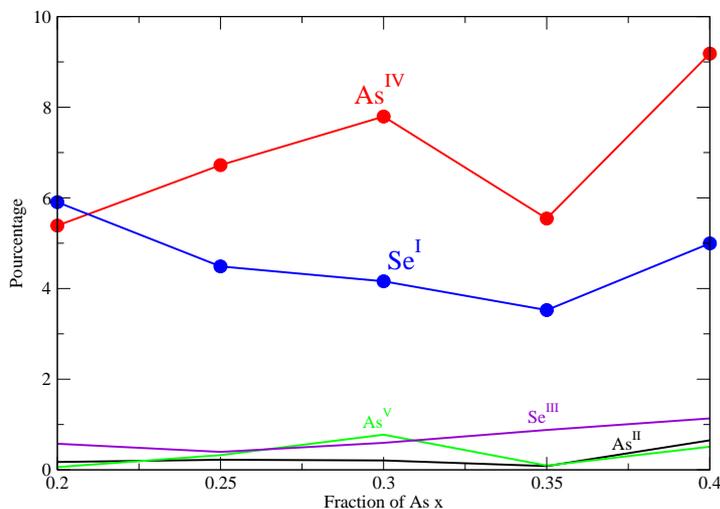


FIG. 4.6: Fraction d'atomes présentant une coordinence autre que Se^{II} et As^{III} en fonction de la composition de As dans $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ vitreux.

exemple à l'esprit que, comme nous l'avons vu dans la section 3.4, il y a entre 4 et 6 voisins autour du sodium dans un silicate alors qu'une seule contrainte BS doit être prise en compte avec l'oxygène non-pontant plus proche voisin. Par ailleurs, l'analyse des coordinences qui vient d'être proposée dépend grandement du choix du cutoff (ici 3 Å) à utiliser pour définir les limites de la première sphère de coordinence.

Afin de compter précisément la population de coordinences et le nombre de contraintes présentes dans le réseau, nous avons donc appliqué l'algorithme de comptage des contraintes précédemment introduit. Comme on pouvait s'y attendre, le fait de se contenter de l'analyse globale ne permet pas de prendre en compte les différentes espèces de coordinences différentes présentes dans le réseau. Ainsi, comme le montre la figure 4.7, seules les espèces majoritaires As^{III} et Se^{II} apparaissent dans cette analyse, leurs proportions étant telles qu'elles dominent la statistique. D'après la figure, on dénumbrerait alors 2 contraintes BS et 1 contrainte BB par atome Se ainsi que 3 contraintes BS et 3 contraintes BB par atome As.

Pour prendre en compte la diversité des espèces présentes dans le réseau, il est une fois de plus nécessaire de compter les contraintes de chaque atome de façon individuelle. Ainsi, en effectuant un tel dénombrement, on se rend compte que certains

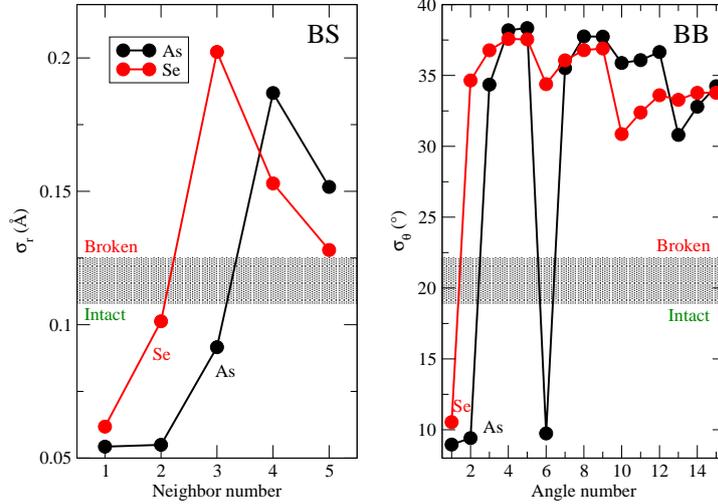


FIG. 4.7: Déviations standard σ associées aux contraintes radiales BS et angulaires BB pour les atomes As et Se obtenus dans As_2Se_3 vitreux par la méthode d'analyse globale des contraintes.

atomes As subissent 3 contraintes BS alors que d'autres en montrent 4 (voir figure 4.8). Ces espèces sont respectivement associées aux populations d'atomes As^{III} et As^{IV} précédemment mises en évidence par l'analyse de coordinence et suggérées par l'expérience [148]. Comme attendu, les atomes As^{III} continuent d'être contraints par 3 angles, alors que les As^{IV} , qui ont 6 déviations standard petites, et donc 5 contraintes, montrent clairement un environnement tétraédrique. Du reste, les angles moyens associés aux σ_θ des As^{III} et As^{IV} sont respectivement égaux à 98° et 109° .

Ainsi, l'algorithme d'analyse des contraintes permet bien de mettre en évidence la présence d'espèces As^{IV} présentant un nombre de contraintes par atome plus élevé que les espèces As^{III} . La présence de telles structures locales permet d'expliquer l'observation expérimentale d'un seuil de rigidité à une composition x plus faible que celle qui serait prédite à partir d'une analyse basée sur le modèle des chaînes inter-connectées par 100% de As^{III} . Il faut bien noter que cette évaluation des contraintes est totalement indépendante du dénombrement topologique des populations de coordinences présenté au début de cette section. Cependant, comme le montre la figure 4.9, ces deux approches donnent une proportion d'espèces As^{IV} très proche et une variation semblable avec la composition.

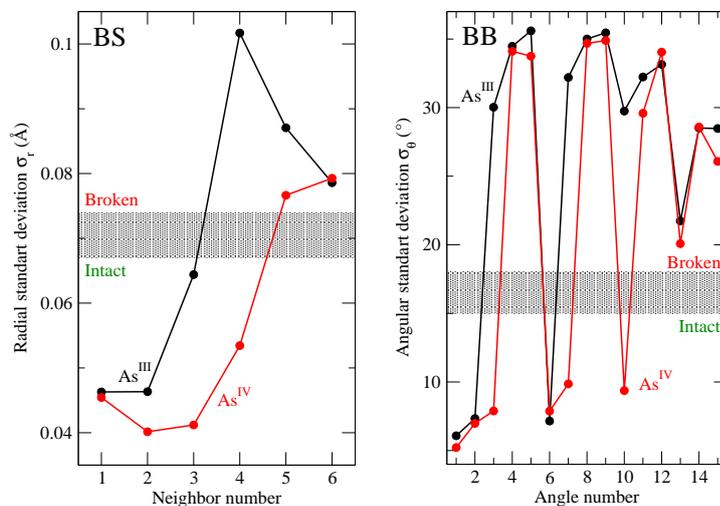


FIG. 4.8: Déviations standard σ associées aux contraintes radiales BS et angulaires BB pour les atomes As et Se obtenus dans As_2Se_3 vitreux par analyse individuelle des contraintes de chaque atome.

4.2.3 Espace réel

L'évaluation du nombre de contraintes ayant permis de comprendre la position du seuil de rigidité, cherchons maintenant d'éventuelles signatures structurales de la rigidité, de la sur-contrainte ou de la phase intermédiaire. Rappelons que les facteurs de structure totaux $S_N(Q)$ de chaque composition ont déjà été exposés (voir figure 3.9 dans la section 3.3.2.1) pour être comparés aux données expérimentales et ainsi valider le modèle de simulation utilisé. Ces facteurs de structure ne montrant pas d'évolution significative avec la composition, nous nous concentrons sur l'analyse de la contribution de chaque paire d'atomes pour obtenir des informations intéressantes sur l'évolution de la structure du réseau avec la composition.

Commençons par nous intéresser à l'espace réel qui permet de comprendre de façon directe la façon dont est modifié l'ordre à courte portée avec la proportion d'atomes de As. La figure 4.10 montre ainsi les fonctions de corrélation de paire As-As, As-Se et Se-Se pour chacune des 5 compositions étudiées. On remarque que les corrélations As-Se ne montrent pas d'évolution significative avec la composition, l'ordre local autour de l'arsenic n'étant que très peu modifié dans la gamme de compositions étudiées, de même que le deuxième pic principal à 3,8 Å. Le premier pic

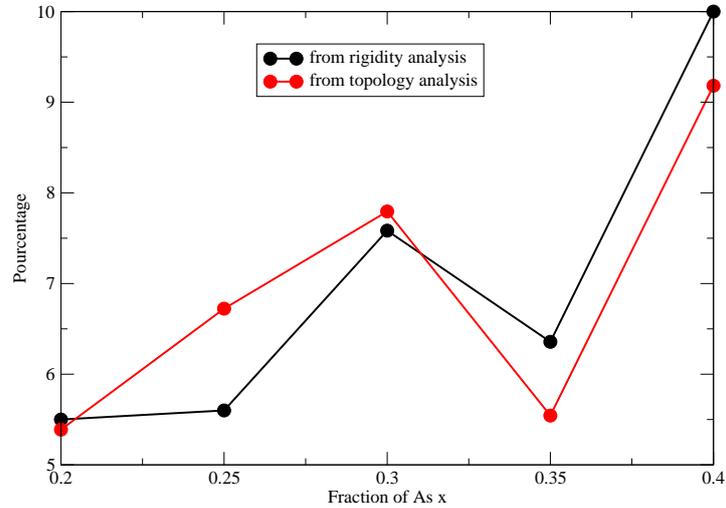


FIG. 4.9: Évolution de la fraction d'atomes As de coordination IV avec la composition. Comparaison entre le calcul des coordinences (cutoff 3 Å, mêmes valeurs que la figure 4.6) et par l'analyse des contraintes individuelles de chaque atome.

des corrélations Se-Se à 2,4 Å tend en revanche à voir son intensité diminuer à mesure que la fraction d'atomes As augmente. Il s'agit d'un résultat intuitif puisque ce pic correspond aux liaisons homopolaires Se-Se, unités de base des chaînes d'atomes Se. Leur longueur et donc la proportion de liaisons Se-Se, tend à diminuer avec l'ajout d'atomes As. Enfin, de façon surprenante, on note la présence de liaisons homopolaires As-As pour toutes les compositions étudiées. Ces liaisons homopolaires se manifestent par l'existence d'un premier pic dans $g_{As-As}(r)$ à 2,6 Å tandis que le second pic autour de 4 Å correspond aux liaisons As-Se-As entre unités de base $AsSe_{3/2}$. On notera enfin que ces liaisons homopolaires As-As augmentent de façon significative pour $x \geq 0,35$.

4.2.4 Le FSDP comme marqueur de la phase intermédiaire ?

Passons maintenant à l'étude détaillée de l'espace réciproque. Nous avons représenté le facteur de structure total dans le chapitre 3 (voir la figure 3.8) et celui-ci montrait un très bon accord avec les expériences issues de diffraction de neutrons. Comme le montre la figure 4.11, la décomposition par paire des facteurs de structure ne révèle à première vue pas de tendances claire avec la composition. On remarque

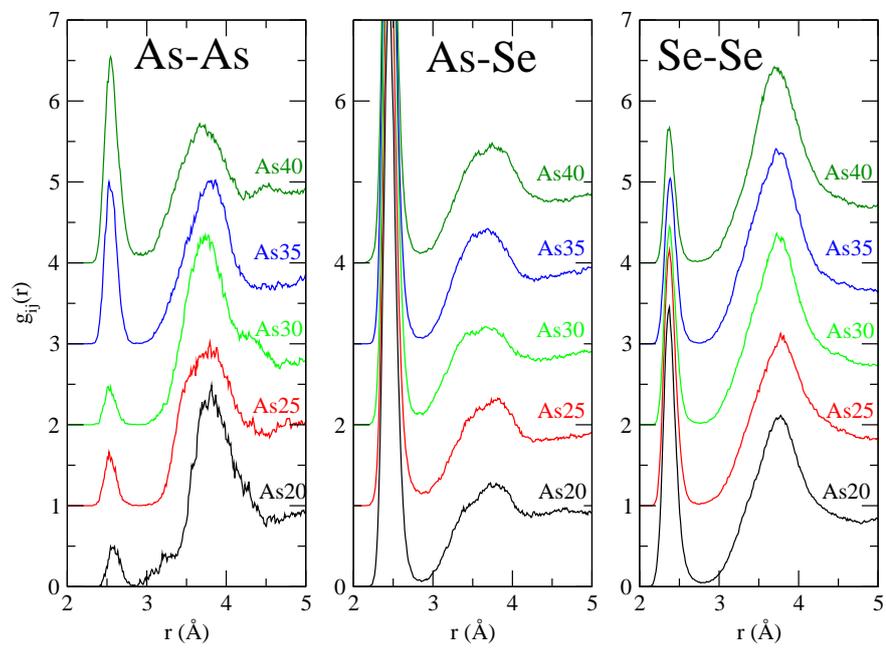


FIG. 4.10: Fonctions de corrélation de paire As-As, As-Se et Se-Se dans As_xSe_{1-x} vitreux pour chaque composition sélectionnée.

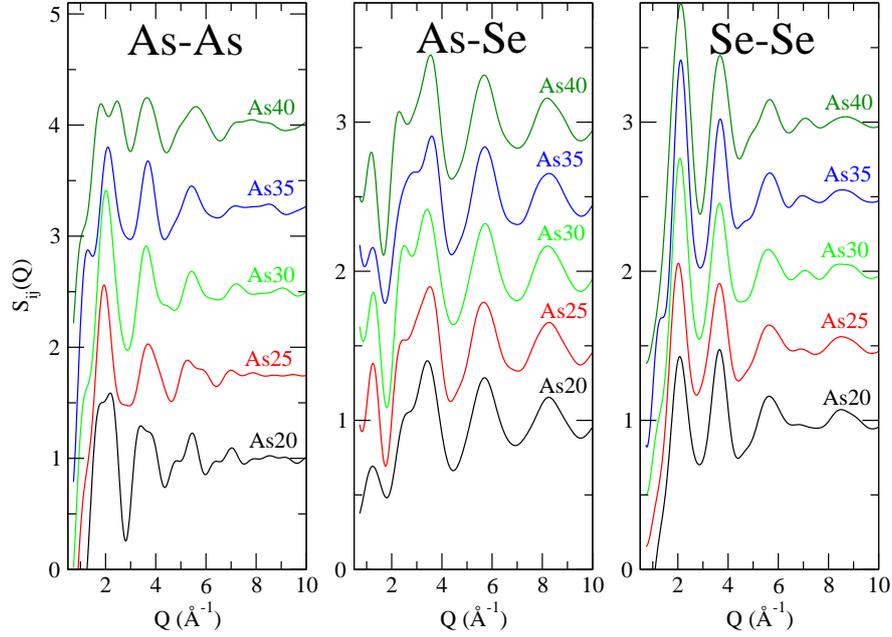


FIG. 4.11: Facteurs de structure partiels As-As, As-Se et Se-Se dans $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ vitreux pour chaque composition sélectionnée.

cependant que, pour l'intégralité des compositions, le facteur de structure partiel As-Se contribue le plus au premier pic de diffraction (first sharp diffraction peak, FSDP, à $1,3 \text{ \AA}^{-1}$) du facteur de structure total.

Avant d'aller plus loin, notons que le FSDP observé dans les verres possède généralement des comportements anormaux en fonction de la température, de la pression et de la composition [180]. Puisque la position du FSDP Q_{FSDP} est inférieure à Q_{P} (position du pic principal du facteur de structure, associé à la distance caractéristique entre plus proches voisins), le FSDP correspond à des corrélations structurales à plus grande échelle. Sa présence est observée à la fois dans les systèmes amorphes covalents [181, 182] et ioniques [183]. Dans les systèmes ioniques, cet ordre à moyenne portée a été associé à la séparation entre cations imposée par leur répulsion Coulombienne mutuelle, induisant ainsi l'apparition un pré-pic dans le facteur de structure cation-cation [184]. Ces pré-pics peuvent également apparaître du fait d'effets de taille parmi les atomes du réseau [185]. Cependant, la topologie du ré-

seau elle-même peut avoir un rôle crucial puisque le FSDP est également observé au sein des systèmes monoatomiques tétraédriques comme Si et Ge amorphes [186, 187]. L'origine du FSDP est maintenant traditionnellement expliquée en invoquant le modèle *void-based* [180, 188] dans lequel un ordre des espaces vides interstitiels s'établit au sein de la structure selon une distance caractéristique $2\pi/Q_{\text{FSDP}}$.

Revenons maintenant dans l'espace réel. La position du FSDP Q_{FSDP} est traditionnellement reliée à une distance caractéristique de répétition $d = 2\pi/Q_{\text{FSDP}}$ et sa largeur à mi-hauteur (full width at half maximum, FWHM) à une longueur de corrélation $L = 2\pi/\text{FWHM}$, parfois également appelée *longueur de cohérence*, qui est liée aux fluctuations de densité atomique [189, 190, 191]. L'effet sur le FSDP d'irradiations [192, 138], du taux d'humidité [190, 193] et de la fraction de cations alcalins [108] ont été étudiés, ce qui a amené à l'idée qu'une dépolymérisation du réseau (une baisse de l'ordre atomique) est associée à une baisse de la distance caractéristique d . La signification exacte de la longueur de cohérence L reste mal comprise puisqu'elle montre par exemple une augmentation avec le taux de potassium présent dans la silice, une diminution avec le taux de lithium et un maximum avec le taux de sodium [108]. Cette grandeur semble donc fortement dépendre du système considéré.

Les FSDPs obtenus dans nos simulations ont été caractérisés par ajustement avec une fonction de type Lorentzienne (les ajustements sont visibles sur la figure 4.12). Nous nous sommes inspirés de la même méthodologie que celle développée dans une étude expérimentale du facteur de structure de la silice qui peut être ajusté avec une meilleure précision par une fonction Lorentzienne que par une fonction Gaussienne [23]. Cette situation est également rencontrée pour les systèmes $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. Il est à noter que l'ajustement a été fait sur la moitié à faible Q du FSDP pour éviter de prendre en compte la contribution des pics suivants. Ceci permet de suivre précisément l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur du FSDP avec la composition de As.

La figure 4.13a montre la position Q_{FSDP} du FSDP ainsi que la distance caractéristique de répétition d associée en fonction de la composition, la phase intermédiaire expérimentale étant indiquée par une zone grise. En dépit des incertitudes importantes, on remarque que Q_{FSDP} décroît (ou, de façon équivalente, que d augmente) à partir de $x \geq 0,30$, c'est-à-dire lorsque le système devient rigide sur-contraint. La distance d étant une distance caractéristique de répétition associée aux corrélations As-Se, elle correspond à une taille caractéristique de structures As (pyramidales ou tétraédrique) connectées entre elles par un atome Se, c'est-à-dire à une taille caractéristique de clusters rigides. Un comportement similaire a été observé expérimentalement.

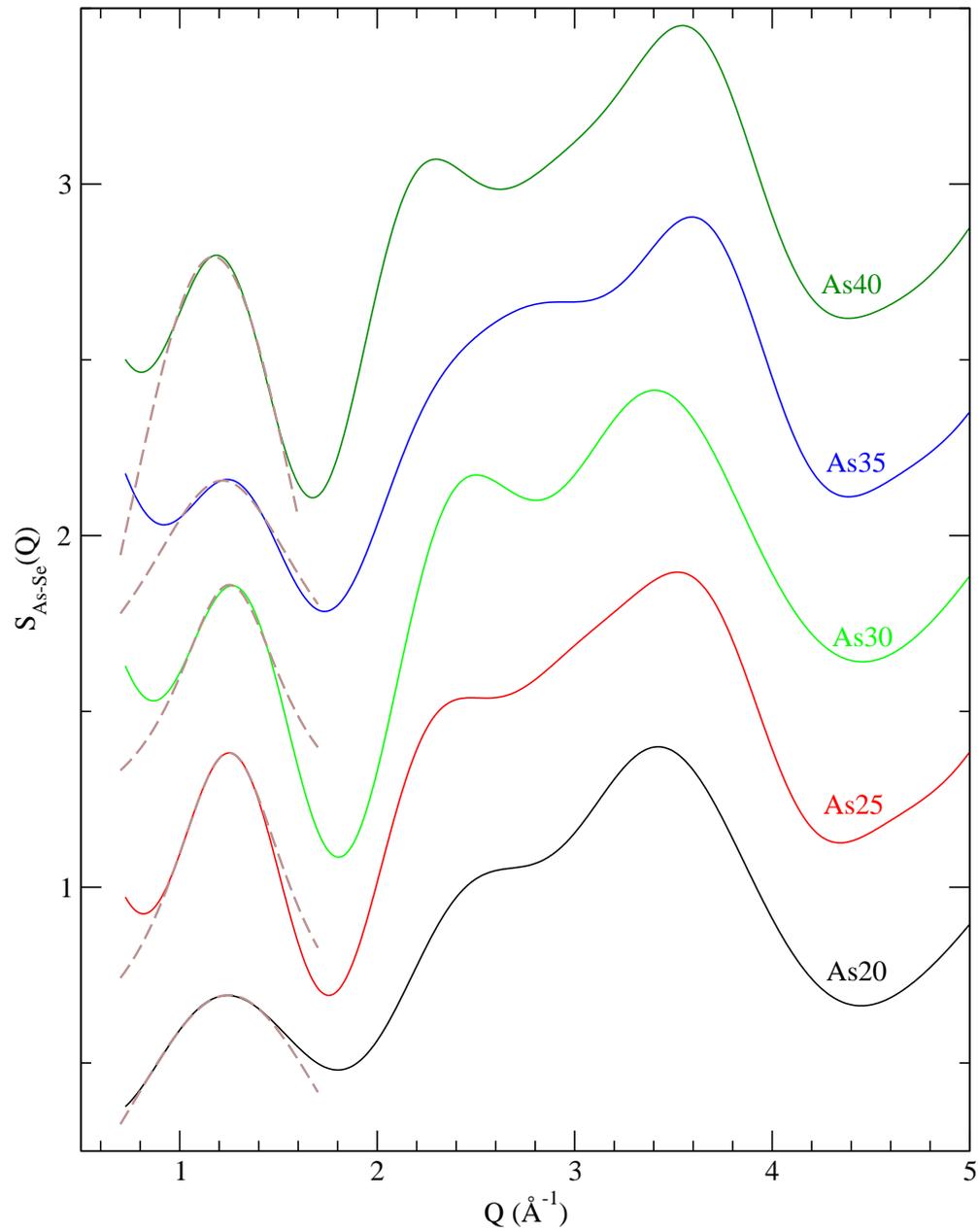


FIG. 4.12: Zoom sur la partie à faible Q du facteur de structure de chaque composition étudiée et ajustement (courbe brisée) du premier pic de diffraction (FSDP) par une fonction Lorentzienne.

talement par Awasthi et al. [194] pour le système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, d montrant un plateau dans la phase intermédiaire et augmentant dans la phase rigide sur-contraint. Pour ce dernier système, les résultats sont toutefois toujours sujets à débat puisqu'ils ont été d'abord infirmés [179] puis confirmés [195].

Par ailleurs, la figure 4.13b montre la largeur à mi-hauteur du FSDP ainsi que la longueur de cohérence L associée en fonction de la composition. Fait intéressant, cette largeur à mi-hauteur présente un minimum au sein de la phase intermédiaire (L y présentant quant à elle un maximum). Un comportement anormal de L à l'intérieur de la phase intermédiaire pour le système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ a également été rapporté [194], cette grandeur passant par un minimum et un maximum local à l'intérieur de la phase intermédiaire. On notera cependant que cette dernière étude porte sur le FSDP total qui, comme nous le verrons dans la section 6.4.2, ne suit pas forcément le même comportement que les FSDPs des facteurs de structure partiels. Selon Phillips et al. [196, 197, 198], la longueur de cohérence L n'est pas associée à une quelconque distance de répétition inter-atomique mais à une taille caractéristique d'auto-organisation du réseau pour éliminer les contraintes macroscopiques. Si l'on suit cette conjecture, le fait que la longueur L apparaisse comme étant maximale dans la phase intermédiaire suggère donc que le réseau tend à s'auto-organiser pour éviter toute sur-contrainte interne.

Au final, nous réalisons que le FSDP du facteur de structure partiel As-Se peut être un marqueur structural de la transition de sur-contrainte (via sa position) et de la phase intermédiaire (via sa largeur à mi-hauteur). Nous verrons dans la section 6.4.2 qu'il s'agit là d'un comportement plus général puisqu'il est également observé dans le silicate de sodium sous pression.

4.2.5 Dynamique

Nous avons entrevu dans la précédente partie une signature structurale de la rigidité et de la phase intermédiaire dans le verre. Intéressons-nous maintenant pour le même système As-Se à l'état liquide et à ses propriétés dynamiques.

Nous avons ainsi calculé la constante de diffusion des atomes As et Se en fonction de la composition et de la température. Comme détaillé dans la section 3.3.1.4, il est pour cela nécessaire de calculer le déplacement quadratique moyen (msd) des atomes en fonction du temps et de s'assurer que le régime de diffusion est bien atteint aux grands temps. Les déplacements quadratiques moyens des atomes Se dans le système As_2Se_3 sont représentés sur le graphique inséré dans la figure 4.14 pour différentes températures de simulation. En échelle log-log, on s'assure que le

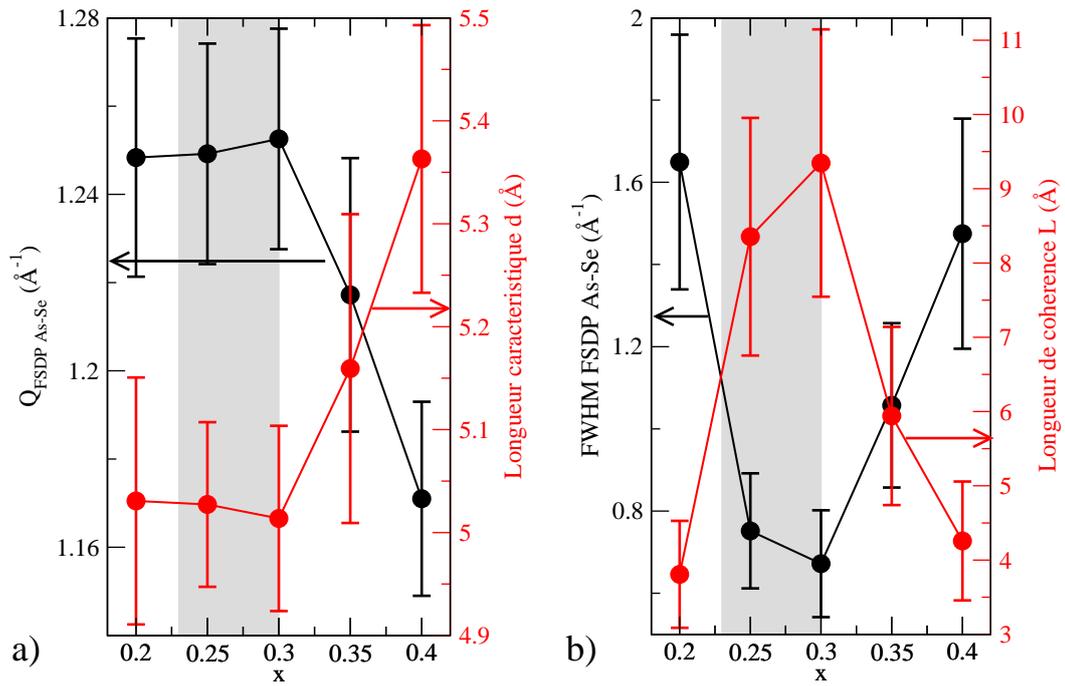


FIG. 4.13: a) Position du premier pic de diffraction (FSDP) Q_{FSDP} et longueur caractéristique de répétition associée $d = 2\pi/Q_{\text{FSDP}}$ (ordonnée de droite) en fonction de la composition. b) Largeur à mi-hauteur (FWHM) du FSDP et longueur de cohérence associée $L = 2\pi/\text{FWHM}$ (ordonnée de droite) en fonction de la composition. La zone grise correspond à la phase intermédiaire observée par Boolchand [147, 148].

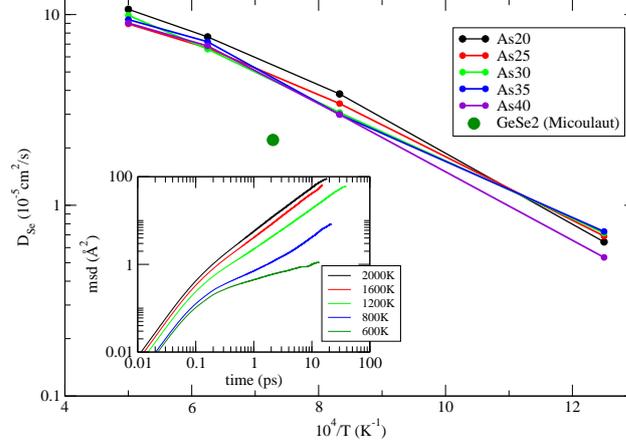


FIG. 4.14: Constantes de diffusion D_{Se} pour les compositions sélectionnées en fonction de l'inverse de la température. Le point vert correspondant à la constante de diffusion des atomes Se dans le système GeSe_2 [199] qui est donnée à titre indicatif. La figure insérée montre les déplacements quadratiques moyens (msd) des atomes Se dans As_2Se_3 pour différentes températures.

régime diffusion est atteint lorsque la pente est égale à 1. La durée nécessaire pour atteindre ce régime passe d'environ 0,2 ps à 2000K à environ 5 ps à 800K. La durée limitée de la simulation ne permet pas d'observer ce régime à 600K, compte-tenu du ralentissement dynamique du système.

Les constantes de diffusion D_{Se} calculées à partir de ces déplacements quadratiques moyens sont représentées sur la figure 4.14 en fonction de l'inverse de la température pour chacune des 5 compositions étudiées. Ces dernières apparaissent comme étant compatibles avec la constante de diffusion de Se dans un autre chalcogénure (GeSe_2), calculée par simulation *ab initio* [199]. Malgré le nombre relativement restreint de points disponibles, on observe un comportement de type Arrhenius (voir section 1.1.3.3) de la diffusion à faible température et un départ de ce comportement à plus haute température ($T > 1600\text{K}$). On observe le même comportement général quant à la diffusion des atomes As, bien que ces derniers tendent à être moins mobiles que les atomes Se et donc à montrer une constante de diffusion légèrement inférieure.

En ajustant ces valeurs avec une loi d'Arrhenius du type $D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$ et en se limitant au domaine montrant un comportement de type Arrhenius ($800 \leq T \leq$

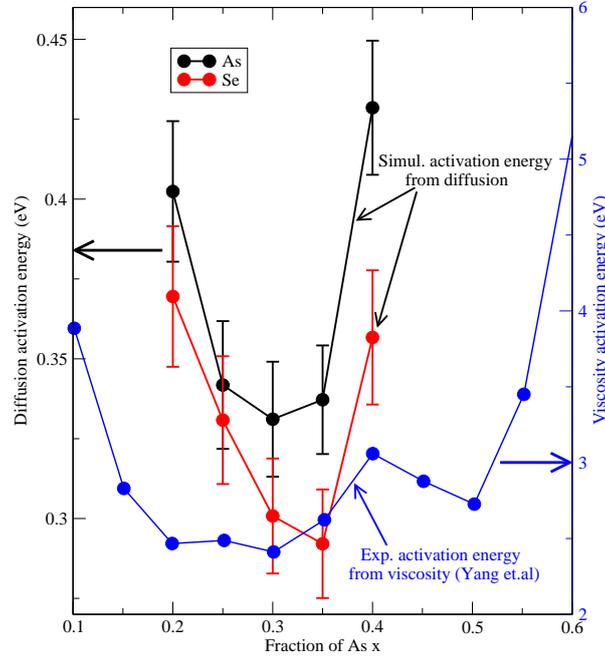


FIG. 4.15: Énergie d'activation calculée à partir des constantes de diffusion obtenus par simulation et comparaison avec l'énergie d'activation expérimentale obtenue à partir de mesures de viscosité [201].

1600K), il est possible de calculer l'énergie d'activation E_A pour chaque composition. Ces dernières sont représentées sur la figure 4.15 et présentent un minimum dans la région $0,25 \leq x \leq 0,35$. Un tel minimum d'énergie d'activation est caractéristique de la présence d'une phase intermédiaire et a déjà été observée expérimentalement dans le système Ge-Se [200]. On notera que ce minimum est observé à la fois pour les atomes As et Se.

L'existence de ce minimum d'énergie d'activation dans le système As-Se a également été observé expérimentalement par Lucas et al. [201], les valeurs de E_A étant aussi représentées sur la figure 4.15 (axe de droite). Cependant, nous constatons que leurs énergies d'activation apparaissent comme étant un ordre de grandeur supérieur aux valeurs que nous obtenons. De plus, le minimum observé apparaît à plus faible concentration en As ($0,20 \leq x \leq 0,30$). On notera cependant que ces énergies d'activations ont été obtenues par des mesures de viscosité et peuvent donc légèrement

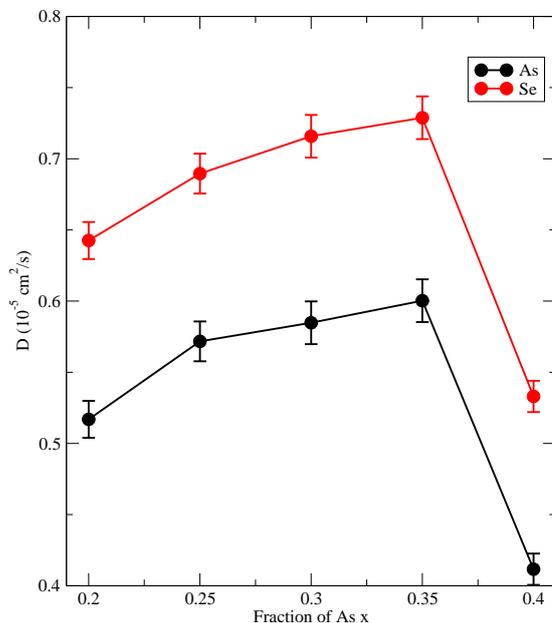


FIG. 4.16: Constantes de diffusion D_{As} et D_{Se} à 800K en fonction de la composition.

différer de celles obtenues à partir de la diffusion [202]. De plus, la gamme de température à laquelle les viscosités ont été mesurées pour le calcul de E_A (entre 350 et 430K) est très différente de celle utilisée dans les présentes simulations (entre 800 et 1600K). Il serait donc intéressant d'étendre les études expérimentales vers les plus hautes températures.

Par ailleurs, comme le montre la figure 4.16, cette anomalie (minimum) de l'énergie d'activation est corrélée à une anomalie (maximum) de la diffusion des atomes As et Se à 800K, la plus basse température à laquelle la durée de la simulation permet d'atteindre le régime de diffusion. Les propriétés dynamiques du liquide montrent donc un certain nombre d'anomalies (minimum d'énergie d'activation et maximum de diffusion) au voisinage de la phase intermédiaire. Cependant, contrairement aux anomalies obtenues dans le comportement du FSDP dans le verre, ces dernières semblent avoir lieu à fraction d'arsenic plus élevée, le maximum de $D_{As,Se}$ étant obtenu pour $x = 0,35$.

Ce constat ouvre sur une remarque importante qui motive la suite de ce mémoire.

Il faut en effet garder à l'esprit que les mesures calorimétriques de Boolchand et al. (minimum du flux de chaleur non réversible [148]) ou de viscosité de Lucas et al. [201] sont effectuées au voisinage de T_g , c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle des liquides considérés en simulation. Nous allons voir dans la partie suivante que, si l'algorithme de comptage des contraintes à *la Maxwell* fonctionne effectivement bien à basse température, il cesse d'être valable dans le liquide lorsque de plus en plus de contraintes sont brisées par activation thermique.

Effet de la température

Sommaire

5.1 Généralités	111
5.1.1 Modèle de Gupta et Mauro	112
5.1.2 Objectif	113
5.2 Comptage des contraintes dans les liquides	113
5.2.1 Contraintes BS	114
5.2.2 Contraintes BB	116
5.2.3 Paramètres pour le modèle de Gupta et Mauro	118
5.3 Effet de la taille des atomes	120
5.3.1 Objectif	120
5.3.2 Méthode	121
5.3.3 Contraintes dans le verre	122
5.3.4 Contraintes dans le liquide	125
5.3.5 Paramètres pour le modèle de Mauro et Gupta	128
5.3.6 Étude des contraintes dépendant de la température par MD	129
5.3.7 Effet du cation sur la transition de rigidité	131

5.1 Généralités

L'énumération des contraintes à *la Maxwell* s'applique aux réseaux complètement connectés à 0K. Cependant, en pratique, elle reste valide tant que la viscosité du système est très élevée avec peu ou pas de liaisons inter-atomiques brisées, ce qui est le cas à $T < T_g$. Le fait d'étendre la théorie des contraintes à la phase liquide suscite donc de nouvelles questions mais peut permettre une meilleure connaissance des liquides surfondus, une telle extension permettant de vérifier à quel point les propriétés d'un liquide peuvent être décrites à partir de la topologie du verre associé.

5.1.1 Modèle de Gupta et Mauro

Récemment, des expériences de spectroscopie ont montré que le concept de la rigidité pouvait être étendu à l'état liquide [203]. En effet, il a été montré que les paramètres donnant la dépendance en température des processus de relaxation de chalcogénures liquides dépendaient de la coordinence moyenne dans le verre \bar{r} , la grandeur clé de la théorie de la rigidité. Les phénomènes de relaxation dans le système Ge-Se liquide ont par exemple été étudiés via RMN [204] avec l'approche des contraintes. D'un point de vue théorique, la théorie de la rigidité a été étendue par Gupta et Mauro grâce à une approche en terme de paysage énergétique [205]. Cette théorie permet de décrire de façon précise la fragilité et la température de transition vitreuse de différents liquides binaires [206, 207] en introduisant une fonction $q(T)$ traduisant le comportement en température des contraintes topologiques telle que $n_c(T) = q(T)n_c(T=0)$. Ainsi, cette fonction a pour propriété :

$$\lim_{T \rightarrow 0} q(T) = 1 \quad \lim_{T \rightarrow \infty} q(T) = 0 \quad (5.1)$$

D'autres applications de cette théorie ont également été rapportées [208, 209].

Ainsi, à la limite de la température nulle, aucune énergie thermique n'est disponible pour fournir l'énergie suffisante pour briser une contrainte. Ceci correspond à la situation usuelle des réseaux amorphes à basse température dans lesquels le dénombrement des contraintes à *la Maxwell* peut être utilisé sans restriction. Cependant, à température finie, une fraction de ces contraintes sont brisées par l'activation thermique bien que l'on puisse toutefois s'attendre à ce que le comportement basse température $q(T) \simeq 1$ soit valable tant que le système est dans l'état vitreux. En revanche, dans le liquide à haute température, toutes les contraintes doivent être brisées de sorte que l'on doit avoir la propriété : $q(\infty) \simeq 0$. Une loi reproduisant les deux comportements extrêmes a été introduite par Mauro et al. :

$$q(T) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right) \right]^{\nu t_{obs}} \quad (5.2)$$

où ΔF^* est l'énergie d'activation nécessaire pour briser une contrainte et νt_{obs} le produit de la fréquence d'essai et du temps d'observation. En supposant que νt_{obs} est suffisamment grand, $q(T)$ peut être approximée par une fonction palier [205] avec une température seuil au-delà de laquelle les contraintes sont supposées être brisées. Puisque les contraintes BB sont plus faibles que les contraintes BS (par exemple 19meV contre 31meV estimées à partir de mesures de la densité d'états vibrationnels dans le ternaire Ge-As-Se [57]), une hiérarchie de températures seuil dépendant des atomes et de la nature des contraintes (BS ou BB) peut être établie.

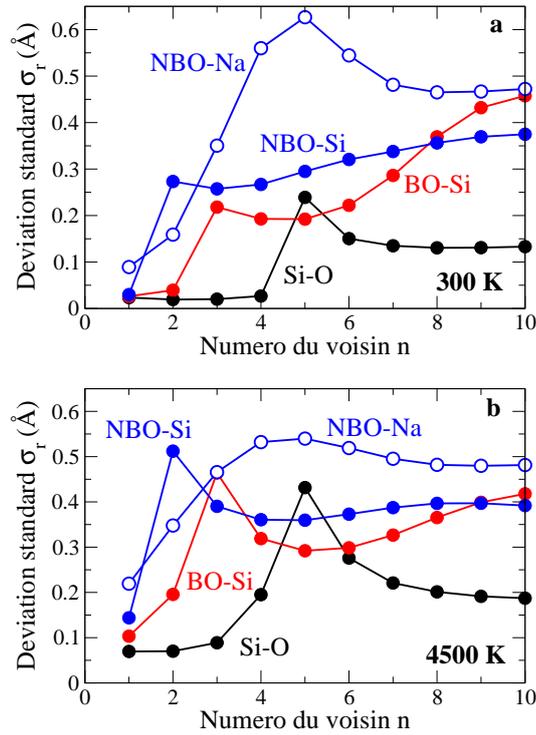


FIG. 5.1: Déviations standard radiales σ_r à 300K (a) et 4500K (b) des distributions de voisins pour les paires d'atomes Si-O, BO-Si, NBO-Si et NBO-Na en fonction du numéro du voisin.

5.1.2 Objectif

Le but de ce chapitre est d'introduire une base physique à la loi 5.2 et, plus généralement, de fournir une représentation à l'échelle atomique du comportement en température du nombre de contraintes intactes en utilisant les simulations moléculaires précédemment décrites. Pour cela, nous illustrerons dans un premier temps notre démarche avec le système $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (NS2) qui avait déjà servi de base pour introduire notre algorithme de comptage des contraintes (voir la section 3.4).

5.2 Comptage des contraintes dans les liquides

Nous nous proposons maintenant d'appliquer au silicate de sodium liquide la méthode d'analyse des contraintes par Dynamique Moléculaire introduite dans le cas du verre dans la section 3.4.

5.2.1 Contraintes BS

Comme cela est visible sur la 5.1, certaines des liaisons associées à une contrainte BS intacte à 300K (déviations standard σ_r faible) deviennent plus faibles à mesure que la température augmente. Ainsi, alors que les 3 plus proches voisins oxygène autour d'un atome de silicium ne montrent qu'un faible changement de comportement avec T (de 0,02 Å à 0,06-0,08 Å), l'excursion radiale du 4^{ème} voisin augmente de façon significative jusqu'à environ 0,2 Å à 4500 K (voir la figure 5.2b). Cette dernière figure permet de suivre le comportement des déviations standard radiales σ_r des contraintes rigides dans le verre en fonction de la température. On remarque que l'augmentation de σ_r est plus prononcée pour les déviations standard des voisins des BOs et des NBOs que pour les atomes de silicium, σ_r passant de 0,095 Å à 0,225 Å à 4500 K. Aucun changement abrupt n'est observé au voisinage de la température de transition vitreuse.

Comme indiqué dans la section 3.4.2, il est possible de définir une zone approximative correspondant à la limite entre contraintes intactes et brisées en se basant sur la figure 5.1a et sur le fait que les déviations standard radiales des paires NBO-Na₁ et NBO-Na₂ doivent se situer de part et d'autre de cette limite (les contraintes BS NBO-Na₁ et NBO-Na₂ étant respectivement intactes et brisées dans le verre). Sur cette base, la zone grisée de la figure 5.2 correspond à la limite approximative à laquelle les contraintes intactes dans le verre deviennent thermiquement brisées.

Ainsi, les contraintes BS des liaisons les plus faibles comme NBO-Na₁ et, dans une moindre mesure, BO₂ (figure 5.2), deviennent brisées avant que la température n'atteigne T_g , les premières devenant inactives autour de $T \simeq 1000K$ et les dernières autour de $T \simeq T_g$. Un tel comportement n'est cependant pas observé pour toutes les liaisons du système. Si, à très haute température ($T > 6000K$), toutes les liaisons montrent une déviation standard radiale supérieure à $\sigma_r=0,1$ Å, valeur caractéristique d'une contrainte brisée, les contraintes BS associées aux atomes Si se révèlent être peu sensibles à la température puisque seule une des contraintes (Si-O₄) est considérée comme brisée à 4000K.

Ces résultats sont en accord avec le modèle de Gupta et Mauro [205, 206, 207] selon lequel au moins une des contraintes doit être brisée à une température supérieure à T_g , la transition vitreuse ne pouvant avoir lieu si aucune contrainte n'est inactive au voisinage de T_g . D'après nos résultats, les contraintes BS associées aux atomes Si et une partie de celles associées aux BOs satisfont cette condition.

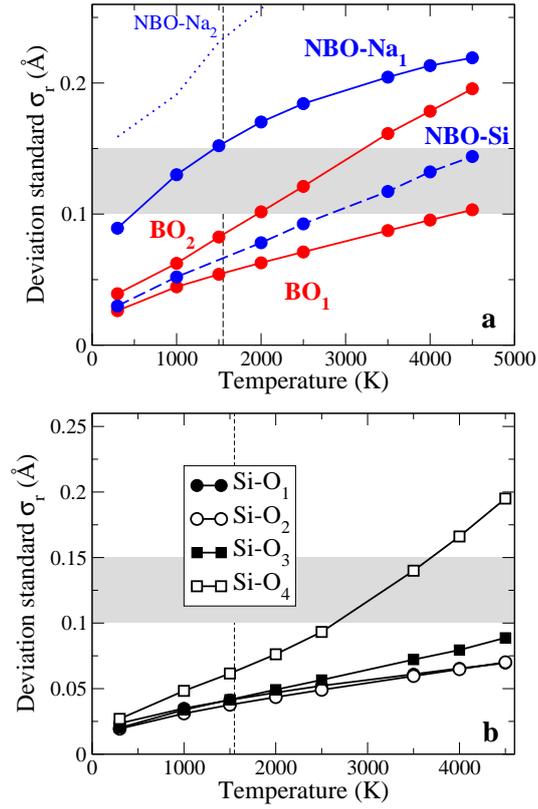


FIG. 5.2: a) Déviations standard radiales σ_r des deux premiers voisins des BOs (BO_1 et BO_2) et des premiers voisins des NBOs (NBO-Si , NBO-Na_1 et NBO-Na_2) en fonction de la température. b) Même quantité pour les quatre premiers voisins des atomes Si. La zone grise indique la région à l'intérieur de laquelle les contraintes deviennent brisées en se basant sur la section 3.4.2. La ligne verticale en pointillés correspond à la valeur de T_g calculée numériquement.

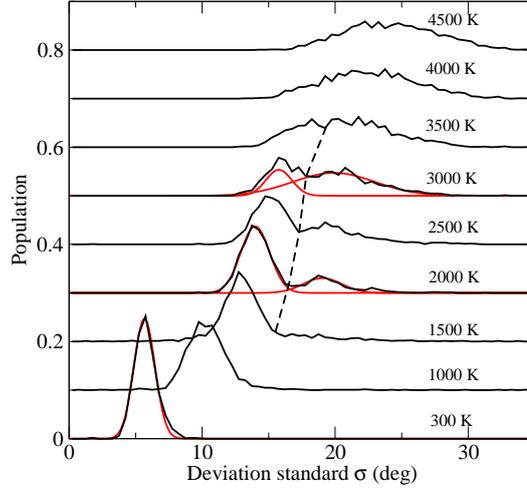


FIG. 5.3: Comportement des distributions de déviations standard angulaires σ_θ des BOs pour différentes températures. Une distribution bimodale est observée à partir de $T \simeq 2000$ K. La ligne en pointillés définit une limite les contraintes intactes et brisées, située autour de $\sigma_\theta = 15^\circ$ à basse température. Des ajustements Gaussiens (courbes rouges) sont ajoutés pour certaines températures.

5.2.2 Contraintes BB

Comme indiqué dans la section 3.4.3, les distributions angulaires des atomes NBOs et Na montrent une déviation standard bien plus élevée ($\sigma_\theta > 20^\circ$) que celle des atomes BO et Si ($\sigma_\theta \simeq 10^\circ$). En ce sens, ce comportement apparaît comme étant similaire à celui observé dans le cas des déviations standard radiales et il est donc possible d'appliquer la même méthode consistant à suivre le comportement de σ_θ avec la température. Cependant, pour mieux apprécier la façon dont certaines contraintes sont actives (σ faible) ou brisées (grand σ), intéressons-nous aux contraintes individuelles des atomes en suivant la méthode déjà utilisée dans les sections 4.1.3 et 4.2.2 pour Ge-Se et As-Se. Ainsi, nous suivons individuellement au cours de la simulation la valeur des angles du système montrant une déviation standard angulaire σ_θ faible à 300 K (comme par exemple l'angle 102 des BO, c'est-à-dire l'angle inter-tétraédrique Si-BO-Si). Chaque angle de chaque BO est donc caractérisé par une certaine distribution angulaire $P(\theta)$ et donc une unique déviation standard σ_θ . En considérant l'ensemble des BOs du système, nous obtenons au final une distribution des déviations standard individuelles σ_θ pour chaque température.

La figure 5.3 montre ces distributions dans la gamme de température $300K < T < 4500K$. A 4500K, lorsque toutes les contraintes sont brisées du fait de l'activation thermique, nous obtenons une large distribution de déviations standard centrée

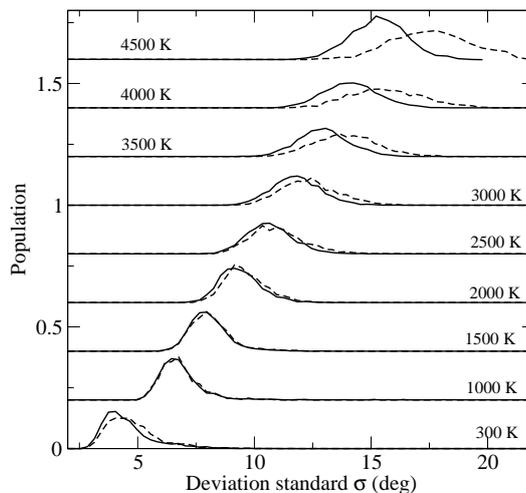


FIG. 5.4: Évolution des distributions de déviations standard σ_θ des atomes Si pour différentes températures. La courbe pleine noire correspond aux angles 102, 103 et 203 et la courbe en pointillés aux angles 104, 204 et 304.

aux alentours de $\sigma_\theta=20-25^\circ$. A 300K, les déviations standard sont quant à elles caractérisées par une distribution relativement piquée, centrée à une faible valeur de σ_θ (6°). A l'instar de ce nous avons observé dans le cas de verres Ge-Se, pour certaines compositions (voir section 4.1.3) nous observons une distribution bimodale aux alentours de la température de transition vitreuse T_g (1550 K, estimée à partir de la rupture de pente de $V(T)$ à $P=0$). La contribution à σ_θ élevée provient du pic à haute température et peut donc être associée à la population de contraintes brisées. Au contraire, la première contribution est dans la continuité du pic observé à basse température et correspond donc à la population de contraintes intactes. Une ligne en pointillés, représentée sur la figure 5.3, passe par le minimum des différentes distributions bimodales. Elle représente une limite claire entre contraintes angulaires intactes et brisées et peut servir de valeur seuil dans le dénombrement de contraintes à basse température.

Notons que nous observons ce comportement pour l'angle 102 du BO mais également pour les distributions angulaires des angles autour des atomes Si. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la contrainte BS du 4^{ème} voisin oxygène est brisée à haute température (voir figure 5.2b). Comme le montre la figure 5.4, la distribution des déviations standard associées à ce dernier voisin (angles 104, 204 et 304) se distingue des autres distributions dès que la température devient supérieure à T_g , ce qui suggère le fait que les contraintes BB associées au 4^{ème} voisin oxygène deviennent brisées.

5.2.3 Paramètres pour le modèle de Gupta et Mauro

Pour les distributions bimodales précédemment observées, un ajustement à l'aide d'une somme de deux fonctions Gaussiennes (courbes rouges sur la figure 5.3) permet de calculer la fraction $q(T)$ des contraintes BB intactes. Ainsi, la figure 5.5 représente la fonction q_{BO}^{BB} décrivant la fraction de contraintes BB intactes pour l'angle 102 du BO. Un ajustement de cette fonction à l'aide de la loi 5.2 permet d'obtenir les valeurs des coefficients $\Delta F^*=0,89$ eV et $\nu t_{obs}=34,3$, ainsi qu'une température seuil (ici définie comme étant le point d'inflexion de la courbe ajustée) égale à 2460 K, valeur supérieure au T_g numérique (voir le tableau 5.1). La valeur obtenue pour ΔF^* correspond à l'énergie nécessaire pour briser la contrainte BB d'un BO. Cette valeur peut être comparée avec l'énergie d'activation $E_A=1,7$ eV déterminée expérimentalement par mesure de la viscosité dans le liquide [210] et à celle obtenue à partir de la diffusion des atomes d'oxygène obtenue numériquement (1,17 eV, voir la section 3.3.1.4). La différence entre E_A et la valeur obtenue ici de ΔF^* correspond à l'énergie de tension nécessaire pour déformer localement la structure du liquide et permettre la diffusion de l'oxygène. A ce stade, nous voyons que l'approximation du modèle simplifié de Gupta et Mauro, à savoir le fait de ne prendre en compte qu'une fonction *escalier* pour $q(T)$, permet de faire des calculs analytiques mais n'est pas valide pour les types de contraintes, q_{BO}^{BB} passant de 1 à 0 sur une gamme de température large, d'environ 3000K.

En ce qui concerne les contraintes BB associées aux atomes Si, nous proposons le fait que $q_{Si}^{BB}(T)$ décroît simplement de 5 à 3 à une température seuil proche de T_g , les 2 contraintes BB nécessaires pour fixer la position angulaire de l'oxygène 4^{ème} voisin étant brisées dans la gamme de température 2500-3000K. Les contraintes angulaires associées aux atomes Si apparaissent ainsi comme étant les plus résistantes.

Enfin, insistons sur le fait que nos résultats doivent être remis à l'échelle par rapport à la température de transition vitreuse mesurée expérimentalement. En effet, il est bien connu que le taux de refroidissement très rapide (ici 1 K/ps) qu'il est nécessaire d'utiliser en simulation entraîne des températures de transition vitreuse bien plus élevées que celles observées expérimentalement. En effet, dans le cas d'un verre NS2, $T_g=758$ K [43] alors que la valeur calculée en simulation est d'environ 1550 K. Le fait de mettre à l'échelle les températures seuil (voir le tableau 5.1) permet d'obtenir une estimation des températures potentiellement exploitables expérimentalement (températures mises à l'échelle T_{resc}) auxquelles les contraintes peuvent être considérées comme étant thermiquement brisées). Par exemple, ayant renormalisé de manière adéquate les températures, on trouve que, pour $T > 360$ K,

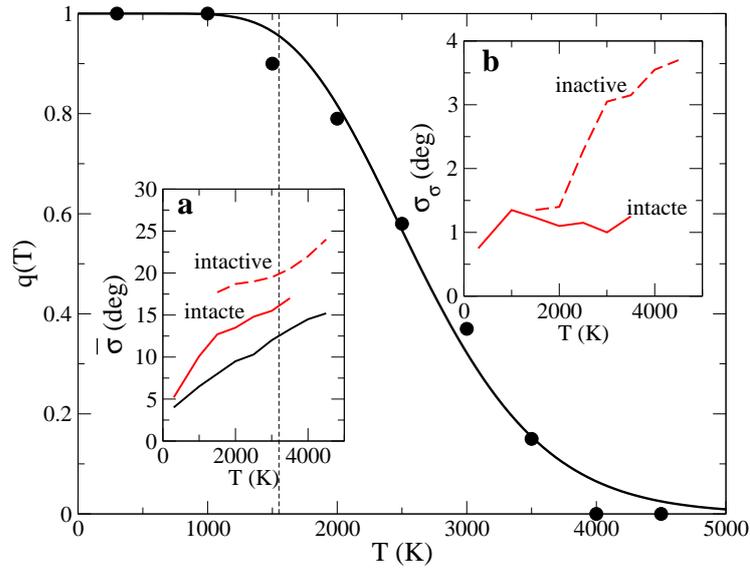


FIG. 5.5: Fraction $q(T)$ de contraintes angulaires intactes pour les BOs en fonction de la température. La courbe pleine est un ajustement utilisant la loi 5.2. La courbe en pointillés correspond à la température de transition vitreuse calculée numériquement (1550 K). Les sous-figures a et b montrent respectivement la déviation standard moyenne $\bar{\sigma}$ et son écart-type σ_σ , calculées à partir des distributions bimodales montrées sur la figure 5.3 pour l'angle 102 des BOs (courbes rouge, pleine pour les contraintes intactes et en pointillé pour les contraintes brisées) et pour l'angle 102 des Si (courbe noire).

toutes les contraintes BS associées aux atomes Na sont brisées, ces atomes pouvant ainsi contribuer à une plus grande conduction ionique [211].

Il apparaît donc que les algorithmes de comptage de contraintes peuvent être appliqués en phase liquide et permettent d'évaluer le nombre de contraintes en fonction de la température. Nous observons une séparation nette entre les contraintes intactes et les contraintes brisées. Bien que les forces associées aux contraintes BS soient généralement 3 fois plus intenses que celles des contraintes BB [57], on observe clairement une faible liaison Na-O et de fortes liaisons Si-O. Cette situation impliquant des forces hiérarchisées est bien connue dans le cadre des treillis mécaniques puisqu'il est nécessaire de tenir compte de l'éventuelle différences de raideur entre les ressorts pour déterminer le critère de stabilité de Maxwell.

5.3 Effet de la taille des atomes

5.3.1 Objectif

Dans sa formulation actuelle, la théorie de la rigidité repose uniquement sur la topologie du réseau, ne faisant pas de différence entre les systèmes isovalents (qui ne diffèrent que par la nature des atomes, mais pas par leurs coordinences respectives) et ne tenant pas compte de la taille des atomes. Ainsi, les effets de rigidité dans Ge-Se sont supposés être similaires à ceux observés dans Si-Se et la rigidité d'un silicate de sodium doit être équivalente à celle d'un silicate de rubidium, ce qui n'est clairement pas vérifié expérimentalement dans les silicates [212]. L'application de la théorie des contraintes dans les verres d'oxydes modifiés nécessite donc des considérations supplémentaires.

Par exemple, nous avons mentionné dans la section 2.1.4.6 le fait que le silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ présente une transition de rigidité à $x = 0,20$. A première vue, sans considérer la nature de l'atome modificateur (généralement un alcalin ou un alcalino-terreux), il est évident que la dépolymérisation du réseau initial de silice induit une baisse de la coordinence moyenne par le biais de la création d'atomes d'oxygène non-pontants (NBOs), rendant ainsi le réseau flexible à partir d'un certain seuil [38, 43]. Cependant, pour prédire avec précision la rigidité de ces silicates, il est nécessaire de prendre en compte plus de détails, l'énumération des contraintes n'étant pas aussi directe que dans les chalcogénures. Comme le montre en effet la figure 2.7, la transition de rigidité ayant lieu dans le silicate de sodium et dans le silicate de potassium n'ont pas lieu à la même composition, alors que le calcul du seuil ne contient aucun ingrédient en rapport avec la taille du cation.

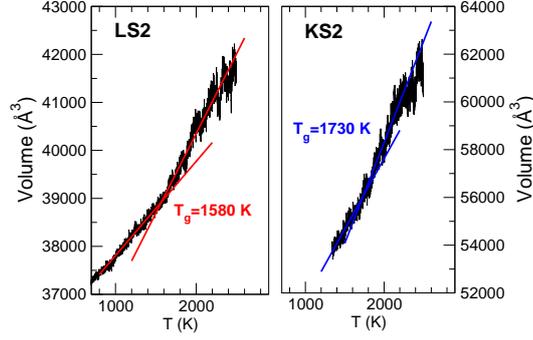


FIG. 5.6: Volume (en \AA^3) des liquides LS2 (gauche) et KS2 (droite) simulés en fonction de la température. Les lignes colorées sont des ajustements linéaires à basse et haute température utilisés pour déterminer la température de transition vitreuse T_g .

Nous nous intéressons ici à cet aspect, l'effet de la taille du cation dans un silicate d'alcalins. En appliquant la même méthode que dans la section 5.2, nous avons analysé deux autres silicates d'alcalin, le disilicate de lithium et le disilicate de potassium (LS2 et KS2). Nous les avons comparé au disilicate de sodium (NS2) étudié dans la section précédente pour tenter de comprendre l'origine de leur différence de rigidité observée.

5.3.2 Méthode

Afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus pour le silicate de sodium, la même procédure de simulation a été suivie (voir la section 3.3.1.2 pour plus de détails). Les systèmes sont de même composition $2\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ où M est un cation alcalin (M=Li, LS2 ; M=Na, NS2 ; M=K, KS2) et de même taille (3000 atomes). Les simulations ont été faites de la même façon et aux mêmes températures, les interactions à courte portée étant modélisées par un potentiel de Buckingham de la forme :

$$V_{ij}(r) = A_{ij} \cdot \exp(-r/\rho) - C_{ij}/r^6 \quad (5.3)$$

dont les paramètres peuvent être trouvés dans [41, 123]. Ce potentiel a été largement utilisé par Du, Cormack, Corrales et al.[165, 108, 122, 123] pour analyser la structure et les propriétés dynamiques des silicates. La taille de la boîte de simulation est fixée de façon à obtenir la densité expérimentale du verre à température ambiante [213], c'est-à-dire respectivement $2,28 \text{ g/cm}^3$, $2,38 \text{ g/cm}^3$ et $2,39 \text{ g/cm}^3$ pour LS2, NS2 et KS2. Les équations du mouvement ont été intégrées en utilisant un type Verlet

Leap-frog avec un pas de temps de 2 fs. La procédure de refroidissement est identique à celle utilisée pour le silicate de sodium (voir section 3.3.1.2). La température de transition vitreuse numérique a été déterminée grâce à un refroidissement à 1K/ps réalisé dans l'ensemble NPT à pression nulle, le système étant alors libre d'ajuster son volume en fonction de la température. Suite à un ajustement linéaire du volume à basse et haute température (voir la figure 5.6), on trouve que la température de transition vitreuse est respectivement égale à 1580 K, 1550 K et 1730 K dans LS2, NS2 et KS2.

5.3.3 Contraintes dans le verre

5.3.3.1 Structure

Les structures des verres obtenus par simulation sont comparables à celles obtenues précédemment dans des études utilisant le même potentiel [108]. Pour le système LS2, nous trouvons des distances inter-atomiques $d_{\text{Si-O}}=1,61 \text{ \AA}$, $d_{\text{O-O}}=2,62 \text{ \AA}$, $d_{\text{Si-Si}}=3,13 \text{ \AA}$, $d_{\text{Li-O}}=1,95 \text{ \AA}$ en excellent accord avec les données expérimentales ($d_{\text{Si-O}}=1,60\text{-}1,63 \text{ \AA}$, $d_{\text{O-O}}=2,62\text{-}2,66 \text{ \AA}$, $d_{\text{Si-Si}}=2,96\text{-}3,04 \text{ \AA}$, $d_{\text{Li-O}}=1,88\text{-}1,97 \text{ \AA}$ [214, 133, 215]) et également très proches de celles obtenues par le biais de simulations utilisant un potentiel alternatif [216]. Des résultats similaires sont obtenus pour le verre KS2 avec des distances $d_{\text{Si-O}}=1,61 \text{ \AA}$, $d_{\text{O-O}}=2,63 \text{ \AA}$, $d_{\text{Si-Si}}=3,16 \text{ \AA}$, $d_{\text{K-O}}=2,77 \text{ \AA}$, en accord avec les valeurs expérimentales : $d_{\text{Si-O}}=1,63 \text{ \AA}$ et $d_{\text{O-O}}=2,67 \text{ \AA}$ [214]. Nous n'avons pas connaissance d'étude structurale fournissant des valeurs expérimentales pour $d_{\text{Si-Si}}$ et $d_{\text{K-O}}$.

La figure 5.7 montre les fonctions de distribution d'un certain nombre d'espèces dans les trois verres : g_{M} , g_{NBO} et g_{BO} . En analysant les fonctions de distributions centrées sur l'atome d'alcalin, nous notons que le lithium montre un environnement structural très bien défini avec un premier pic à $1,95 \text{ \AA}$ et un minimum prononcé à $2,4 \text{ \AA}$ séparant les deux premières sphères de coordinence des voisins. Dans ce sens, le verre LS2 présente une structure très différente de celle des verres NS2 et KS2, ces derniers montrant tous les deux un premier pic et un minimum moins prononcés. Nous notons une claire correspondance entre les pics observés dans les fonctions de distribution de paire centrées sur M et celles centrées de g_{Li} à $1,95 \text{ \AA}$ (courbe rouge) est corrélé avec le second pic de g_{NBO} . Par la suite, la rigidité des différentes contraintes sera évaluée de façon habituelle, c'est-à-dire en calculant la déviation standard des distributions de voisins (BS) et des distributions angulaires partielles (BB).

On rappelle que le dénombrement de contraintes dans ces trois verres par Dyna-

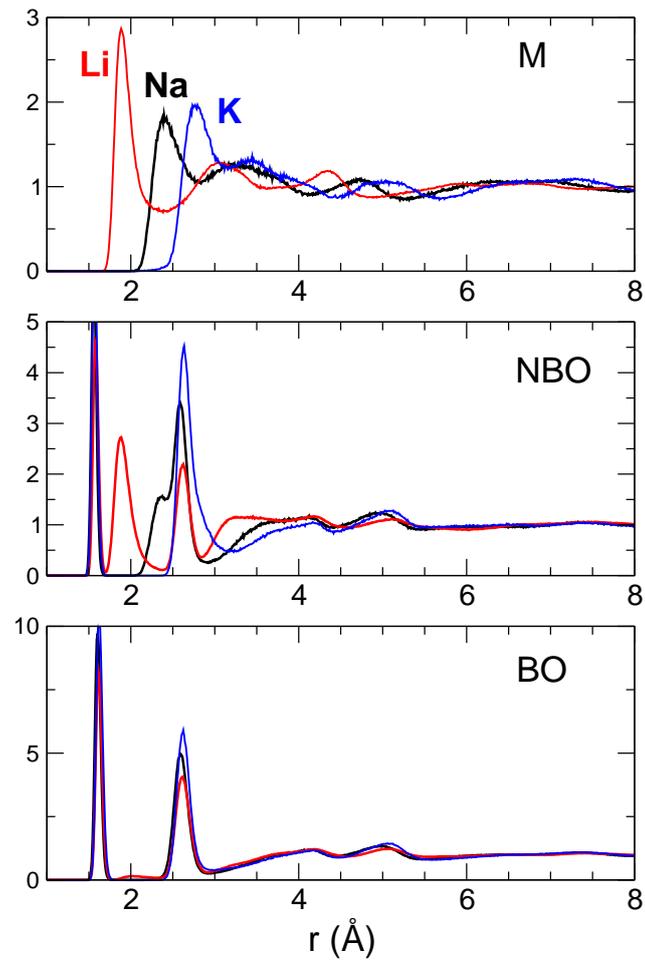


FIG. 5.7: Fonctions de distribution de paire centrées sur l'alcalin M, le NBO et le BO dans les verres LS2 (rouge, M=Li), NS2 (noir, M=Na) et KS2 (bleu, M=K) à 300K.

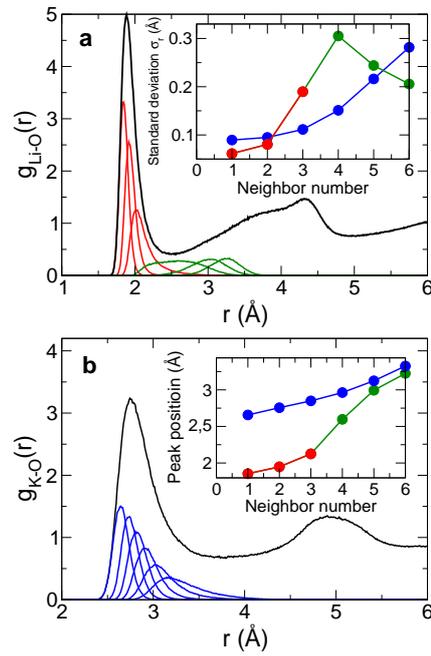


FIG. 5.8: Fonctions de distribution de paire $g_{\text{Li-O}}$ (a) et $g_{\text{K-O}}$ (b) et leur décomposition en distributions des premiers voisins (courbes colorées). Les figures insérées en (a) et (b) représentent respectivement les déviations standard σ_r et les positions des pics de ces distributions de voisins.

mique Moléculaire a déjà été donné par le biais des figures 3.12 et 3.14 des sections 3.4.2 et 3.4.3. Nous revenons maintenant plus en détail sur les différences observées entre les trois verres étudiés.

5.3.3.2 Contraintes BS

Comme le montre la figure 3.12 (donnée dans la section 3.4.2), l'énumération des contraintes BS est identique pour les trois verres, avec 4 contraintes autour des atomes Si (correspondant aux 4 O du tétraèdre), 2 contraintes autour des BOs (les 2 Si), 2 contraintes entre le NBO et le Si le plus proche et une contrainte additionnelle avec l'alcalin le plus proche. Ainsi, pour ces trois verres, l'énumération des contraintes est en accord avec la règle de l'octet et n'est pas liée avec la coordinence réelle de l'alcalin. On remarque cependant que le verre LS2 se distingue de KS2 et NS2 par un couplage plus prononcé entre les atomes Li et NBO, au détriment de l'interaction entre le NBO et le Si le plus proche. Cette différence n'affecte cependant pas le comptage global des contraintes.

5.3.3.3 Contraintes BB

La figure 3.14 (donnée dans la section 3.4.3) permet d'évaluer le nombre de contraintes BB dans les trois verres. Si les contraintes des verres NS2 et KS2 semblent identiques, LS2 se distingue légèrement de ces deux derniers avec une contrainte angulaire pouvant être partiellement active pour le NBO et le cation M.

A ce stade, le dénombrement des contraintes effectué dans les verres ne permet donc pas d'expliquer la position différente du seuil de rigidité dans KS2 et NS2. Les expériences calorimétriques de type MDSC ayant permis de calculer la position de ces seuils étant réalisées au voisinage de T_g , il est donc maintenant nécessaire d'explorer le comportement en température de ces contraintes pour pouvoir mettre en évidence une différence de comportement.

5.3.4 Contraintes dans le liquide

Étudions maintenant le comportement des contraintes BS et BB avec la température en suivant la même méthodologie que dans la section 5.2.

5.3.4.1 Contraintes BS

A l'instar de ce que nous avons observé pour le système NS2, les liaisons donnant lieu à une contrainte BS intacte à 300K (déviation standard σ_r faible) s'assouplissent avec la température. Une comparaison des résultats obtenus pour les

trois systèmes LS2, KS2 et NS2 est donnée sur la figure 5.9. On notera que, pour pouvoir mieux comparer la rigidité des trois systèmes au voisinage de leur transition vitreuse, les températures ont été mise à l'échelle par rapport à la température de transition vitreuse déterminée numériquement. Pour les trois systèmes, il apparaît que la contrainte BS entre Si et le 4^{ème} voisin O devient thermiquement brisée bien avant les 3 autres contraintes BS liées aux Si. En se plaçant du point de vue des BO, on observe également dans les trois cas que la contrainte BS BO-Si₂ (impliquant le voisin Si le plus éloigné du BO) devient brisée à une température plus basse que la contrainte BO-Si₁ (impliquant le voisin le plus proche du BO). Du point de vue des NBO, sa contrainte avec l'alcalin le plus proche est la première à devenir inactive avec la température. On note que le système KS2 semble être le plus sensible avec la température, ce qui est particulièrement visible en étudiant l'évolution en température de la contrainte BO-Si₂. On remarque également que la contrainte NBO-M résiste le mieux à l'activation thermique dans LS2.

5.3.4.2 Contraintes BB

Penchons-nous maintenant sur le comportement des contraintes BB. A l'instar du système NS2, l'angle inter-tétraédrique 102 du BO (Si-BO-Si) apparaît comme étant le plus sensible à la température. Aussi nous sommes-nous concentré sur l'analyse de cet angle, en appliquant l'algorithme d'analyse individuelle des contraintes détaillé dans la section 5.2.2.

La figure 5.10 montre les distributions des déviations standard individuelles σ_θ pour les trois systèmes LS2, NS2 et KS2 dans la gamme de température $300 \text{ K} < T < 4500 \text{ K}$. De manière similaire à ce qui était observé pour NS2 (section 5.2.2), LS2 et KS2 montrent également une distribution bimodale, le premier pic étant associé aux contraintes intactes et le second, provenant de la contribution à haute température, aux contraintes thermiquement brisées. Le minimum observé dans ces distributions bimodales peut alors servir de limite approximative pour distinguer les contraintes angulaires intactes des contraintes brisées.

L'analyse de la figure 5.10 montre que l'angle inter-tétraédrique résiste le mieux à la température pour LS2 puisqu'une population de contraintes intactes est toujours obtenue à 4500K. Au contraire, cette contrainte semble être brisée le plus facilement dans le système KS2.

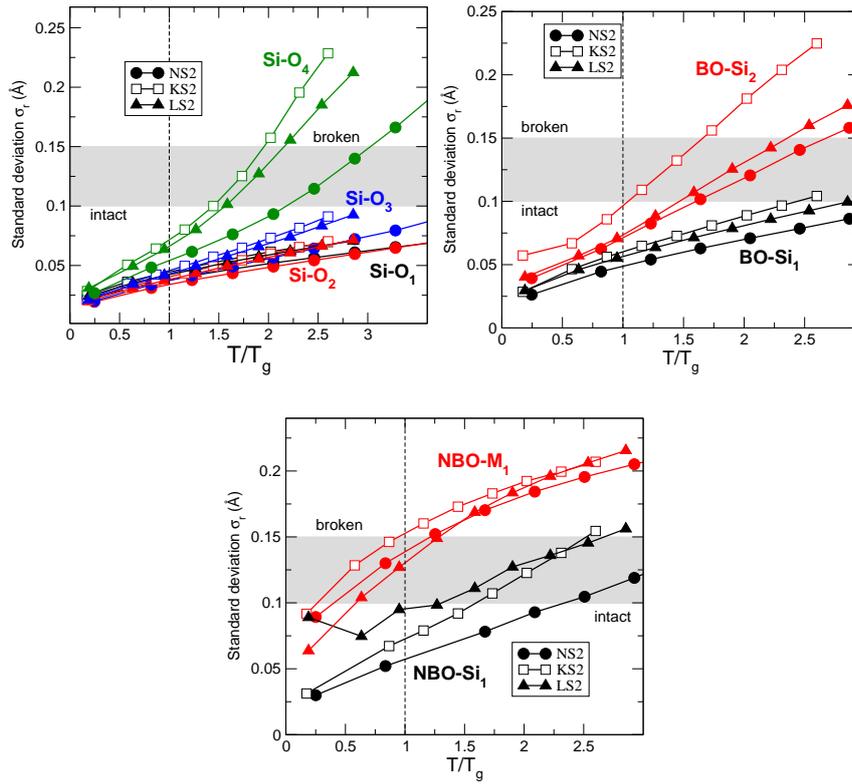


FIG. 5.9: Du haut vers le bas : Déviations standard radiales σ_r des premiers voisins des atomes Si (haut), BO (milieu) et NBO (bas) en fonction de la température remise à l'échelle T/T_g dans les systèmes LS2, NS2 et KS2. La zone grisée indique la région approximative au sein de laquelle les contraintes deviennent brisées.

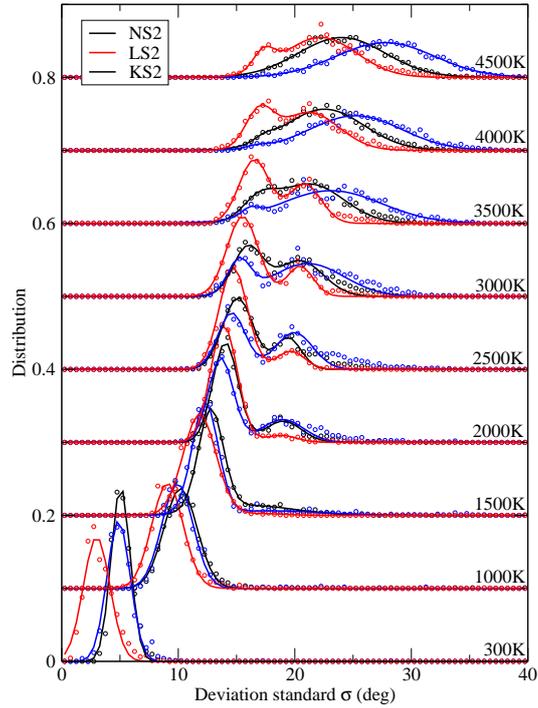


FIG. 5.10: Comportement des distributions de déviations standard σ_θ des BOs pour les trois systèmes LS2, NS2 et KS2 à différentes température. Ces distributions montrent une forme bimodale au voisinage de $T \simeq 2000$ K. Les courbes continues correspondent à un ajustement Gaussien.

5.3.5 Paramètres pour le modèle de Mauro et Gupta

A partir de la figure 5.10, un ajustement des distributions bimodales a été effectué et a permis d'estimer directement la fraction $q(T)$ de contraintes intactes (voir la figure 5.11). Les résultats montrent que, à une température fixée (réduite par rapport au T_g du verre correspondant), on a toujours $q_{Li}(T) > q_{Na}(T) > q_K(T)$, ce qui met en évidence le caractère plus fragile de cette contrainte dans KS2.

Un ajustement des courbes de la figure 5.11 par rapport à la loi 5.2 permet d'obtenir respectivement $\Delta F^* = 1,79$ eV, 0,89 eV et 0,80 eV pour LS2, NS2 et KS2. On trouve également respectivement $\nu t_{obs} = 229$, 34,3, et 29,3 pour ces trois systèmes. Enfin, la température seuil T_0 (point d'inflexion de la fonction $q(T)$) vaut respectivement $T_0/T_g = 2,3$, 1,7 et 1,3 pour LS2, NS2 et KS2.

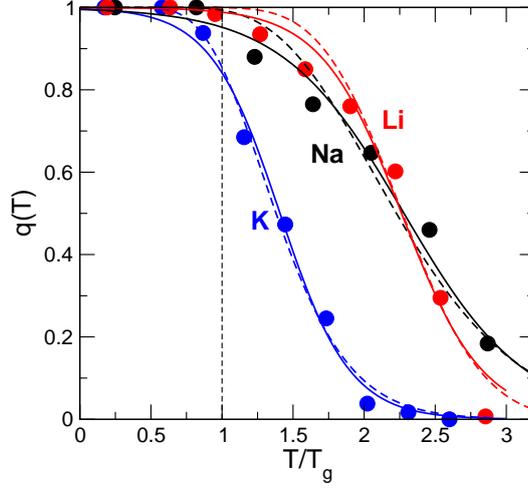


FIG. 5.11: Fraction calculée $q(T)$ des contraintes angulaires intactes du BO dans LS2, NS2 et KS2 en fonction de la température réduite T/T_g . Les courbes solides correspondent à un ajustement selon la loi 5.2. La ligne en pointillés est un ajustement selon la loi 5.4).

5.3.6 Étude des contraintes dépendant de la température par MD

Ayant établi les fonctions $q(T)$, il est maintenant possible de généraliser l'étude des contraintes dépendant de la température par Dynamique Moléculaire selon le schéma donné en 5.12. A partir des trajectoires issues des simulations, on commence par calculer les déviations standard radiales et angulaires σ_r et σ_θ en fonction de la température. Les frontières entre contraintes intactes et brisées (zone grise du schéma 5.12) sont définies grâce aux seuils établis ci-dessus. Ainsi, les contraintes BS seront considérées intactes pour $\sigma_r < \sigma_r^{min} = 0,1 \text{ \AA}$ et brisées pour $\sigma_r > \sigma_r^{max} = 0,15 \text{ \AA}$. De même, les contraintes BB seront considérées comme intactes pour $\sigma_\theta < \sigma_\theta^{min} = 15^\circ$ et brisées pour $\sigma_\theta > \sigma_\theta^{max} = 20^\circ$.

Le comportement en température des déviations standard $\sigma_i(T)$ ($i=r,\theta$) (haut du schéma 5.12), comme montré par exemple sur la figure 5.9, peut être utilisé pour déterminer les température correspondant à σ_i^{min} et σ_i^{max} , températures servant alors à définir la fonction $q(T)$ correspondante (bas du schéma 5.12).

Dans la suite, nous utilisons une fonction $q(T)$ telle que $q(0) = 1$ et $q(\infty) = 0$, et donnée par :

$$q(T) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \frac{E_A}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5.4)$$

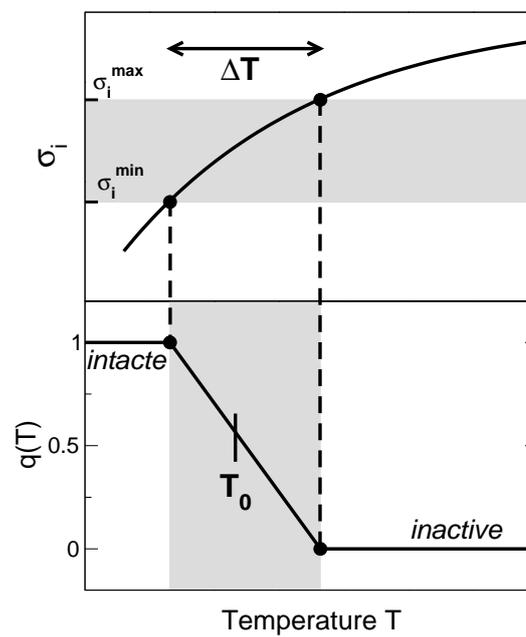


FIG. 5.12: Représentation schématique de la façon dont les contraintes topologiques peuvent être extraites par le biais de la dépendance en température des déviations standard radiales ou angulaires. Haut : déviations standard calculées par simulation (en suivant l'exemple de la figure 5.9). Bas : Fonction $q(T)$ correspondante.

TAB. 5.1: Paramètres T_0 et ΔT (réduites selon T/T_g) pour les fonctions $q(T)$ pour la loi 5.4 régissant le comportement en température des contraintes dans les liquides LS2, NS2 et KS2.

		Si ^{BS}	Si ^{BB}	BO ^{BS}	BO ^{BB}	NBO ^{BS}	NBO ^{BB}	M ^{BS}	M ^{BB}
KS2	T_0	1,71	1,31	1,25	1,36	0,63	-	0,63	-
			1,56			2,07			
	ΔT	0,53	0,30	0,63	0,50	0,35	-	0,35	-
			0,46			0,48			
NS2	T_0	2,62	1,88	2,16	1,36	0,81	-	0,81	-
			2,11			3,02			
	ΔT	0,43	0,53	0,53	0,50	0,41	-	0,41	-
			0,68			0,68			
LS2	T_0	1,86	1,54	1,91	2,19	0,94	0,51	0,94	-
			1,79			2,00			
	ΔT	0,59	0,37	0,91	0,53	0,36	0,33	0,36	-
			0,56			0,70			

où E_A peut être défini comme $E_A = k_B T_0^2 / \Delta T$, T_0 étant le point d'inflexion de $q(T)$ dans l'équation 5.4, ou égale à la température seuil de la loi 5.2 si $E_A \rightarrow \infty$. Le paramètre ΔT est l'intervalle de température au sein duquel l'ensemble des contraintes sont brisées (zone grise du schéma 5.12). Il peut être défini comme l'interception entre l'approximation linéaire de la loi 5.4, c'est-à-dire $q(T) \simeq \frac{1}{2} - (T - T_0) / \Delta T$, avec les valeurs limites $q(T) = 0$ et $q(T) = 1$. Le comportement avec T de la fraction des contraintes BB intactes des BOs peut être ajusté en utilisant la loi 5.4 comme cela est montré sur la figure 5.11 (courbes en pointillés).

En utilisant la procédure définie dans le schéma 5.12, il est possible de déterminer les paramètres ΔT et T_0 pour chaque contraintes BS et BB de chaque espèce en utilisant les figures 5.9, 5.9 et 5.11. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1 et serviront pour la modélisation phénoménologique qui suit.

5.3.7 Effet du cation sur la transition de rigidité

A partir des nombres donnés dans la tableau 5.1, de la loi 5.4 et en supposant ces paramètres ne varient pas avec x , le nombre de contraintes par atome $n_c(x, T)$ peut être évalué pour chaque température et chaque composition des trois silicates considérés. Connaissant cette fonction, la figure 5.13 représente la position du seuil de rigidité, le critère de rigidité de Maxwell, c'est-à-dire la ligne de niveau $n_c(x, T) = 3$

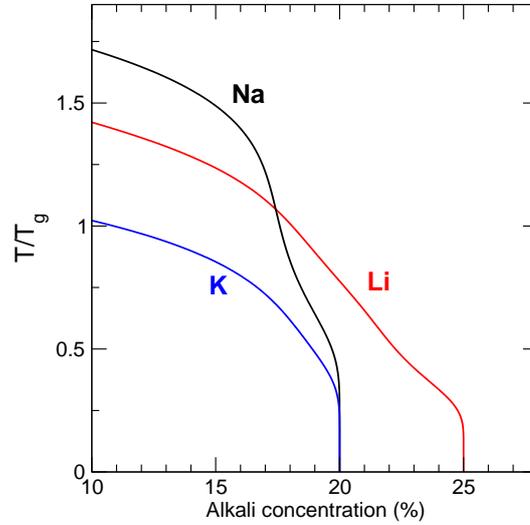


FIG. 5.13: Position du critère de stabilité de Maxwell dans le plan (x, T) pour les silicates de lithium, sodium et potassium.

dans le plan $(x, T/T_g)$. Ces résultats montrent qu'une différence importante existe entre le système LS et les systèmes KS et NS. En effet, la transition de rigidité dans le verre y est observée à une composition plus élevée ($x=25\%$) que dans NS et KS ($x=20\%$), cette différence venant de la contrainte BB active du NBO dans le silicate de lithium.

Si la rigidité des systèmes KS et NS est la même à basse température, elle diffère à l'approche de la transition vitreuse ($T/T_g \simeq 0,5$) puis dans l'état liquide du fait de la plus grande faiblesse des contraintes dans KS. Ainsi, à température fixée $T/T_g > 0,3$, le silicate de potassium devient plus flexible que le silicate de sodium, ce dernier système présentant d'avantage de contraintes topologiques intactes. Au voisinage de $T = T_g$, gamme de températures dans laquelle les expériences calorimétriques de type MDSC sont réalisées, le silicate de potassium devient donc isostatique (critère de stabilité de Maxwell) à une concentration x plus petite que dans le cas du silicate de sodium, ce qui est observé expérimentalement.

Au voisinage de T_g , les trois systèmes LS, KS et NS se différencient principalement par le statut de la contrainte BB du BO. En effet, à cette température et dans le cas des trois systèmes, la contraintes BS NBO-M est brisée (ainsi que la contrainte BB du NBO qui était intacte à basse température dans le silicate de lithium) et les contraintes BS et BB restantes sont encore intactes. Dès lors, les cations alcalins ne font plus partie du réseau. Ils ne peuvent donc plus participer à la percolation de

rigidité et ne doivent donc plus être comptés dans l'énumération des contraintes et des degrés de liberté. En supposant que seule une fraction q_{BO} des contraintes BB du BO est intacte, il est possible d'effectuer un comptage des contraintes (voir le tableau 5.2).

Atome	Nombre	Coordinance	BS	BB	BS + BB	Contraintes
Si	1-x	4	2	5	7	7-7x
O	2-x	2				
Na	2x	0				
NBO	2x	1	1/2	0	1/2	x
BO	2-3x	2				
BO ^{intacts}	$(2-3x)q_{BO}$	2	1	1	2	$2q_{BO}(2-3x)$
BO ^{brisés}	$(2-3x)(1-q_{BO})$	2	1	0	1	$(1-q_{BO})(2-3x)$
Total	$3 - 2x$					$9+2q_{BO}-(9+3q_{BO})x$

TAB. 5.2: Estimation du nombre de contraintes dans un silicate d'alcalin aux alentours de T_g . La contrainte BS NBO-M étant brisée, les alcalins ne font plus partie du réseau et ne sont donc pas pris en compte. Par ailleurs, seule une fraction q_{BO} des contraintes BB du BO sont intactes.

D'après l'énumération du tableau 5.2, le nombre de contraintes par atome est donné par :

$$n_c(x, q_{BO}) = \frac{9 + 2q_{BO} - (9 + 3q_{BO})x}{3 - 2x} \quad (5.5)$$

Le critère de rigidité de Maxwell $n_c(x, q_{BO}) = 3$ est donc satisfait pour :

$$9 + 2q_{BO} - (9 + 3q_{BO})x_{iso} = 3(3 - 2x_{iso}) \quad (5.6)$$

On peut alors déterminer la composition x_{iso} à laquelle le système est isostatique :

$$x_{iso}(q_{BO}) = \frac{2}{3} \frac{q_{BO}}{1 + q_{BO}} \quad (5.7)$$

Cette équation présente deux solutions. La première est :

$$q_{BO} = 0, x_{iso} = 0 \quad (5.8)$$

On retrouve ici le fait que la silice ($x = 0$) est isostatique. En effet, la silice ayant une température de transition vitreuse bien plus élevée que celle des trois silicates considérés, toutes les contraintes BB du BO seront brisées lors de la vitrification ($q_{BO} = 0$). La deuxième solution correspond à :

$$q_{\text{BO}} = \frac{3x_{\text{iso}}}{2 - 3x_{\text{iso}}} \quad (5.9)$$

Ainsi, une transition de rigidité à $x = 0,20$ comme dans le cas du silicate de sodium implique d'avoir $q_{\text{BO}} = 0,42$ alors qu'une transition à $x = 0,15$ comme dans le cas du silicate de potassium implique d'avoir $q_{\text{BO}} = 0,29$. Même si la grande incertitude sur la valeur de T_g cumulée au fait que cette température de transition vitreuse dépend elle-même de la composition rend toute exploitation quantitative inaccessible, cette tendance ($q_{\text{BO}}^{\text{KS}} < q_{\text{BO}}^{\text{NS}}$) est effectivement confirmée par les présentes simulations.

Au-delà des nombres, nous réalisons que ce n'est pas l'état de la rigidité dans le verre mais bien la dépendance en température des contraintes topologiques qui permet d'expliquer la différence des transitions de rigidité entre les systèmes NS et KS. Cette situation observée pour les silicates est liée au fait que les températures de transition vitreuse de ces verres sont relativement importantes et bien supérieures à celles des chalcogénures. Pour ces derniers, les contraintes topologiques observées dans le verre restent actives aux alentours de T_g et dans le liquide surfondu. Il est donc tout à fait justifié d'effectuer une énumération des contraintes dans le verre pour estimer la rigidité à T_g et ainsi prédire la facilité de vitrification pour les chalcogénures. Dans le cas des silicate, le problème est plus complexe, la dépendance en température plus marquée, et cela requiert une analyse fine de la dépendance en température des contraintes.

Au final, nous avons étendu les algorithmes de comptages de contraintes aux cas des liquides et réalisé, sans surprise, que la température était une grandeur thermodynamique influençant la rigidité du réseau, au même titre que la composition. Nous avons montré comment quantifier le dénombrement des contraintes pour en extraire des seuils et une comparaison en fonction de la taille du modificateur alcalin. Forts de ces constats et de ces résultats, une autre grandeur thermodynamique vient tout de suite à l'esprit pour la suite : la pression. Cette dernière influence en effet directement la structure des verres, notamment en augmentant la coordinence des atomes ; elle doit donc également pouvoir être en mesure de changer l'état de rigidité d'un système, verre ou liquide. C'est le sujet sur lequel nous allons nous pencher dans le prochain chapitre.

Effet de la pression

Sommaire

6.1	Influence de la pression sur la topologie	135
6.1.1	Objectif	135
6.1.2	Méthode	136
6.1.3	Équation d'état	137
6.1.4	Structure locale	138
6.1.5	Transition tétraédrique - octaédrique	141
6.2	Rigidité sous pression : phase intermédiaire	147
6.2.1	Contraintes sous pression	147
6.2.2	Phase intermédiaire sous pression	149
6.3	Signature dynamique	150
6.3.1	Méthode	151
6.3.2	Anomalies	156
6.3.3	Lien avec rigidité	158
6.4	Signature structurale	159
6.4.1	Ordre à moyenne portée	160
6.4.2	Anomalies du comportement du FSDP	163
6.4.3	Bilan sur la phase intermédiaire sous pression	166
6.5	Hétérogénéité des contraintes	166
6.5.1	Distribution spatiale	166
6.5.2	Percolation de rigidité	169

6.1 Influence de la pression sur la topologie

6.1.1 Objectif

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'utilisation de la Dynamique Moléculaire couplée avec des algorithmes de dénombrement d'excursion radiale et angulaire permettait d'énumérer le nombre de contraintes en fonction de la température $n_c(T)$ en introduisant pour chaque type de contrainte une fonction

$q(T)$ telle que $n_c(T) = q(T)n_c(T = 0K)$. Les contraintes topologiques peuvent-elles également être définies en fonction d'autres variables thermodynamiques, comme la pression ? Cette question est beaucoup plus complexe que dans le cas de la composition ou de la température. En effet, dans le premier cas, nous avons vu que $n_c(x)$ pouvait être calculé directement [72, 33] par le biais des coordinences et de la composition x du système (voir par exemple la section 2.1.4.6 pour le système Ge-Se). Dans le deuxième cas, la fonction $q(T)$ suit un comportement assez intuitif avec $q(0) = 1$ et $q(\infty) = 0$, ce qui permet, en approximant $q(T)$ par une fonction seuil, d'effectuer des calculs analytiques [205]. Au contraire, le comportement sous pression des contraintes topologiques n'est pas connu *a priori* et dépend de manière non évidente des modifications de la topologie du réseau induites, entre autres, par l'augmentation de la coordinence.

Il est pourtant intéressant d'établir une énumération des contraintes topologiques pour des liquides densifiés car ces systèmes présentent sous certaines conditions des comportements anormaux des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques [87, 217], montrant ainsi des similarités avec ceux observés dans la phase intermédiaire à pression ambiante [68, 218, 49]. Ces similarités suggèrent une possible origine physique commune aux anomalies observées.

Avant de pouvoir proposer une image unifiée de la rigidité tenant compte des effets de pression, il est nécessaire de disposer d'un comptage précis du nombre de contraintes actives avec la pression $n_c(P)$. En effet, une rigidification sous pression a par exemple été observée par Dynamique Moléculaire dans la silice [86], mais, en même temps, aucune estimation explicite de $n_c(P)$ n'a été proposée. Notre objectif est de généraliser notre méthode d'analyse des contraintes afin de pouvoir accéder, au moins de façon partielle, à une fonction de Mauro et Gupta généralisée $q(T, P)$ de façon à pouvoir estimer le nombre de contraintes $n_c(x, T, P)$.

6.1.2 Méthode

Afin de pouvoir étudier l'influence de la pression sur les contraintes, nous nous reposons sur le même silicate de sodium NS2 à partir duquel nous avons étudié l'influence de la température dans le chapitre précédent. En effet, à cette composition et à pression ambiante, le système est flexible (voir section 2.1.4.6) et l'augmentation des coordinences des atomes avec la pression suggère que ce dernier peut éventuellement devenir rigide sur-contraint [87].

La méthode de simulation utilisée reste la même que celle qui a été présentée dans la section 3.3.1.2. Cependant, dans un premier temps, nous utilisons un thermostat

de pression de type Berendsen (voir la section 3.1.2.2) pour déterminer la densité à utiliser pour obtenir la pression désirée pour chaque température. Une fois la pression cible obtenue, la taille du système est fixée et les simulations sont réalisées dans l'ensemble canonique NVT en utilisant un thermostat de type Nose-Hoover. Afin de pouvoir étudier la diffusion et la viscosité des liquides même à haute pression, les simulations ont été effectuées jusqu'à atteindre la durée de 4ns pour chaque température et chaque pression. L'étude de la densification dans le verre a par ailleurs nécessité d'effectuer un refroidissement depuis le liquide distinct pour chaque pression.

L'effet de la pression sur la simulation par Dynamique Moléculaire classique de tels systèmes n'a été étudié [219] qu'à haute température, dans le cas d'un silicate de sodium NS4 et en utilisant un potentiel d'interaction de type Born-Mayer relativement similaire à celui utilisé ici. Bien que, à pression ambiante, l'utilisation d'un potentiel Coulombien avec des charges ponctuelles est justifié par le caractère ionique des interactions et l'absence de transfert de charge, on peut se demander dans quelle mesure l'approximation de charges fixées est encore valable à mesure que la pression augmente. Bien que nous n'ayons pas connaissance d'un résultat relatif aux silicates densifiés, une récente étude de Dynamique Moléculaire *ab initio* sur un verre d'oxyde sous haute pression [220, 89] n'a pas montré de déformations du nuage électronique qui seraient suffisamment importantes pour nécessiter une modification des pseudo-potentiels utilisés par pression ambiante.

6.1.3 Équation d'état

L'équation d'état du système est représentée sur la figure 6.1. La gamme suivante de densité étudiée, $1,5 \leq \rho \leq 5,5 \text{ g/cm}^3$ pour $1500 \leq T \leq 3000 \text{ K}$, correspond à la gamme de pression : $-2, 23 \leq P \leq 150 \text{ GPa}$. Contrairement à de précédentes études portant sur des fluides moléculaires [221, 222] et la silice pour lesquels l'équation d'état était ajustée en utilisant une équation de type Van der Waals, les données issues de nos simulations ont été ajustées avec une équation d'état de type Birch-Murnaghan [223, 224] dont la loi est donnée par :

$$P = \frac{3}{2}K \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{7/3} - \left[\frac{\rho}{\rho_0} \right]^{5/3} \right) \left(1 - \frac{3}{4}(4 - K_1) \left(\left[\frac{\rho}{\rho_0} \right]^{2/3} - 1 \right) \right) \quad (6.1)$$

où K est le module de compressibilité à $P=0$, $K_1 = dK/dP$ à $P = 0$ et ρ_0 la densité du liquide à pression nulle. L'ajustement peut être réalisé en faisant varier seulement deux paramètres (K et K_1) puisque ρ_0 peut être déterminé en se rapportant aux isothermes montrés sur la figure 6.1. On observe un bon ajustement des valeurs sur

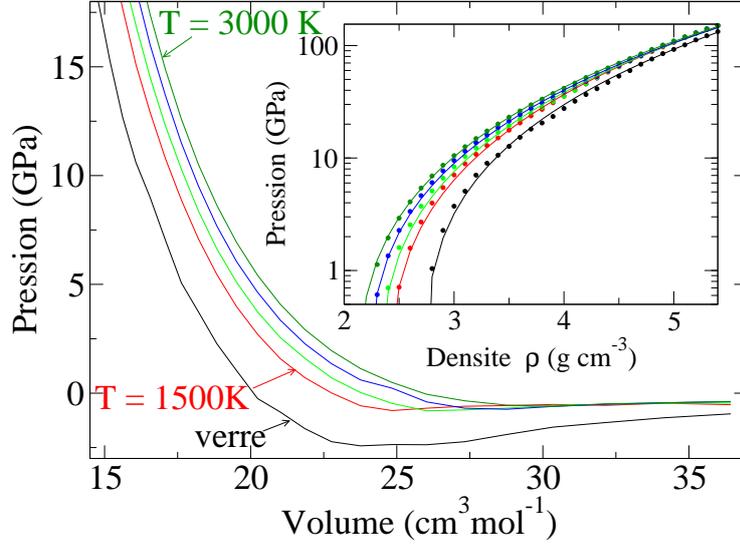


FIG. 6.1: Isothermes dans le diagramme (P,V) pour le système NS2 liquide. Les courbes sont séparées de 500K chacune. La figure insérée montre les mêmes données dans le plan (ρ , P) avec les ajustements par rapport à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (courbe pleine).

toute la gamme de température et de densité. Cette équation a également permis d'obtenir un bon ajustement dans le cas d'un oxyde de germanium liquide [167] et est largement utilisée dans les études géophysiques (voir par exemple la référence [225]).

De plus, cette équation d'état permet d'avoir accès au module de compressibilité K à $P=0$ et à la compressibilité isotherme $\kappa_T = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial P)_T$ en fonction de la densité (représentée sur la figure 6.2). Le comportement observé (hausse de la compressibilité avec la baisse de la densité) est réaliste, ainsi que la baisse du module de compressibilité à $P=0$ en fonction de la température (voir la figure insérée dans la figure 6.2). Les résultats montrent un bon accord avec la seule valeur expérimentale dont nous ayons connaissance pour un liquide NS2 ($K=13,4$ GPa et $\kappa_T=0,075$ GPa $^{-1}$ à $T=1500$ K et $P=0$)[226].

6.1.4 Structure locale

Pour suivre l'effet de la pression sur la structure du verre, nous avons calculé les fonctions de corrélation totales $g_T(r)$ pour différentes densités (voir la figure 6.3). L'augmentation de la pression n'entraîne à première vue pas de modifications structurales significatives pouvant être décelées par le biais de la fonction de corrélation

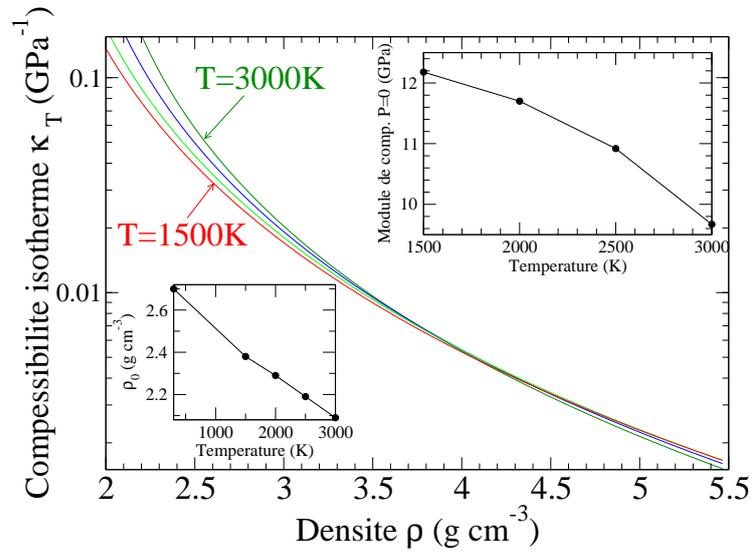


FIG. 6.2: Compressibilité isotherme κ_T en fonction de la densité dans le NS2 liquide pour différentes températures allant de 1500 à 3000K, séparées chacune de 500K. Les données sont calculées en utilisant un ajustement par rapport à l'équation d'état de Birch-Murnaghan. La figure insérée montre la densité à pression ambiante ρ_0 en fonction de la température.

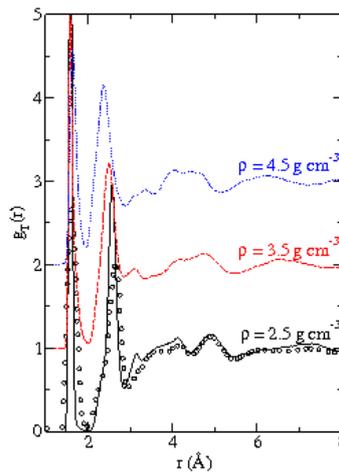


FIG. 6.3: Fonction de corrélation totale du silicate de sodium vitreux simulé à différentes densités et comparaison avec des données expérimentales provenant de diffraction neutron [138].

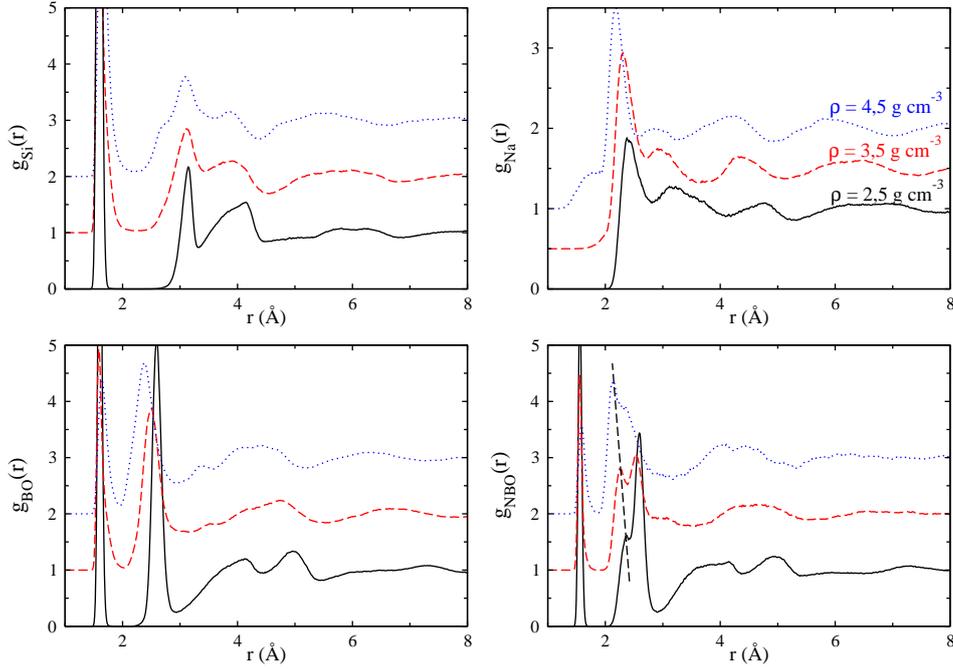


FIG. 6.4: Fonctions de corrélation radiales partielles $g_{\text{Si}}(r)$, $g_{\text{Na}}(r)$, $g_{\text{BO}}(r)$ et $g_{\text{NBO}}(r)$ à différentes densités $\rho = 2,5, 3,5$ et $4,5 \text{ g/cm}^3$.

totale. Si le premier pic correspondant aux corrélations Si-O ne montre aucune modification de sa position avec la pression, on note son élargissement, ce qui suggère une augmentation des coordinences des atomes (intégrale du premier pic).

Afin d'en apprendre plus sur la contribution de chaque espèce, les fonctions de corrélations $g_i(r)$ ont été calculées à partir des fonctions de corrélations de paire radiales $g_{ij}(r)$:

$$g_i(r) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n g_{ij}(r) \quad (6.2)$$

Ces fonctions sont représentées sur la figure 6.4 pour différentes densités. On remarque que, si la position du premier pic de g_{Si} (corrélations Si-O) ne montre pas de changement significatif, une augmentation de l'épaule à faible r du second pic (corrélations Si-Si) est observée à mesure que la densité augmente ; ceci suggère le fait que l'angle Si-O-Si diminue. En ce qui concerne les BOs et les NBOs, la position du premier pic (corrélations O-Si) reste la même, mais des modifications importantes ont lieu avec la densité dans le cas des corrélations avec les seconds voisins. Le second pic (corrélations O-O) est déplacé vers les faibles valeurs de r et

la distribution devient plus large. Dans la fonction de corrélation partielle g_{NBO} , on note la croissance d'un pic (à 2,4 Å pour $\rho = 3,5 \text{ g/cm}^3$) contribuant uniquement à la présence d'un épaulement du pic principal à 2,6 Å pour $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$. Ceci suggère également le fait que la densification affecte principalement les angles O-Si-O et Si-O-Si tout en laissant inchangée la distance Si-O entre plus proches voisins. Enfin, le premier pic de $g_{\text{Na}}(r)$, associé aux corrélations Na-O, montre un décalage vers les r plus faibles. Cette baisse de la distance Na-O avec la pression a aussi été observée par RMN [112] et montre, du fait des liaisons non directionnelles O-Na, que l'environnement de l'alcalin est très sensible aux changements de pression.

6.1.5 Transition tétraédrique - octaédrique

6.1.5.1 Coordinence des atomes

Intéressons-nous maintenant plus en détail à la topologie du réseau. Dans la silice pure, le réseau est complètement connecté et les coordinences (coordination number, CN) de Si et O sont respectivement 4 et 2, ce qui est en accord avec la stoechiométrie du verre ($\text{CN}_{\text{Si}}\text{N}_{\text{Si}} = \text{CN}_{\text{O}}\text{N}_{\text{O}}$).

Les distributions d'atomes Si de coordinence IV, V et VI (Si^{IV} , Si^{V} et Si^{VI}) peuvent être déterminées en comptant le nombre d'atomes d'oxygène voisins faisant partie de la première sphère de coordination de chaque atome Si. Ces populations sont montrées sur la figure 6.5a pour chaque coordinence. On observe que la fraction d'atomes Si^{IV} tétraédriques commence à diminuer à partir de $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ($P \simeq 1 \text{ GPa}$). A cette densité, la fraction d'atomes Si^{V} augmente et atteint un maximum autour de $\rho = 4,0 \text{ g/cm}^3$ ($P \simeq 28 \text{ GPa}$) avant de diminuer de façon continue à mesure que la densité augmente. La fraction d'atomes Si^{VI} octaédriques augmente à partir de $\rho = 3,1 \text{ g/cm}^3$ ($P = 5 \text{ GPa}$) et cette structure de base devient prédominante à haute densité. Ces tendances sont relativement classiques dans les silicates densifiés. Par exemple, dans le cas de la silice, les simulations de Tse [227] prédisent le passage de la coordinence de Si à 5 à 15GPa puis à 6 à 20GPa. Cette tendance a également été observée via simulation par Horbach [228]. L'apparition d'espèces Si^{V} et Si^{VI} dans le silicate de sodium densifié a également été observée expérimentalement par RMN [113, 111].

L'environnement des atomes d'oxygène a été analysé de la même façon, c'est-à-dire en énumérant le nombre d'atomes Si présents dans la première sphère de coordination de chaque oxygène. Ici, les atomes Na ne sont pas pris en compte, ceci afin de pouvoir distinguer les BOs des NBOs et ainsi d'avoir accès aux distributions de Q^n (voir ci-dessous). Ainsi, O^{I} fait référence aux atomes O qui ne sont entourés

que d'un unique voisin Si, c'est-à-dire les NBOs. La fraction de NBOs f_{NBO} est ainsi donnée par $f_{\text{NBO}} = N_{\text{NBO}}/N_{\text{O}} = 2x/(2-x)$. A $x = 0,3$, $f_{\text{NBO}} \approx 0,35$, ce qui est en accord avec les résultats de la simulation donnés en figure 6.5b. La fraction d'espèces O^{I} diminue pour les densités supérieures à $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$. A cette densité, la fraction d'espèces O^{II} commence à augmenter, atteint un maximum à $\rho = 3,8 \text{ g/cm}^3$ et décroît à plus haute densité. Ces résultats indiquent clairement une repolymérisation du réseau par le biais de la création de nouvelles connexions Si-BO-Si induites par la pression au détriment des liaisons Si-NBO. Ceci est en accord avec la baisse de la fraction de NBOs observée expérimentalement par RMN dans les silicates densifiés [112]. Ainsi, le modèle du modificateur de réseau Na simplement obtenu par stoechiométrie (un atome Na entraînant l'apparition d'un atome NBO) ne reste plus valide pour $\rho > 3 \text{ g/cm}^3$. Enfin, des espèces, O^{III} sont observées à haute densité et leur fraction augmente jusqu'à environ 50% à $\rho = 5,5 \text{ g/cm}^3$. Notons que de tels atomes d'oxygène de coordinence III (appelés tri-clusters) ont déjà été observés à la fois expérimentalement et via simulation, par exemple dans les verres de silicate d'aluminium [229].

A $\rho = 5,5 \text{ g/cm}^3$, la fraction de NBOs est très faible ($\simeq 3\%$) de sorte que le réseau formé par les atomes Si et O peut être considéré comme complètement connecté, comme dans la silice, ce qui nous autorise à vérifier l'accord entre la stoechiométrie du système ($\text{SiO}_{2,43}$) et les coordinences des atomes. En moyenne, on trouve $\text{CN}_{\text{Si}} = 5,90$ et $\text{CN}_{\text{O}} = 2,43$, la stoechiométrie du verre est donc satisfaite ($\text{CN}_{\text{Si}}N_{\text{Si}} \approx \text{CN}_{\text{O}}N_{\text{O}}$).

Ces résultats montrent que le réseau subit d'importants changements topologiques à mesure que la densité augmente. L'environnement initialement tétraédrique des atomes Si devient octaédrique à haute densité et un changement de coordinence (de 2 à 3) est également observé pour les atomes d'oxygène.

6.1.5.2 Populations Q^n

Les changements de la topologie du réseau peuvent également être caractérisés par l'analyse de la distribution des espèces Q^n . Rappelons qu'un atome Si d'une espèce Q^n est par définition lié à n atomes BOs (voir section 1.3.2). La définition des BOs et des NBOs à haute densité nécessite une analyse attentive puisque des atomes d'oxygène de coordinence III sont trouvés. Nous définirons ici les NBOs comme étant des atomes d'oxygène connectés à un atome Si seulement, les BOs étant alors définis comme les atomes d'oxygène qui ne sont pas des NBOs.

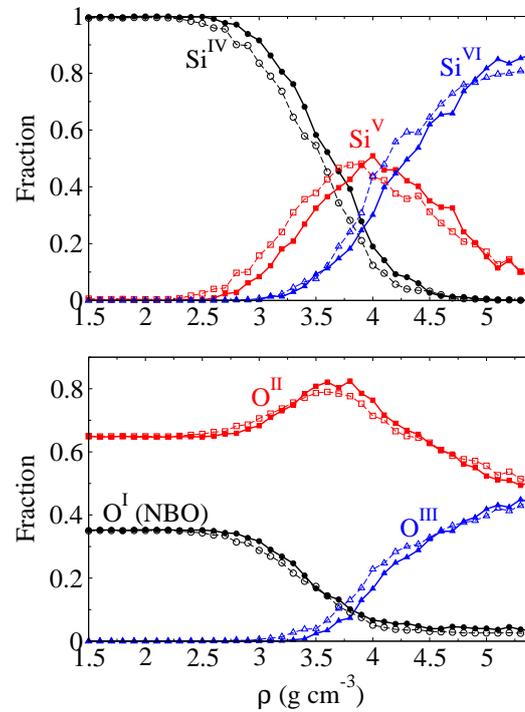


FIG. 6.5: Distribution des atomes Si de coordination IV, V et VI (a) et des atomes O de coordination I, II et III (b) en fonction de la densité dans le verre (symboles pleins) et à 2000K (symboles ouverts). On ne tient pas compte des atomes de sodium dans l'énumération des voisins, de sorte que la population O^I correspond aux NBOs.

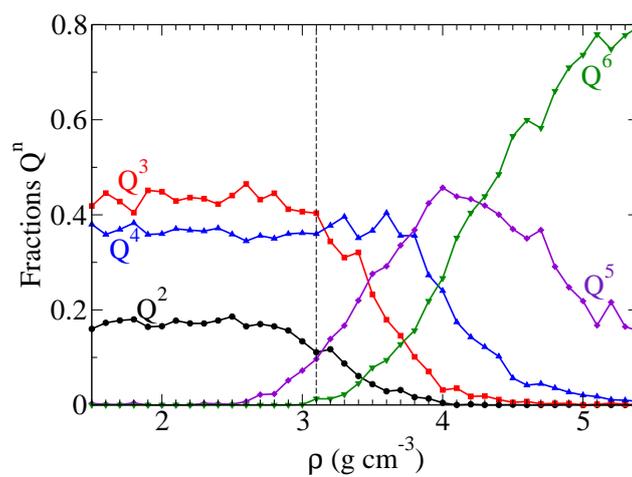


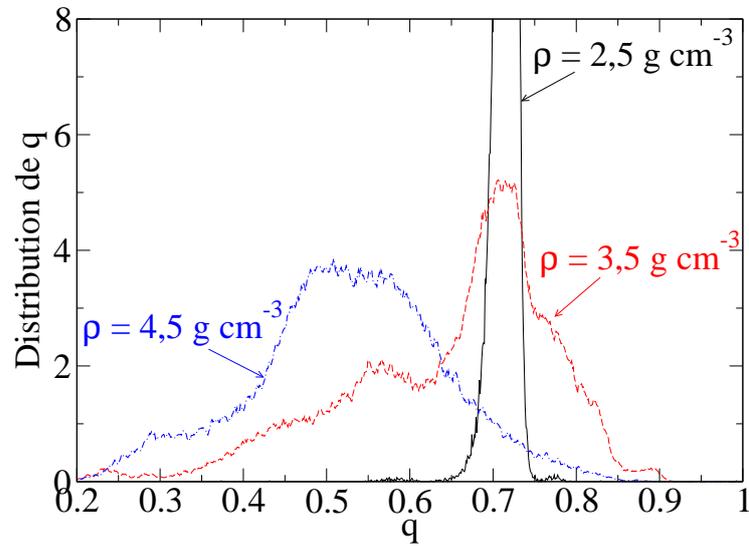
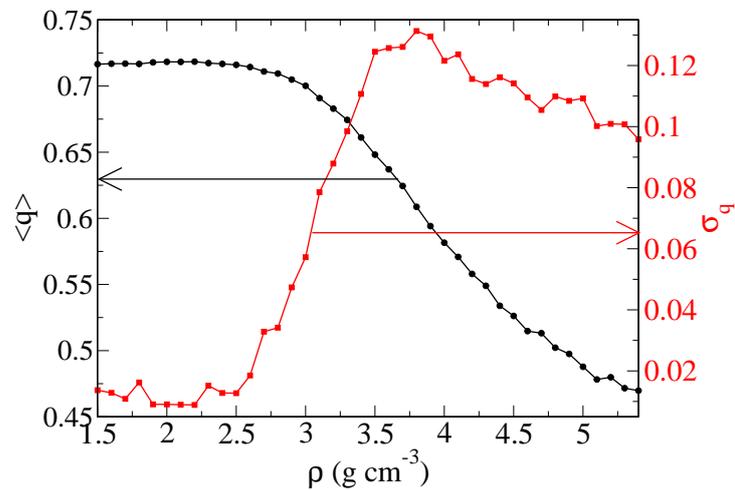
FIG. 6.6: Distribution des populations d'espèces Qⁿ en fonction de la densité.

TAB. 6.1: Proportion des populations d'espèces Q^n à densité ambiante.

Q^n	Travail doctoral	Cormack (DM) [122]	RMN[28]	Modèle aléatoire [26]
Q^1	1,288	1,857	0,000	2,985
Q^2	18,598	15,571	4,776	16,716
Q^3	44,067	49,000	68,358	41,493
Q^4	35,908	33,571	26,567	37,910

A pression ambiante, la distribution des espèces Q^n varie en fonction de la composition de sodium, comprise entre un réseau contenant uniquement des espèces Q^4 (le réseau de la silice) et un réseau d'espèces Q^0 , majoritaires dans le verre orthosilicate contenant 66% de sodium. A $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$, les populations Q^0 , Q^5 et Q^6 sont négligeables (moins de 0,1% dans chaque cas), les populations $Q^{1,2,3,4}$ obtenues dans la simulation étant données dans le tableau 6.1 et comparées avec les résultats d'une précédente simulation [122], avec des résultats expérimentaux de RMN [28] et avec les résultats [122] obtenus à partir d'un modèle de réseau aléatoire proposé par Lacy [26]. En premier lieu, nous notons que, bien qu'utilisant le même potentiel, nos résultats diffèrent légèrement avec ceux de Cormack [122]. Ceci peut s'expliquer par l'histoire thermique du verre, la procédure de refroidissement étant légèrement différente. Cependant, ces deux simulations sont en accord avec le modèle aléatoire. Les différences avec les données expérimentales sont importantes et ce décalage a également été observé dans des simulations à très grande échelle [230]. Elles ont été attribuées au fait que le taux de refroidissement élevé utilisé dans les simulations produit une structure caractérisée par une température fictive plus importante [231] de sorte que la statistique des espèces Q^n est essentiellement celle d'un liquide gelé, ces dernières présentant une grande variation avec la température.

A mesure que la densité change, nous observons que l'évolution des populations d'espèces Q^n est corrélée avec celle des coordinences des atomes O et Si (figure 6.5). Les populations d'espèces Q^n ne montrent pas de changements significatifs à faible densité. A $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$, la population Q^5 commence cependant à augmenter et atteint un maximum à $\rho = 4,0 \text{ g/cm}^3$. Comme cela pouvait être attendu, la population Q^5 et la proportion d'atomes Si^V montrent ainsi un comportement très similaire. La proportion d'espèces Q^6 ne commence à augmenter qu'à partir de $\rho = 3,1 \text{ g/cm}^3$, montrant ainsi une évolution semblable à celle des atomes Si^VI .

FIG. 6.7: Distributions du facteur q pour différentes densités.FIG. 6.8: Premier (axe de gauche) et second (axe de droite) moment des distributions du facteur q en fonction de la densité.

6.1.5.3 Paramètre d'ordre

Un moyen intéressant d'analyser la transition d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique dans les liquides et les verres est d'utiliser le paramètre d'ordre orientationnel q introduit par Chau et Hardwick [232] et adapté dans la référence [233]) pour permettre de quantifier dans quelle mesure un atome et ses 4 plus proches voisins adoptent un arrangement tétraédrique. Il est défini par :

$$\langle q \rangle = 1 - \left\langle \frac{3}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 (\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3}) \right\rangle \quad (6.3)$$

où θ_{ijk} est l'angle formé par l'atome Si central i et ses plus proches voisins oxygène j et k , les crochets représentant une moyenne sur les atomes Si et le temps (les valeurs de q obtenues pour chaque atome Si et chaque pas de temps donnant lieu à une distribution). Ce paramètre est normalisé de manière à ce que sa valeur moyenne varie entre 0 (réseau à liaisons aléatoires) et 1 (réseau parfaitement tétraédrique). Il a été utilisé pour l'analyse d'anomalies de diffusion en relation avec des transitions tétraédrique - octaédriques dans l'eau liquide [233], la silice [217] et l'oxyde de germanium [234].

La figure 6.7 montre la distribution des valeurs de q pour trois densités sélectionnées ($\rho = 2,5, 3,5$ et $4,5$ g/cm³). A pression ambiante, la distribution présente un pic abrupt près de $q = 0,7$ (voir la figure 6.8) ce qui correspond à un ordre quasiment tétraédrique semblable à celui qui est observé dans la silice à pression ambiante [217]. A $\rho = 3,5$ g/cm³, la distribution bimodale observée suggère la cohabitation de Si tétraédriques (pic à q élevé) et d'espèces présentant une coordinence supérieure (pic à q faible avec $q < 0,6$). A $\rho = 4,5$ g/cm³, la contribution tétraédrique disparaît. L'évolution du second moment de ces distributions en fonction de la densité est représentée sur la figure 6.8. Il représente le désordre orientationnel autour des atomes Si, σ_q allant de 0,02 à faible densité jusqu'à 0,1 pour $\rho = 4,5$ g/cm³.

Pour résumer, l'augmentation de la pression induit le passage d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique des atomes de silicium et, plus généralement, une augmentation de la coordinence des atomes et une repolymérisation du réseau. Ainsi, il est légitime de penser que ce système qui est flexible à pression ambiante, deviendra rigide à haute pression. Nous nous proposons maintenant d'appliquer la méthode d'analyse des contraintes par Dynamique Moléculaire afin de mieux comprendre l'effet de la pression sur les contraintes topologiques du réseau.

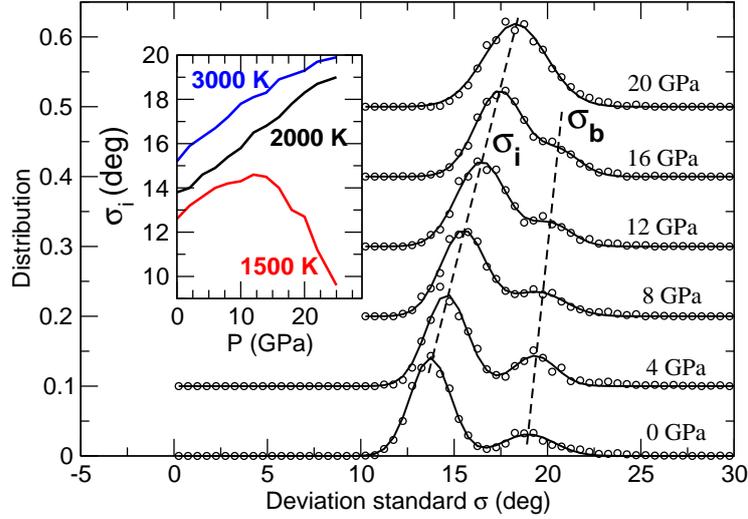


FIG. 6.9: Distribution des déviations standard angulaires des BOs dans le système NS2 liquide à 2000 K pour différentes pressions. Les lignes en pointillés sont indiquées pour suivre la positions σ_i et σ_b des maxima de la distribution avec la pression. La figure insérée montre l'évolution de σ_i avec la pression le long de plusieurs isothermes.

6.2 Rigidité sous pression : phase intermédiaire

6.2.1 Contraintes sous pression

Dans ce qui suit, nous allons nous concentrer sur la contrainte angulaire Bond-Bending (BB) des BOs car, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cette contrainte se révèle être la plus sensible aux changements des grandeurs thermodynamiques comme la température. Nous nous proposons d'appliquer la même méthode pour caractériser cette contrainte, à savoir calculer la déviation standard σ_θ de la distribution angulaire de chaque angle Si-BO-Si individuel afin de distinguer la population de contraintes intactes des contraintes thermiquement brisées. On rappelle que, dans le liquide à pression ambiante, les déviations standard angulaires des BOs montraient une distribution bimodale, le premier pic, à σ_θ petit, étant associé à la population de contraintes intactes et le second, à σ_θ grand, à la population de contraintes brisées par activation thermique (voir la section 5.2.2).

La figure 6.9 montre l'évolution de la distribution des déviations standard angulaires σ_θ des BOs dans le système NS2 liquide à 2000K en fonction de la pression ($0 < P < 20$ GPa). A pression ambiante, on retrouve bien sûr la distribution donnée sur la figure 5.3. Comme cela a été rappelé, les deux contributions à σ petit et grand (σ_i et σ_b) peuvent respectivement être associées de façon claire aux populations de

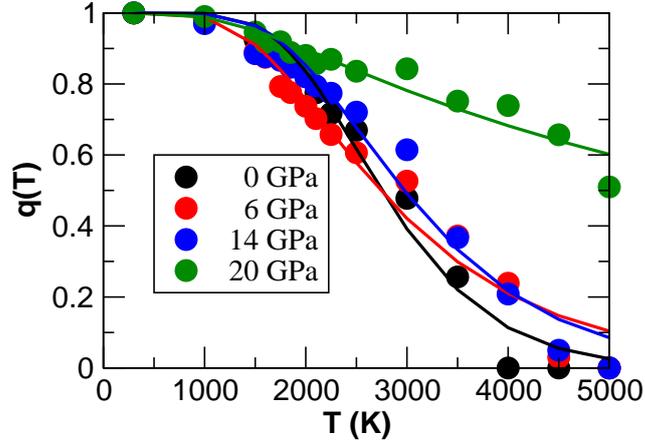


FIG. 6.10: Fonction de Mauro-Gupta $q(T)$ le long de différentes isobares dans les systèmes NS2 liquides simulés (symboles). Les courbes représentent un ajustement par méthode des moindres carrés par rapport à l'équation 5.2.

contraintes intactes et brisées. Il est ainsi possible de déterminer la fraction $q(T)$ des contraintes BB intactes des BOs (ici, $q(2000K, P = 0) = 0,77$). Comme le montre l'évolution de la distribution bimodale, à mesure que la pression augmente, deux phénomènes entrent en jeu (voir la figure 6.9). Premièrement, l'intensité du pic centré à $\sigma = \sigma_b$ décroît puis finit par disparaître dans la gamme de pression $16 < P < 20$ GPa. Ceci montre que les contraintes initialement brisées par activation thermique sont restaurées par la pression. La contribution à faible σ associée aux contraintes intactes montre une intensité quasiment constante mais montre un décalage continu de sa position σ_i vers les σ élevés avec la pression (voir l'insertion dans la figure 6.9), un comportement qui est caractéristique de sur-contrainte et induit de la frustration sur les excursions angulaires. Nous avons vu en effet que les déviations standard angulaires du système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ augmentaient de façon significative lorsque le réseau subit la transition de la phase flexible vers la phase rigide sur-contraint (voir la section 4.1.3). Cependant, la frustration induite par une augmentation de la pression est bien plus importante que celle qui peut être induite par un changement de composition [33].

Il est maintenant possible de déterminer la fraction de contraintes intactes $q(T, P)$ le long d'une isotherme ou d'un isobare. La figure 6.10 montre la fonction de Mauro-Gupta $q(T)$ calculée à différentes pressions fixées en se basant sur la contribution à faible σ de la distribution bimodale de la figure 6.9. A pression modérée, toutes ces fonctions montrent un comportement similaire, passant de 1 à 0 lorsque la température augmente. A très haute pression, $q(T)$ ne montre toutefois

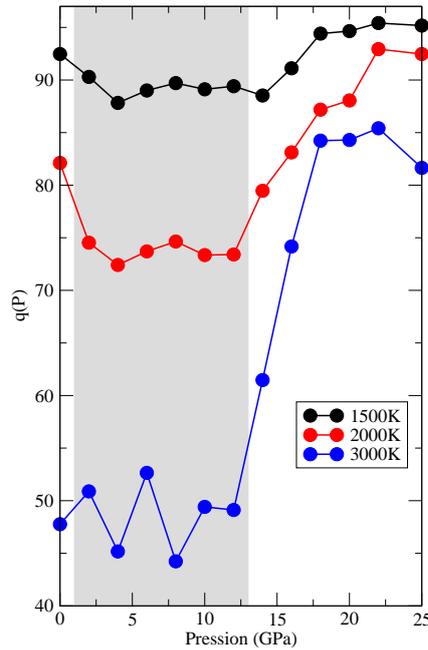


FIG. 6.11: Fraction des contraintes intactes $q(P)$ en fonction de la pression le long de différents isothermes.

qu'une faible décroissance et ne tombe pas à 0 dans la gamme de pression étudiée, même à très haute température (5000K). Un ajustement par moindres carrés par rapport à la loi proposée par Gupta et Mauro (équation 5.2) [205] permet de calculer l'énergie d'activation ΔF^* nécessaire pour briser une contrainte. Cette dernière est respectivement égale à 0,89, 0,56 et 0,76 eV à $P=0$, 6 et 14 GPa. L'énergie d'activation montre donc un minimum, ce qui suggère que les contraintes peuvent être brisées de façon plus aisée à l'intérieur d'une certaine gamme de pression.

6.2.2 Phase intermédiaire sous pression

Les résultats peuvent également être présentés en fonction de P le long d'isothermes (voir la figure 6.11) ou sur un plan (P,T) (voir la figure 6.12). Dans la figure 6.12, un minimum marqué de $q(P)$ peut être observé dans une fenêtre de pression approximativement localisée dans la gamme $1 < P < 13$ GPa à 2000 K. Notons que la largeur de cette fenêtre diminue lorsque la température décroît et se trouve centrée environ à 5 GPa à 1500 K, ce qui correspond à la pression à laquelle une anomalie thermodynamique a été trouvée dans la silice (coefficient de dilatation thermique négatif [87]).

Ce comportement anormal de $q(P)$ apparaît comme étant le résultat d'un com-

promis trouvé par le système entre l'augmentation de sa connectivité induite par l'augmentation de la coordinence des atomes (voir la section 6.1.5), faisant apparaître d'avantage de sur-contraintes, et l'assouplissement de la contrainte angulaire (Bond-Bending) des BOs, ce qui réduit la rigidité. A pression ambiante, rappelons que le verre et le liquide NS2 sont flexibles ($n_c=2,56$ à faible température, voir la section 2.1.4.6). Avec l'augmentation de la pression, la coordinence des atomes Si et O \bar{r}_{Si} et \bar{r}_O augmentent (voir la section 6.1.5, induisant une augmentation du nombre de contraintes par atome de $\Delta n_c=0,50$ lorsque P passe de 0 à 10 GPa (et \bar{r}_{Si} de 4,0 à 4,2). Au niveau du réseau, l'augmentation globale de n_c découlant de l'augmentation de \bar{r}_{Si} peut être contrebalancée pendant un certain intervalle de pression par la brisure de certaines contraintes BB des atomes BO, ce qui correspond à la baisse observée de $q(P)$ à faible pression (voir les figures 6.11 et 6.12). Cependant, ce processus adaptatif ne tient que jusqu'à un certain point alors que l'augmentation de la pression se poursuit (ainsi que l'augmentation de \bar{r}_{Si} et \bar{r}_O). Au delà ($\simeq 12$ GPa à 2000 K), le fait de briser les contraintes BB ne suffit plus pour réduire la sur-contrainte induite par la pression. A ce stade, le processus adaptatif s'arrête, le mouvement angulaire des BOs se rigidifie, ce qui se traduit par une augmentation de $q(P)$ (environ pour $P > 12$ GPa). Nous voyons donc que le comportement obtenu partage de grandes similitudes avec les arguments théoriques proposés pour expliquer la phase intermédiaire de Boolchand. Dans cette dernière, rappelons qu'il est suggéré que la rigidité grandissante induite par la composition est réduite par l'auto-organisation, des processus adaptatifs maintenant $n_c \simeq 3$ à l'intérieur d'un intervalle de composition [33].

6.3 Signature dynamique

Nous avons vu dans la section 4.2.5 que la phase intermédiaire observée dans le système As_xSe_{1-x} , la rigidité étant dans ce cas contrôlée par la composition x , pouvait être corrélée à une anomalie de diffusion (cette dernière montrant un maximum à 800K, voir la figure 4.16) ainsi qu'à une anomalie de l'énergie d'activation (E_A montrant quant à elle un minimum, voir la figure 4.15). Nous cherchons maintenant à déterminer si de telles anomalies peuvent également être observées au sein de la phase intermédiaire qui vient d'être mise en évidence, la rigidité étant cette fois-ci contrôlée par la pression.

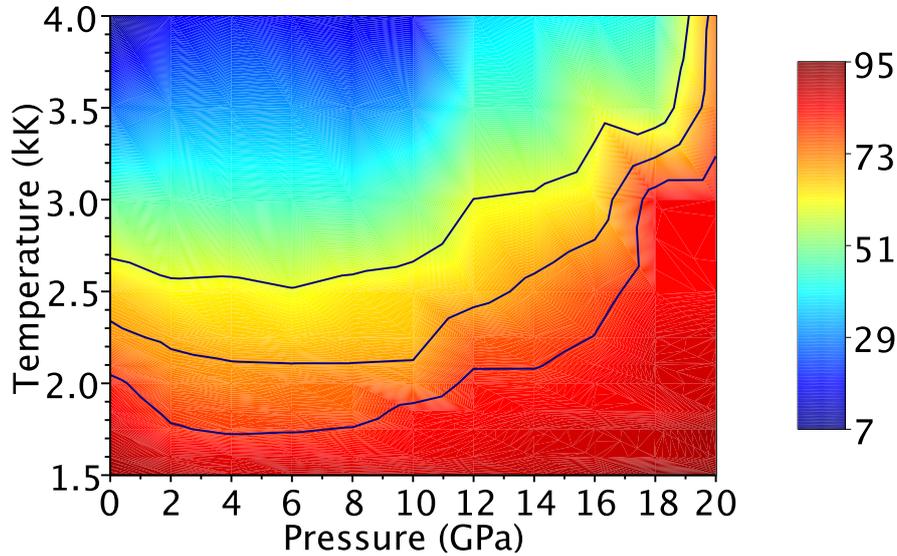


FIG. 6.12: Contour-plot de la fraction (en %) de contraintes intactes $q(T, P)$ dans le plan (T, P) . Les courbes correspondent à des lignes de niveaux (valeur constante) de $q(T, P)$.

6.3.1 Méthode

6.3.1.1 Diffusion

Comme nous l'avons vu dans la section 3.3.1.4, la diffusion est l'une des premières quantités accessibles par Dynamique Moléculaire. Les phénomènes de transport pouvant avoir une importance cruciale dans les systèmes géologiques, les simulations cherchant à déterminer ces quantités dans les silicates sont nombreuses (citons par exemple les travaux de Rustad et al. [235, 236, 237, 238] dédiés à l'étude de silicates sous pression). Le comportement de la diffusion a également été corrélé avec des propriétés structurales et thermodynamiques [239, 240, 241, 242].

Rappelons que la démarche utilisée pour calculer le coefficient de diffusion du silicate de sodium a été présentée dans la section 3.3.1.4 et que nous observons un très bon accord avec les données expérimentales à pression ambiante (voir la figure 3.5). Il est également important de rappeler que le calcul du coefficient de diffusion nécessite une simulation qui soit suffisamment longue pour que le régime diffusif soit atteint. Ainsi, précisons que la durée de simulation utilisée (4 ns) nous permet d'atteindre ce régime, même dans le cas des liquides denses sous pression. Par exemple, le liquide NS2 à $T \simeq 2000$ K et $P = 22$ GPa montre un début de régime

diffusif ($\langle r^2(t) \rangle$) étant caractérisé par une pente égale à 1 dans un graphique log-log) après $t \simeq 25$ ps.

6.3.1.2 Viscosité

A l'instar de la diffusion, la viscosité est une grandeur clé influençant le comportement général des liquides magmatiques et a ainsi suscité de nombreuses recherches en science de la Terre, aussi bien théoriques qu'expérimentales [243, 244]. La dépendance en composition et en température de cette quantité a été largement étudiée et, comme nous l'avons vu dans la section 1.1.3.3, de nombreux systèmes montrent un comportement de type Arrhenius avec la température de la forme $\eta = \eta_0 \exp[E_A^\eta/k_B T]$ où E_A^η est l'énergie d'activation du flot visqueux.

Du fait des très hautes pressions auxquelles les liquides magmatiques peuvent être soumis, l'influence de cette grandeur sur la viscosité a également été très étudiée [245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260]. A une température donnée, l'évolution de la viscosité avec la pression est complexe et dépend de la composition du silicate, en particulier de son degré de polymérisation. Dans le cas des liquides hautement dépolymérisés (comme l'albite et la dacite), la viscosité décroît de façon continue avec la pression, bien que son comportement au dessus de la pression maximale accessible expérimentalement ($\simeq 7$ GPa dans le cas de l'étude sur l'albite et la dacite) ne puisse pas être clairement identifié. Cependant, on observe que la décroissance de la viscosité avec la pression devient plus graduelle lorsque la température augmente et peut montrer un plateau à haute pression (comme la jadéite). Lorsque le liquide est moins polymérisé (comme le système albite-diopside), la viscosité montre un plateau ou un minimum faiblement prononcé avec la pression. Dans le cas des liquides dépolymérisés (comme la diopside et la péridotite), un comportement différent est observé. La viscosité commence par augmenter avec la pression, montre un maximum et finit par diminuer à haute pression. De façon plus générale, l'évolution de la viscosité en fonction de la pression apparaît comme étant anti-corrélée avec celui des coefficient de diffusion de l'oxygène et du silicium [261, 255, 262]. Tout ceci a été interprété comme la signature d'un réarrangement structural sous pression.

La Dynamique Moléculaire peut permettre d'étudier la viscosité d'une large gamme de systèmes dans des conditions parfois inaccessibles expérimentalement. Il y a plusieurs manières de la calculer (voir la référence [263] pour une présentation et une discussion détaillées). A l'équilibre, le calcul de la viscosité à partir de simulations peut être réalisé en utilisant le formalisme de Green-Kubo basé sur le calcul

de la fonction d'auto-corrélation $F(t)$ du tenseur des contraintes [264] donnée par :

$$F(t) = \langle P_{\alpha\beta}(t)P_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (6.4)$$

où les crochets représentent une moyenne sur l'ensemble du système et où $P_{\alpha\beta}(t)$ correspond au terme non diagonal $\alpha\beta$ ($\alpha, \beta = (x, y, z)$) du tenseur des contraintes :

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \quad \alpha \neq \beta, \quad (6.5)$$

m_i étant la masse de l'atome i , F_{ij}^α la composante α de la force exercée entre les atomes i et j et r_{ij}^β et v_i^β étant respectivement les composantes β de la distance entre les atomes i et j et de la vitesse de l'atome i . Soulignons le fait que la trace de $P_{\alpha\beta}(t)$ est égale à $3P(t)$.

Des formes alternatives existent pour $P_{\alpha\beta}$ [263] mais ces dernières entraînent des effets indésirables dans le cas où des conditions aux limites périodiques sont utilisées [265]. Une autre possibilité est de calculer la viscosité dans le cadre de la Dynamique Moléculaire Hors-Equilibre [266]. Dans ce cas, le ratio de la contrainte de cisaillement et de la vitesse de déformation est calculé et extrapolé à la limite d'une force nulle [267, 268, 269].

Revenons au formalisme de Green-Kubo, communément utilisé et adopté pour notre étude. Dans ce cadre, la viscosité est calculée comme étant l'intégrale sur le temps de la fonction d'auto-corrélation $F(t)$ du tenseur des contraintes :

$$\eta = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty F(t) dt. \quad (6.6)$$

Les viscosités de quelques silicates liquides ont été évaluées par Dynamique Moléculaire dans ce formalisme. Ogawa et al. furent les premiers à calculer la viscosité d'un silicate liquide en 1990 [270] mais leurs résultats sont incertains du fait d'une statistique pauvre. En ce qui concerne la silice, Horbach et Kob [271] ont déterminé le comportement en température et Barrat et al. [272] la dépendance en pression à haute température, mais sans souligner explicitement que leurs résultats montraient un minimum de viscosité à 20 GPa. Plus récemment, Lacks et al. [273], en étudiant la viscosité du système MgO-SiO₂, ont mis en évidence l'existence d'un minimum de viscosité situé autour de 20 GPa dans la silice pure, ce minimum disparaissant progressivement avec l'ajout d'oxyde de magnésium MgO. Depuis, ces résultats ont été confirmés par les simulations de Adjaoud et al. [274, 275] sur le système Mg₂SiO₄, ceux de Spera et al. [276] mais aussi des simulations *ab initio* de Karki et Stixrude

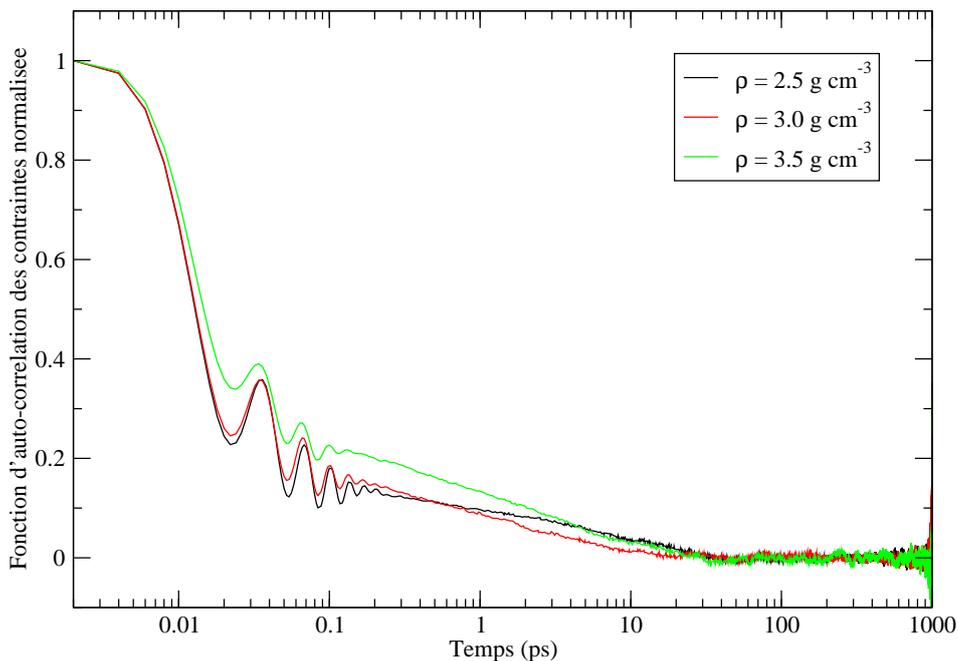


FIG. 6.13: Fonction d'auto-corrélation du tenseur des contraintes $F(t)$ d'un liquide NS2 à 2000K en fonction du temps pour différentes densités $\rho=2,5$, $3,0$ et $3,5$ g/cm^3 .

[277, 278] sur la silice liquide. Mentionnons enfin les récentes études de Karki et al. [279] et Ghosh et Karki [280] respectivement sur l'anorthite et Mg_2SiO_4 .

La figure 6.13 montre la fonction d'autocorrélation du tenseur des contraintes du liquide NS2 à 2000K à différentes densités, calculée selon les équations 6.4 et 6.5. Comme attendu, cette fonction tend vers zéro aux temps longs. Les oscillations typiques qui sont observées aux temps $t \simeq 0,1$ ps correspondent aux fréquences $f \simeq 10$ THz contribuant à la bande principale de la densité d'état vibrationnelle du système [281]. Cette bande est attribuée aux mouvements d'étirement des liaisons Si-O et Na-O. Notons que ces oscillations sont réduites à mesure que la pression augmente. En suivant l'équation 6.6, l'intégration de la fonction d'auto-corrélation du tenseur des contraintes permet d'obtenir la viscosité, représentée sur la figure 6.14 en fonction de l'inverse de la température. Cette dernière montre un comportement de type Arrhenius sur une large gamme de température ($2 < 10^4/T < 6$). L'énergie d'activation correspondante est égale à $\simeq 1,33$ eV, présentant ainsi un accord raisonnable avec la valeur de Bockris ($\simeq 1,65$ eV [210]) mesurée dans la gamme de température (1723-1373 K ou $5,8 < 10^4/T < 7,3$). De plus, dans la gamme de température dans laquelle les valeurs calculées et expérimentales peuvent être comparées (à savoir $5,8 < 10^4/T < 6,7$), les valeurs calculées apparaissant comme étant inférieures d'un

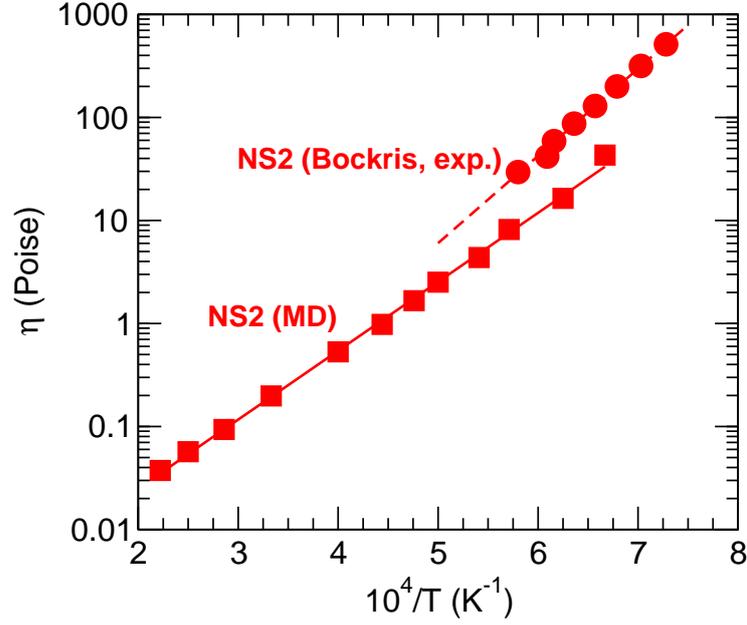


FIG. 6.14: Viscosité simulée du liquide NS2 à pression ambiante (carrés) comparée aux valeurs expérimentales (cercles) de Bockris et al. [210].

facteur $\simeq 2$ par rapport aux données expérimentales de Bockris et al. [210]. Cette déviation peut paraître étonnante étant donné le bon accord observé dans le cas de la diffusion (voir la figure 3.5) et si l'on tient compte du fait que η et D sont généralement reliés par la relation d'Eyring :

$$\eta = \frac{k_B T}{\lambda D} \quad (6.7)$$

où T est la température et λ une distance de saut typique du flot visqueux.

Ceci étant, un accord entre les viscosités expérimentales et calculées pour les silicates liquides est en fait généralement difficile, la viscosité semblant être encore plus sensible aux détails du potentiel utilisé que la diffusion (voir une discussion à ce sujet dans la référence [282]). De plus, les comparaisons directes entre les valeurs expérimentales et simulées de la viscosité se font rares dans la littérature [273, 274, 278, 276] et sont généralement faites à très haute température ($> 2500K$) où la viscosité est très basse et la valeur expérimentale relativement mal connue ou obtenue par des extrapolations à haute température mal contrôlées.

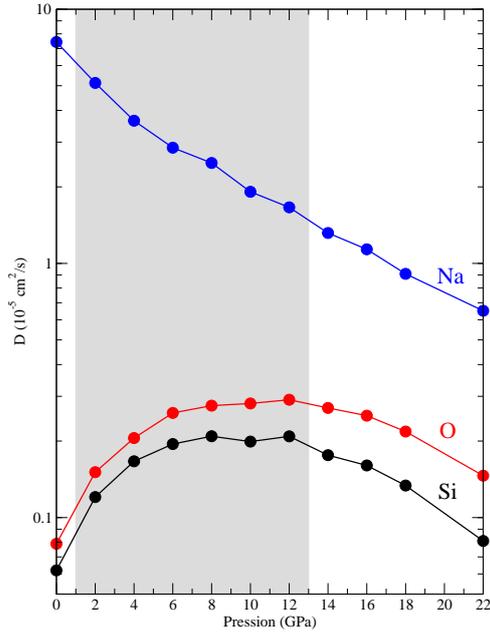


FIG. 6.15: Coefficients de diffusion des atomes Si (noir), O (rouge) et Na (bleu) du liquide NS2 à 2000K en fonction de la pression. La zone grisée correspond aux limites de la phase intermédiaire obtenue à partir de la fonction $q(P)$.

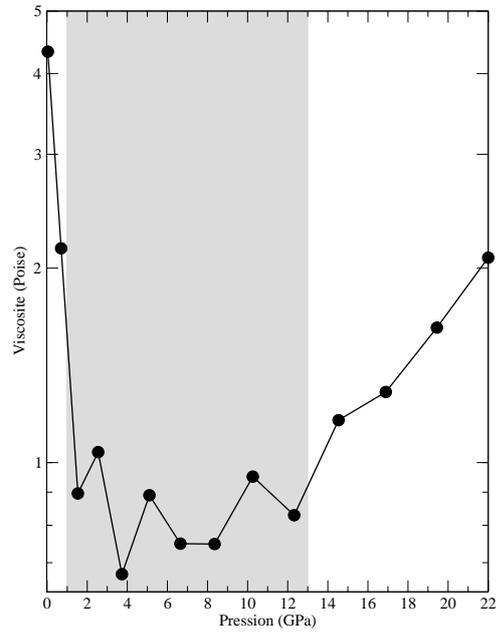


FIG. 6.16: Viscosité du liquide NS2 à 2000K en fonction de la pression. La zone grisée correspond aux limites de la phase intermédiaire obtenue à partir de la fonction $q(P)$.

6.3.2 Anomalies

Suivons maintenant le comportement de la viscosité et de la diffusion avec la pression. La figure 6.15 montre les constantes de diffusion des atomes Si, O et Na en fonction de la pression. On remarque que les atomes Na sont les plus mobiles et que leur constante de diffusion décroît continuellement avec la pression. En revanche, le comportement des atomes formateurs de réseau (Si, O) est différent puisque ces derniers montrent un maximum de diffusion en fonction de la pression situé autour de 10 GPa. On notera qu'un tel maximum de diffusion des atomes formateurs de réseau est également observé dans la silice [217], dans certains sodo-aluminosilicates [261] ainsi que dans l'eau [233].

Comme le montre la figure 6.16, la viscosité présente quant à elle un minimum en fonction de P à l'intérieur d'une fenêtre $1 < P < 13$ GPa et ne correspond donc pas au maximum de diffusion observé à 10 GPa, ce qui suggère le fait que la relation d'Eyring (équation 6.7) n'est plus valable à mesure que la pression augmente.

Comme nous l'avons brièvement mentionné ci-dessus, la dépendance en pression de la viscosité a été étudiée expérimentalement pour un certain nombre de silicates [245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 256, 257, 258, 259]. L'analyse de ces données le long de la séquence de composition albite \rightarrow jadéite \rightarrow rhyolite \rightarrow andésite \rightarrow basalte \rightarrow albite_x-diopside_{1-x} \rightarrow jadéite_x-diopside_{1-x} \rightarrow diopside \rightarrow péridotite, séquence couvrant une large gamme de taux de dépolymérisation NBO/T (ratio entre le nombre de NBOs formés par les modificateurs de réseau et le nombre de Si tétraédriques, allant de 0 à 2,8), mène à une image contrastée. A faible pression (0-2 GPa), la pente de la viscosité avec la pression $(d\eta/dP)_T$ est négative pour les compositions NBO/T $\leq 1,2$ mais devient positive pour les plus grandes valeurs de NBO/T. Bien que le taux de dépolymérisation NBO/T soit un bon indicateur de la topologie du réseau, son utilisation pour prédire le comportement en pression de la viscosité requiert un certain soin (voir par exemple la référence [283]). Par exemple, l'albite et la jadéite sont toutes les deux considérées comme pleinement polymérisées (NBO/T=0) mais le comportement en pression de leur viscosité est différent (avec un faible minimum autour de 2-3 GPa pour la jadéite et une décroissance continue jusqu'à 7 GPa pour l'albite [252, 254]). La dépendance en pression de la viscosité dépend donc fortement du système considéré et le minimum observé dans NS2 est loin d'être un résultat général dans la famille des silicates.

Depuis la première mention d'un comportement anormal de la viscosité avec la pression, $(d\eta/dP)_T < 0$ par Kushiro et al. [246], différents auteurs ont tenté d'expliquer l'origine de ce phénomène. En utilisant la théorie d'Adam-Gibbs et une dépendance en pression du degré de polymérisation, [284] Bottinga et Richet ont montré que la baisse du volume spécifique avec le taux d'alcalin menait à une sensibilité accrue de la viscosité en fonction de la pression. Gupta [285] a proposé qu'un système montrant un coefficient d'expansion thermique dans le verre supérieur à celui du liquide pouvait présenter ce type d'anomalies. Cependant, ceci ne semble pas être vérifié expérimentalement [286]. Une relation avec des changements structuraux sous pression a également été proposée, en particulier un changement de coordination pour Si et Al ou un affaiblissement des liaisons Si-O et Al-O du fait de la distorsion de la structure du liquide induite par la pression [287, 288]. Cependant, une étude [110] sur GeO₂ liquide pour lequel on observe à la fois un changement de coordination [167] et une anomalie de viscosité sous pression n'a pas établi une telle corrélation. On notera que ce n'est pas le cas dans NS2 non plus puisque la population d'atomes Si^V atteint son maximum à une valeur de pression bien plus élevée (P=28 GPa, voir la section 6.1.5). Cela n'enlève cependant pas la possibilité d'une origine structurale de cette anomalie. Par exemple, Suzuki et al. [252] ont mis

en évidence une corrélation entre la décroissance graduelle de la viscosité de l'albite jusqu'à des pression de l'ordre de 7 GPa et l'augmentation de la concentration des atomes d'aluminium de coordinence V.

6.3.3 Lien avec rigidité

Revenons maintenant à la phase intermédiaire mise en évidence dans la section 6.2.2 ($1 < P < 13$ GPa) par un minimum de $q(P)$, la fraction des contraintes BB intactes des BOs (voir la figure 6.11).

Le minimum de viscosité et, dans une moindre mesure, le maximum de diffusion, apparaissent comme étant fortement corrélés avec la position de la phase intermédiaire (voir les figures 6.15 et 6.16). Par ailleurs, en calculant la diffusion (par exemple celle des atomes d'oxygène) et la viscosité pour différentes températures pour chaque densité, il est possible de calculer leurs énergies d'activations respectives E_A^D et E_A^η en fonction de la pression. Comme le montre la figure 6.17, ces dernières présentent également un minimum dans la même gamme de pression, passant de 1,6-1,4 eV à 1,1 eV. Cette fenêtre de pression semble donc associée à certaines anomalies dans le liquide, ce qui renforce l'analogie avec la phase intermédiaire en composition telle qu'elle est observée par Boolchand. En effet, un minimum d'énergie d'activation pour la viscosité a déjà été observé dans la même gamme de composition que celle où est observée la fenêtre de réversibilité [148, 289]. La phase intermédiaire sous pression mise en évidence pour ce système NS2 semble donc être un analogue à la phase intermédiaire en composition étudiée pour le système As-Se dans la section 4.2.5 (maximum de diffusion et minimum d'énergie d'activation).

Peut-on expliquer au moins qualitativement pourquoi de telles anomalies des propriétés de transport sont observées dans une phase intermédiaire? Il a été observé [290] que la tendance à vitrifier est accrue chez les systèmes qui sont capables d'augmenter leur viscosité aux températures faibles. Pour cette raison, les verres se forment plus facilement aux eutectiques puisque des dépressions de points de solidification amènent le système à des températures plus basses et des viscosités plus grandes. La localisation de telles dépressions est en assez bon accord avec les minima observés dans les taux de refroidissement nécessaires pour éviter une cristallisation dans les liquides NS [291]. En suivant cette observation, on doit s'attendre à ce que, le long d'un isotherme, la vitrification soit optimale pour les systèmes ayant une viscosité plus basse. Cette propriété permet en effet au système NS, dans la gamme de composition $1 < P < 13$ GPa, d'atteindre des températures plus basses à $\eta = 10^{13}$ Poise, c'est-à-dire la viscosité de l'état vitreux. N'ayant pas calculé l'évo-

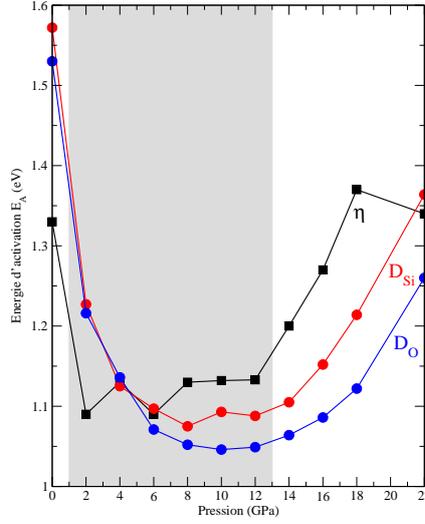


FIG. 6.17: Énergie d'activation associée à la viscosité (E_A^η , carrés noirs), à la diffusion des atomes Si ($E_A^{D_{Si}}$, cercles rouges) et des atomes O ($E_A^{D_O}$, cercles bleus) en fonction de la pression pour un liquide NS2. La zone grise correspond à la position de la phase intermédiaire.

lution de la température de transition vitreuse T_g avec la pression, nous ne pouvons pas réétalonner le comportement de $\eta(1/T)$ en $\eta(T_g/T)$ à pression fixée de façon à pouvoir estimer la fragilité du liquide $m(P)$. Cependant, d'après la formule [218] : $m(P) = E_A^\eta(P) / (k_B T_g(P))$, et en supposant que T_g ne dépend pas trop de la pression, on peut s'attendre à ce que la fenêtre en pression corresponde à un minimum de fragilité. Cette conclusion est similaire à celle obtenue en considérant un modèle de type Kirkwood-Keating simplifié de transition vitreuse [218], montrant que les liquides surfondus de la phase intermédiaire sont forts (dans le cadre de la classification fort/faible des verres), et que l'énergie d'activation de leur viscosité ou de leur temps de relaxation sont minimum lorsque $n_c \simeq 3$.

6.4 Signature structurale

Nous avons vu dans la section 6.1.4 que l'ordre local d'un verre ne montrait pas de changement abrupt ni d'anomalie au voisinage de la phase intermédiaire ce qui pourrait laisser penser que cette dernière n'a pas de signature structurale. Cependant, nous avons vu que dans le système As-Se (voir la section 4.2.3) des anomalies étaient obtenues dans le FSDP du facteur de structure. Voyons si tel est également le cas pour le système NS2.

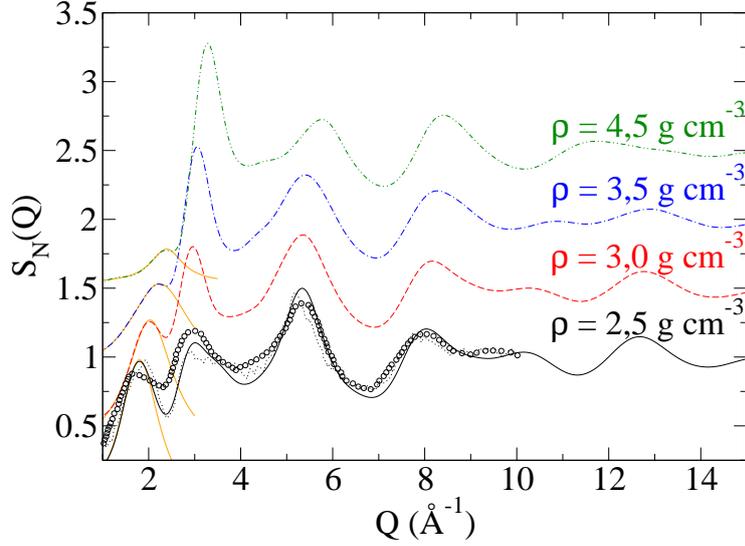


FIG. 6.18: Facteur de structure du verre NS2 pour différentes densités. Les résultats expérimentaux de Wright et al. [138] (cercles ouverts) et de la simulation de Horbach et al. [119] (ligne en pointillés) sont ajoutés pour comparaison. Des exemples d'ajustement par rapport à une Lorentzienne du FSDP sont affichés en orange.

6.4.1 Ordre à moyenne portée

A l'instar de ce que nous avons vu pour le système As-Se, les facteurs de structure partiels et total ont été calculés et ce, pour chaque pression étudiée. Le facteur de structure total $S_N(Q)$ du verre NS2 est représenté sur la figure 6.18 pour différentes densités et il est comparé à la fois avec les résultats expérimentaux obtenus par diffraction de neutrons de Wright et al. [138] et avec avec la simulation de Horbach et al. [119] utilisant un potentiel alternatif (BKS). Nous notons que l'accord entre la simulation et l'expérience est bon, le cas du FSDP étant discuté en détail ci-dessous. La position du pic principal est bien reproduite ($3,0 \text{ \AA}^{-1}$ expérimentalement, comparé à $3,0 \text{ \AA}^{-1}$ dans notre simulation et $2,9 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas du potentiel BKS). La position du troisième pic est également très bien reproduite ($5,4 \text{ \AA}^{-1}$ expérimentalement, comparé à $5,3 \text{ \AA}^{-1}$ dans la présente simulation et $5,2 \text{ \AA}^{-1}$ par le potentiel BKS).

Comme observé sur la figure 6.18, la densité influence principalement la partie à faible Q du facteur de structure, ce qui suggère que la pression affecte en premier lieu l'ordre à moyenne portée. En effet, la forme de la partie à Q élevé (à $Q > \text{\AA}^{-1}$) est pratiquement inchangée pour $\rho \leq 3,5 \text{ g/cm}^3$. Tous les pics sont décalés vers les vecteurs d'ondes élevés (vers les r faibles) à mesure que la densité augmente ce qui

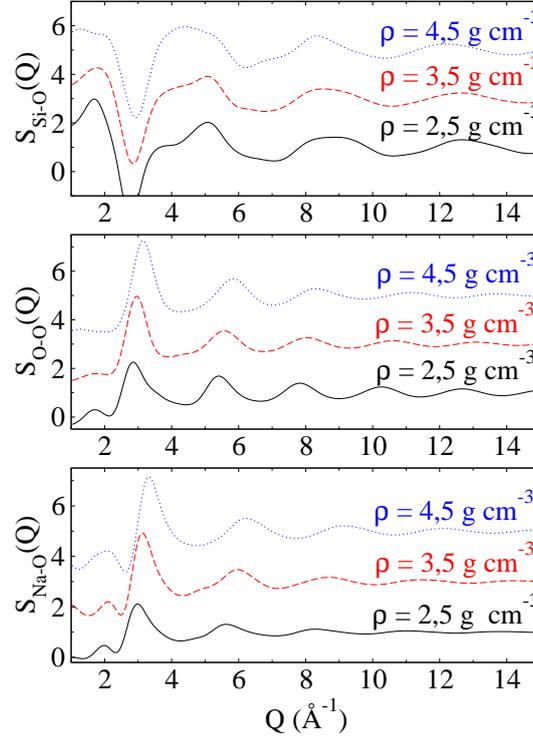


FIG. 6.19: facteurs de structure partiels Si-O, O-O et Na-O du verre NS2 pour différentes densités.

est lié avec la compactification du réseau. Les seconds moments des différents pics ne montrent quant à eux pas le même comportement avec la pression. En effet, le FSDP à petit Q devient plus large et moins intense avec la densité (voir ci-dessous), le pic principal, situé autour de 3 \AA^{-1} , devient plus étroit à mesure que la densité augmente, tandis que le troisième, situé autour de 5 \AA^{-1} , devient plus large. Ces tendances peuvent être analysées de façon plus fine en considérant les facteurs de structure partiels (voir ci-dessous). La forme des autres pics semble quant à elle relativement inchangée avec la densité.

La figure 6.19 montre la décomposition du facteur de structure total en contributions de différents facteurs de structure partiels $S_{\text{Si-O}}(Q)$, $S_{\text{O-O}}(Q)$ et $S_{\text{Na-O}}(Q)$ pour différentes densités. Les partiels $S_{\text{Si-Si}}(Q)$, $S_{\text{Na-Na}}(Q)$ et $S_{\text{Si-Na}}(Q)$ décroissent les plus rapidement et n'ont donc pas été représentés. A pression ambiante, la forme de ces facteurs de structure partiels et la position des pics est en excellent accord avec les résultats issus d'une précédente simulation [165]. Le facteur de structure partiel $S_{\text{Si-O}}(Q)$ montre les variations avec Q les plus significatives, à la fois à petit vecteur d'onde, dans le domaine de l'ordre à moyenne portée, et grand Q , ce qui

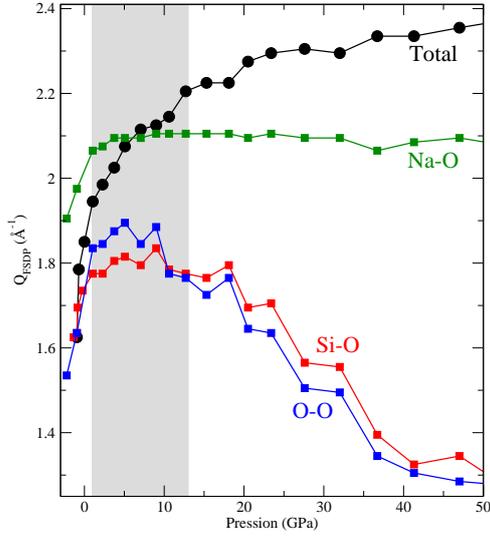


FIG. 6.20: Positions Q_{FSDP} des FSDP du facteur de structure total (cercles noirs) et des facteurs de structures partiels (carrés de couleurs) des paires Si-O, O-O et Na-O dans le verre NS2. La zone grisée correspond à la position de la zone intermédiaire définie à partir de la fonction $q(P)$.

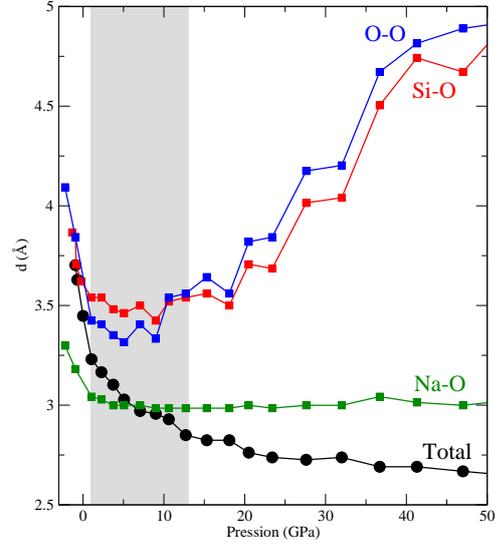


FIG. 6.21: Distances caractéristiques de répétition $d = 2\pi/Q_{\text{FSDP}}$ associées aux FSDP du facteur de structure total (cercles noirs) et des facteurs de structures partiels (carrés de couleurs) des paires Si-O, O-O et Na-O dans le verre NS2. La zone grisée correspond à la position de la zone intermédiaire définie à partir de la fonction $q(P)$.

traduit l'importance des changements de l'ordre local Si-O. Comme cela a déjà été observé pour le facteur de structure total, la majorité des pics sont décalés vers les grands Q (r faible) lorsque la densité augmente.

La décomposition du facteur de structure total permet de comprendre le comportement du pic principal ($\simeq 3 \text{ \AA}^{-1}$) et du troisième pic ($\simeq 5 \text{ \AA}^{-1}$) avec la densité. En effet, le pic à 3 \AA^{-1} des partiels O-O et Na-O devient plus étroit avec la densité, un effet lié à un changement de l'ordre à moyenne portée induit par la pression. Ces pics contribuent le plus au second pic du facteur de structure total. Par ailleurs, la principale contribution du pic à 5 \AA^{-1} du facteur de structure total provient du partiel Si-O, dont le deuxième pic devient plus large avec la pression. Ce désordre apparent peut être attribué à la coexistence des atomes de silicium tétraédriques et octaédriques lors que la densité augmente.

6.4.2 Anomalies du comportement du FSDP

En suivant la même méthodologie que pour le système As-Se (voir la section 4.2.4) le FSDP des facteurs de structure total et partiels ont été ajustés avec une fonction Lorentzienne (des exemples d'ajustements peuvent être observés sur la figure 6.18). Ces ajustements permettent de déterminer précisément l'intensité I_{FSDP} , la position Q_{FSDP} et la largeur à mi-hauteur (full-width at half maximum, FWHM) $\text{FWHM}_{\text{FSDP}}$ des FSDP en fonction de la pression.

La figure 6.22 montre la position des FSDP des facteurs de structure total et partiels en fonction de la pression. La position du FSDP du facteur de structure total à pression ambiante ($1,85 \text{ \AA}^{-1}$) se trouve être en très bon accord avec la valeur expérimentale ($1,83 \text{ \AA}^{-1}$) [292] et avec la valeur fournie par la simulation de Corrales et al. ($1,85 \text{ \AA}^{-1}$) [108]. On observe globalement une augmentation de la position du FSDP avec la pression (son intensité, non montrée ici, montrant quant à elle une décroissance). Cette tendance est en accord avec des résultats de diffraction aux rayons X de Benmore dans la silice densifiée [293].

Bien que tous les facteurs de structure partiels montrent un FSDP (voir la figure 6.19), ils ne contribuent pas au même niveau au FSDP du facteur de structure total. L'analyse de l'intensité des FSDP partiels montre que, à pression faible, le partiel Si-O contribue le plus au FSDP total, leurs positions restent par ailleurs relativement proches. Cependant, à mesure que la pression augmente, la position du FSDP montre une déviation par rapport au FSDP Si-O, la position du premier continuant à augmenter avec la pression alors que celle du second montre un maximum vers 5 GPa avant de décroître avec la pression. Cela montre que le FSDP du facteur de structure total n'est pas une simple superposition des FSDP partiels puisqu'il est modulé par les longueurs de diffusion. Le décalage de la position du FSDP total vers les hautes valeurs de Q peut principalement être expliqué car la contribution de plus en plus importante du pic principal du partiel $S_{\text{O-O}}$ situé à 3 \AA^{-1} avec la pression.

Il est par ailleurs intéressant de noter que, si l'évolution de la position du FSDP totale est monotone, tous les FSDP partiels montrent un maximum plus ou moins prononcé de leurs positions avec la pression, les maxima les plus prononcés étant observés dans le cas des partiels Si-O et O-O, c'est-à-dire les paires mettant en jeu les atomes formateurs de réseau. Ce maximum est associé à un minimum de la distance caractéristique de répétition $d = 2\pi/Q_{\text{FSDP}}$ pour tous les facteurs de structure partiels (voir la figure 6.23). Ces anomalies apparaissent comme étant fortement corrélées avec la position de la phase intermédiaire obtenue à partir de la

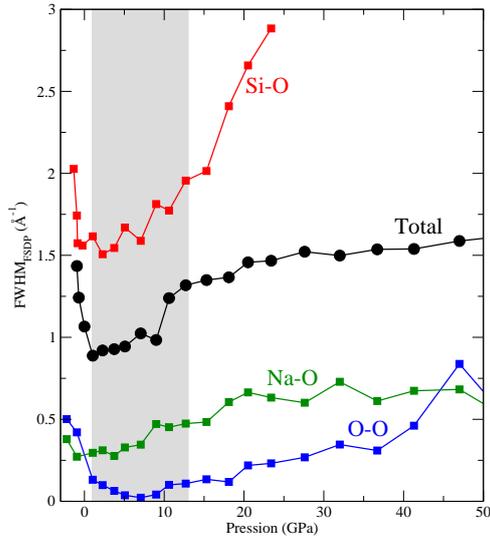


FIG. 6.22: Largeurs à mi-hauteur (full-width at half maximum, FWHM) des FSDP du facteur de structure total (cercles noirs) et des facteurs de structures partiels (carrés de couleurs) des paires Si-O, O-O et Na-O dans le verre NS2. La zone grisée correspond à la position de la zone intermédiaire obtenue à partir de $q(P)$.

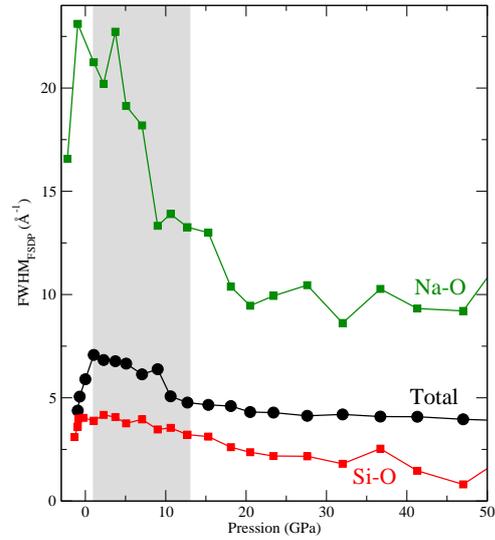


FIG. 6.23: Longueur de cohérence $L = 2\pi/\text{FWHM}$ associées aux FSDP du facteur de structure total (cercles noirs) et des facteurs de structures partiels (carrés de couleurs) des paires Si-O, O-O et Na-O dans le verre NS2. La zone grisée correspond à la position de la zone intermédiaire obtenue à partir de $q(P)$.

fonction $q(P)$. Rappelons que ce comportement (augmentation brutale de la distance caractéristique dans la phase sur-contrainte) est également observé dans le cas de la phase intermédiaire en composition dans le système As-Se (voir la figure 4.13a). Le fait que ces distances caractéristiques de répétition présentent un minimum peut être interprété comme la manifestation d'un arrangement optimal des atomes au sein du réseau, ces derniers occupant alors l'espace de façon optimale. En effet, ceci est une signature de la phase la phase intermédiaire puisque, comme nous l'avons mentionné dans la section 2.2, de nombreux chalcogénures y montrent un minimum de volume molaire. Ce minimum de volume molaire n'est cependant pas observé dans la phase intermédiaire en composition du silicate de sodium (le fait de remplacer des atomes Si par des alcalins Na de plus grande taille ayant également une incidence sur le volume molaire) ni dans la présente phase intermédiaire sous pression.

La figure 6.22 montre les largeurs à mi-hauteur des FSDP des facteurs de structure total et partiels. De façon intéressante, bien que le FSDP total soit une combinaison complexes des facteurs de structure partiels, les largeurs à mi-hauteur de

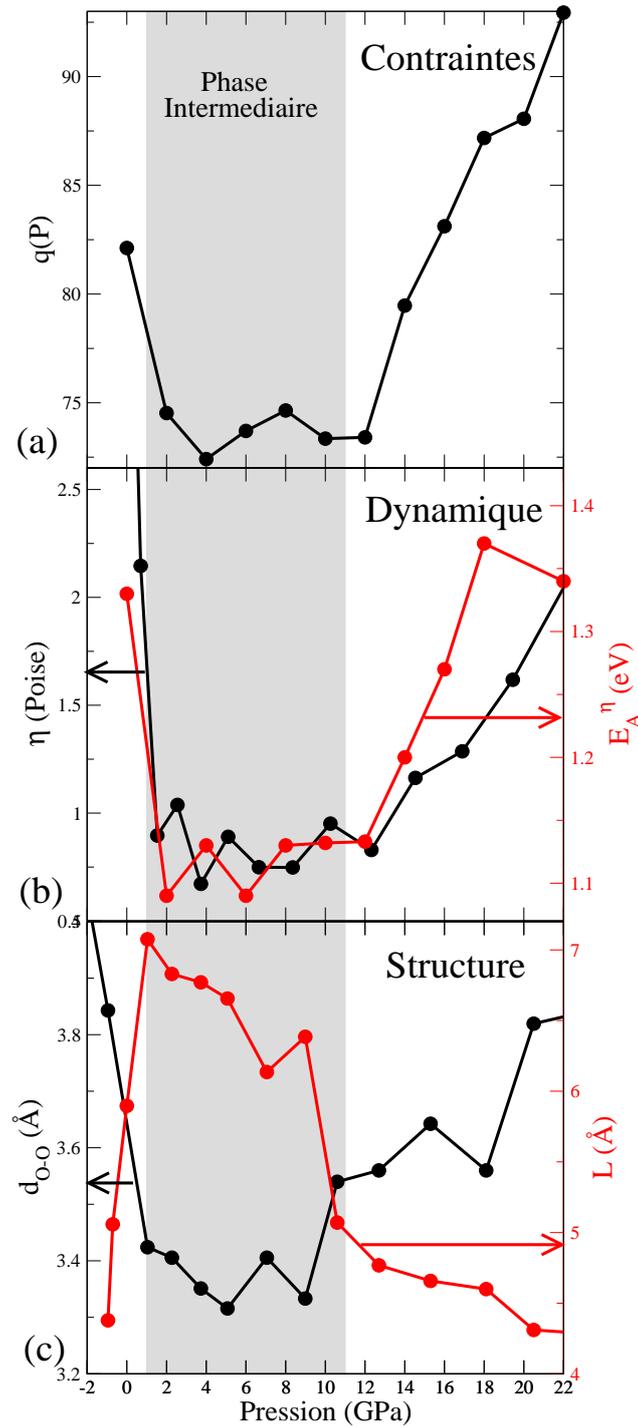


FIG. 6.24: Récapitulatif des principales signatures de la phase intermédiaire dans le verre et le liquide NS2. (a) Fraction $q(P)$ des contraintes BB des BOs intacts (en %) en fonction de la pression. (b) Viscosité du liquide à 2000K (axe de gauche) et énergie d'activation de la viscosité E_A^η (axe de droite) en fonction de la pression. (c) Longueur de cohérence L associée au FSDP du facteur de structure total (axe de gauche) et longueur de répétition caractéristique d associée au facteur de structure de la paire O-O (axe de droite) calculés dans le verre en fonction de la pression. La zone grisée correspond à la phase intermédiaire.

l'ensemble des FSDP total et partiels montrent un comportement similaire, à savoir un minimum aux alentours de 5 GPa. Ce minimum est associé à un maximum de la longueur de cohérence $L = 2\pi/\text{FWHM}$. Une fois de plus, ces anomalies sont très fortement corrélées avec la position de la phase intermédiaire observée sous pression, ce qui était également le cas dans le système As-Se (voir la figure 4.13b). On rappelle que ce comportement a été discuté dans la section 4.2.4.

6.4.3 Bilan sur la phase intermédiaire sous pression

Au final, nous avons vu que la fenêtre de pression mise en évidence ($1 < P < 11$ GPa) est un analogue de la phase intermédiaire de Boolchand dans le sens où elle traduit une adaptation des contraintes pour éviter la sur-contrainte induite par la pression. Cette adaptation se fait par le biais d'un relâchement de contraintes angulaires alors que les contraintes radiales augmentent avec la conversion tétraédrique-octaédrique. Nous réalisons également que les signatures dynamiques (maximum de diffusion, minimum de viscosité et minimum de l'énergie d'activation) sont similaires aux anomalies observées expérimentalement pour de nombreux systèmes intermédiaires en fonction de la composition. Enfin, les signatures structurales du NS2 (minimum de la longueur de répétition caractéristique et maximum de la longueur de cohérence) sont similaires à celles que nous avons mis en évidence dans le cas de la phase intermédiaire du système As-Se. Ainsi, il est légitime de penser que ces anomalies (résumées sur la figure 6.24) constituent des signatures générales, peu importe que le passage de flexible vers rigide sur-contraint se fasse par changement de composition ou avec de la pression.

6.5 Hétérogénéité des contraintes

6.5.1 Distribution spatiale

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes pas intéressés à la répartition spatiale des contraintes. En effet, la fonction de Mauro-Gupta généralisée $q(P, T)$, qui est une moyenne sur le temps et l'espace de la fraction intacte des contraintes, ne contient aucune information sur d'éventuelles fluctuations temporelles ou spatiales. Toutefois, le processus d'auto-organisation des contraintes qui donne naissance à la phase intermédiaire laisse supposer que ces dernières ne sont pas réparties de façon aléatoire dans le réseau, un résultat qui a également été mis en évidence par Thorpe dans les modèles sur réseau [75].

Afin d'analyser la distribution spatiale des contraintes, nous avons segmenté la boîte de simulation en petits cubes de volume égal à 1\AA^3 . Nous avons ensuite calculé

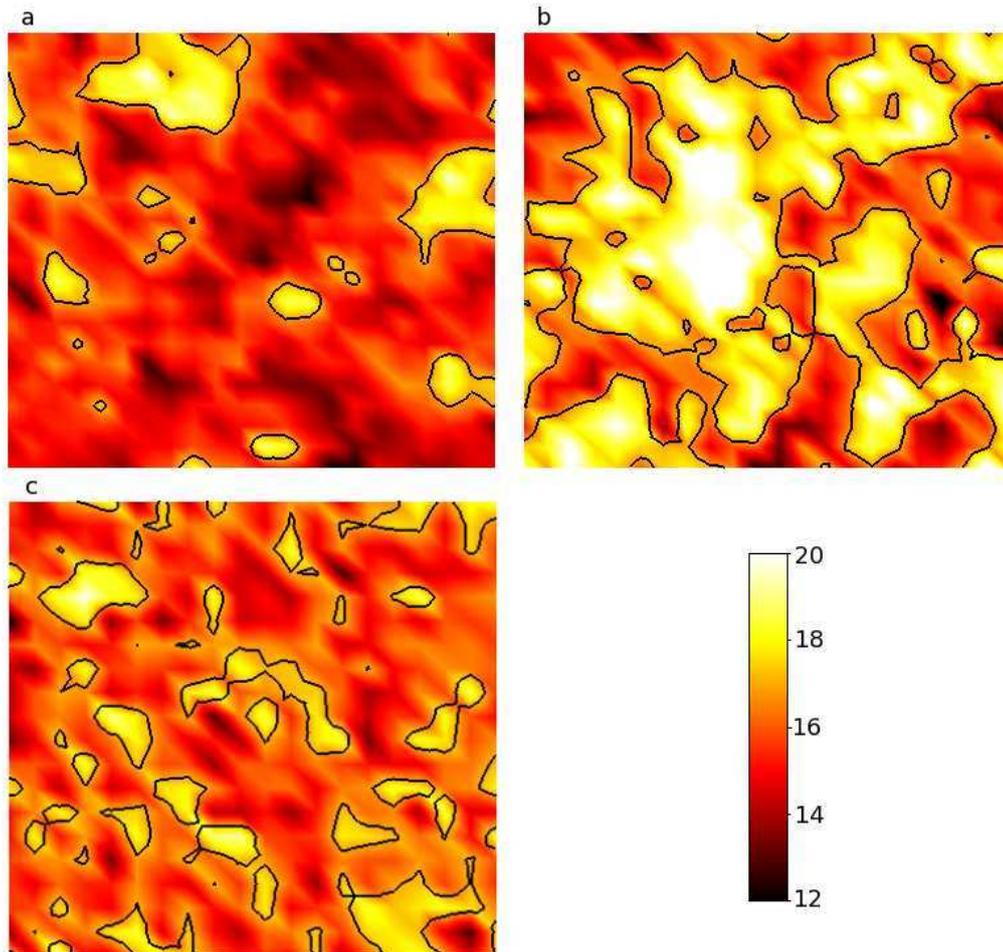


FIG. 6.25: Distribution spatiale de la déviation standard angulaire $\sigma_\theta(r)$ des BOs dans une tranche de la boîte de simulation à $T=2000\text{K}$ et $P=0$ (a), $T=300\text{K}$ et $P=0$ (b) et $T=300\text{K}$ et $P=18\text{GPa}$ (c). Les zones jaunes (σ_θ élevé) correspondent aux domaines brisés et les zones rouges (σ_θ faible) correspondent aux domaines intacts. La courbe noire est une limite approximative des domaines aux contraintes intacts et brisées.

la valeur moyenne de la déviation standard angulaire σ_θ des atomes BO contenus dans ce cube au cours de la simulation. Chaque valeur est donc une moyenne spatiale sur le volume du cube et temporelle (les BOs pouvant librement entrer et sortir des cubes du fait de la diffusion au cours de la simulation). Cette analyse ne permet donc pas de rendre compte d'éventuelles fluctuations temporelles des contraintes. Si la valeur moyenne de la déviation standard angulaire σ_θ d'un cube est grande (respectivement petite), on considèrera que le cube fait partie d'un domaine aux contraintes brisées (respectivement intactes), la valeur limite de σ_θ permettant de faire la distinction intact/brisé étant prise comme égale au minimum de la distribution bimodale des valeurs σ_θ pour chaque température et chaque distribution (voir par exemple la figure 6.9).

La figure 6.25 donne l'allure typique de la distribution spatiale de la déviation standard angulaire $\sigma_\theta(r)$ des BOs au sein d'une tranche de la boîte de simulation dans différentes conditions de température et de pression. Sur ces figures, les zones jaunes/blanches correspondent aux domaines caractérisés par de fortes valeurs de σ_θ , que nous qualifierons de domaines brisés. Les zones rouges/noires correspondent au contraire aux domaines où σ_θ est faible, que nous qualifierons de domaines intacts.

On remarque immédiatement que la répartition spatiale des contraintes est fortement inhomogène, certains domaines intacts montrant une valeur moyenne de σ_θ autour de 18° et certains domaines brisés étant caractérisé par une valeur moyenne de σ_θ proche de 14° . On observe ainsi une tendance des contraintes brisés à se regrouper au sein de domaines plutôt que se répartir de façon aléatoire dans le système. A pression fixée, on observe un accroissement de la taille moyenne des domaines brisés à mesure que la température augmente, comme le montre le passage de la figure 6.25a (T=2000K, P=0) à la figure 6.25b (T=3000K, P=0). En revanche, à température fixée, une augmentation importante de la pression semble à première vue réduire la taille moyenne des domaines brisés, ce qui est illustré par le passage de la figure 6.25b (T=3000K, P=0) à la figure 6.25c (T=3000K, P=18GPa). On remarque dans ce dernier cas que la pression induit un désordre supplémentaire, l'amplitude des hétérogénéités semblant moins prononcée à haute pression qu'à pression ambiante.

Cette croissance des domaines brisés qui viennent à haute température peupler entièrement la boîte de simulation fait fortement penser à un phénomène de percolation que nous nous proposons d'étudier de façon simple dans la partie suivante.

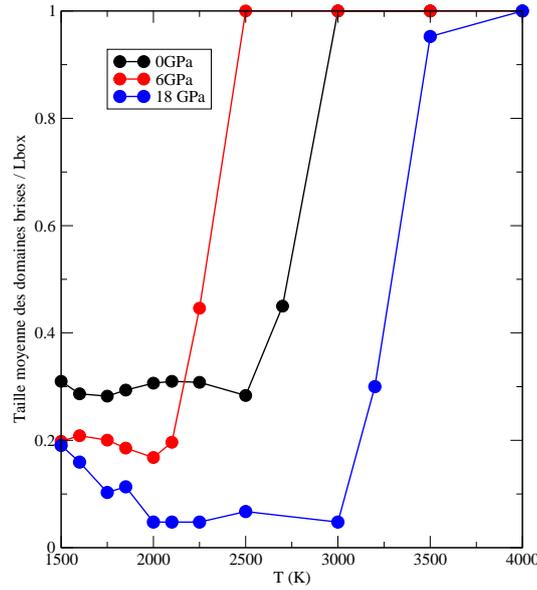


FIG. 6.26: Taille moyenne des domaines brisés, calculée à partir des distributions représentées sur la figure 6.25, normalisée par la taille de la boîte de simulation en fonction de la température pour différentes pressions $P=0, 6$ et 22 GPa.

6.5.2 Percolation de rigidité

Afin de mieux caractériser le comportement des domaines brisés en fonction de la température et de la pression, nous avons calculé la taille moyenne de ces domaines pour chaque condition thermodynamique (P, T) étudiée. La taille d'un domaine donné est définie comme étant sa plus grande extension selon les axes x , y ou z et est ensuite normalisée par la taille de la boîte de simulation pour s'affranchir des effets de compressions et de dilatation respectivement induits par la pression et la température. Cette taille caractéristique des domaines brisés est représentée en fonction de la température pour trois pressions sélectionnées sur la figure 6.27. Le long d'un isobare, on constate ainsi une allure typique de phénomène de percolation, la taille des domaines brisés augmentant de façon brusque au voisinage d'une température $T_{\text{perco}}(P)$. On remarque ici que, si la fraction $q(T)$ des contraintes intactes décroît relativement lentement avec la température (voir la figure 6.10), la percolation effective des contraintes brisées se déroule en fait sur une gamme beaucoup plus restreinte de température. A température faible, on observe que la taille des domaines brisés diminue avec la pression, les contraintes brisées tendant à être restaurées par cette dernière (voir la figure 6.11). En revanche, au voisinage de la percolation, on entrevoit un comportement intéressant puisque, à 2750K , la taille des domaines brisés montre un maximum pour $P=6$ GPa.

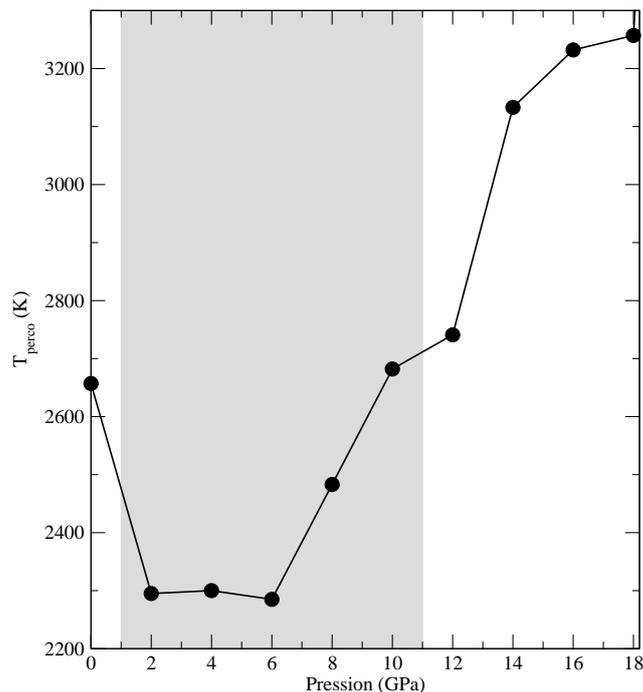


FIG. 6.27: Température de percolation des domaines brisés en fonction de la pression. La zone grisée correspond à la position de la phase intermédiaire.

Nous avons, pour chaque pression, estimé la température de percolation $T_{\text{perco}}(P)$ comme étant la température à laquelle la taille moyenne des domaines brisés atteint la moitié de la taille de la boîte de simulation. L'évolution de T_{perco} en fonction de la pression est représentée sur la figure 6.27. On remarque avec intérêt que T_{perco} présente un minimum avec la pression, ce minimum étant observé à l'intérieur de la phase intermédiaire. Ce comportement est intuitif puisque, à l'intérieur de cette fenêtre de pression, la fraction $(1-q(P))$ des contraintes brisées est maximale (voir la figure 6.11). Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la percolation des domaines brisés s'en trouve facilitée.

Au final, il est possible de résumer le comportement des domaines brisés en observant leur taille moyenne en fonction de la température et de la pression sur la figure 6.28. Cette figure présente de façon attendue de fortes similitudes avec la fraction de contraintes brisées représentée sur la figure 6.12. A haute ($T > 3000\text{K}$) et basse ($T < 2000\text{K}$) température, on observe un comportement normal, la pression tendant à restaurer les contraintes initialement brisées et donc à diminuer la taille moyenne des domaines brisés. En revanche, à température intermédiaire, le comportement non monotone de $q(P)$ induit un maximum de la taille des domaines brisés

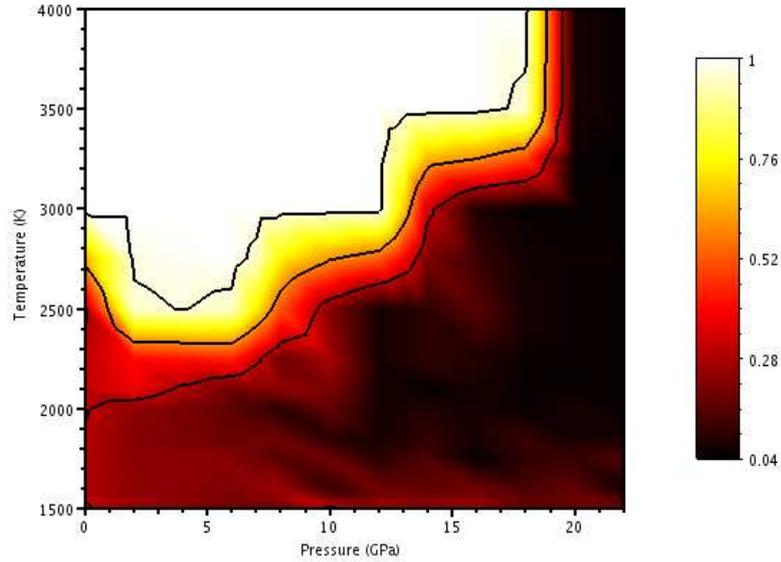


FIG. 6.28: Taille moyenne des domaines brisés, calculée à partir des distributions représentées sur la figure 6.25, normalisée par la taille de la boîte de simulation en fonction de la température et de la pression.

dans la gamme de pression $1 < P < 7$ GPa.

Ce phénomène traduit une fois de plus le fait que, dans la phase intermédiaire, le réseau s'auto-organise pour limiter la sur-contrainte en brisant des contraintes BB des BOs. Cependant, à mesure que les contraintes supplémentaires induites par l'augmentation de la coordinence des atomes formateurs de réseau Si et O apparaissent, ce processus arrive à saturation et ne permet plus au système d'éviter l'apparition sur-contrainte dans le réseau. Les contraintes BB des BOs sont alors restaurées, ce qui tend à diminuer de façon rapide la taille des domaines brisés.

Conclusion

7.1 Résumé

Au cours de cette thèse, nous avons vu que la méthode d'analyse des contraintes par Dynamique Moléculaire présente de multiples intérêts. Premièrement, et c'est peut-être le point le plus important, elle permet de donner une image microscopique de la nature des contraintes et de différencier de façon claire les contraintes intactes des contraintes brisées. C'est un aspect important puisqu'auparavant, il fallait conjecturer sur des raisonnements parfois hasardeux quelles contraintes topologiques étaient pertinentes. Deuxièmement, cette technique permet d'étudier la rigidité de systèmes variés, en étendant par exemple la théorie aux systèmes dont la coordinence n'est pas nécessairement intuitive. C'est par exemple le cas des oxydes pour lesquels la règle de l'octet ne s'applique pas. Ce faisant, elle permet d'effectuer un dénombrement des contraintes en s'affranchissant de toute hypothèse préalable sur la coordinence des atomes ou le statut des contraintes. Enfin, cette technique, reposant uniquement sur l'analyse de trajectoires issues de Dynamique Moléculaire, permet d'étudier le comportement des contraintes topologiques en fonction de la composition mais surtout des conditions thermodynamiques (P,T). Ce dernier aspect constitue indéniablement une première.

En offrant la possibilité d'effectuer une énumération précise et sans *a priori* des contraintes, notre technique d'analyse permet donc d'estimer leur nombre en fonction de la composition $n_c(x)$ et donc la position du seuil de rigidité, et ce, sans avoir besoin de multiplier les simulations pour chaque x . Cependant, répéter cette analyse pour différentes compositions x permet de mieux comprendre la façon dont le système passe d'un réseau flexible, dans lequel toutes les contraintes peuvent être satisfaites, à un réseau rigide sur-contraint, dans lequel certaines contraintes deviennent incompatibles entre elles, le système devenant frustré.

L'analyse des contraintes topologiques à température finie permet en outre d'estimer l'énergie associée à chaque contrainte et donc la température nécessaire pour les briser. Plus généralement, la claire dichotomie observée entre les contraintes intactes et thermiquement brisées permet d'établir des critères objectifs quant au choix

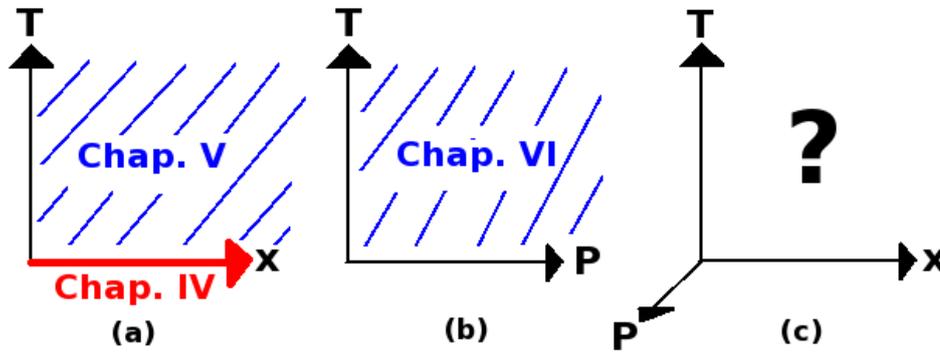


FIG. 7.1: Récapitulatif des conditions thermodynamiques pour lesquelles les contraintes topologiques du silicate de sodium ont été étudiées : en fonction de x à $(P,T)=0$ (a), en fonction de x et T à $P=0$ (a) et en fonction de T et P à $x=0,33$ et ce qu'il reste à faire : en fonction de x , T et P (c).

des contraintes dont il faut tenir compte pour l'évaluation du seuil de rigidité. Mais, loin de se contenter d'un modèle simpliste dans lequel l'ensemble des contraintes se briseraient de façon simultanée à une température seuil, l'énumération précise de la fraction de contraintes intactes permet d'évaluer le comportement de $n_c(T)$. Nous avons par ailleurs constaté que cette analyse en température se révélait être cruciale pour expliquer les différences de position du seuil de rigidité entre différents systèmes aux topologies similaires.

Par ailleurs, nous avons observé que, au même titre que la température, la pression était une grandeur fondamentale pouvant modifier l'état de rigidité d'un système. Si la température tend à briser les contraintes, l'analyse de $n_c(P)$ montre que la pression tend finalement à les restaurer, les liquides densifiés montrant ainsi une compétition entre des effets contraires de T et P . En modifiant la topologie du réseau, la pression se révèle en effet être une variable thermodynamique pour la transition de rigidité au même titre que peut l'être la composition.

L'analogie que nous avons établie entre les transitions de rigidité via changement de composition ou de pression est renforcée par l'observation d'une même phénoménologie de la phase intermédiaire dans les deux cas. La phase intermédiaire sous pression que nous avons mise en évidence repose en effet, au même titre que la phase intermédiaire de Boolchand, sur une auto-organisation du réseau de façon à éviter les sur-contraintes. Par ailleurs, ces deux types de phases intermédiaires obtenues présentent les mêmes signatures dynamiques (maximum de diffusion, minimum de viscosité et minimum d'énergie d'activation) et structurales (minimum de la dis-

tance de répétition typique et maximum de la longueur de cohérence), laissant ainsi à penser qu'il s'agit de la manifestation très générale que l'on peut espérer attendre dans d'autres systèmes.

7.2 Perspectives

La théorie de la rigidité a été largement étendue au cours des dernières décennies, passant de l'étude de verres covalents à basse température à celles de systèmes variés (verres d'oxyde, protéines...) et, désormais, sous différentes conditions thermodynamiques (influence de la pression et de la température). On peut cependant encore élargir son spectre d'application en profitant pleinement de la méthode d'analyse par Dynamique Moléculaire introduite dans ce mémoire.

En effet, la théorie de la rigidité [34, 35] permet depuis sa création d'énumérer le nombre de contraintes à température nulle et à pression ambiante $n_c(x, T = 0, P = 0)$. La théorie a ensuite été étendue pour tenir compte de l'influence de la température [205, 206] et permettre d'accéder à $n_c(x, T, P = 0)$. La présente analyse de la rigidification sous pression du système flexible NS2 nous a par ailleurs permis de déterminer $n_c(x = 0, 33, T, P)$. Cependant, une connaissance globale de l'état de rigidité $n_c(x, T, P)$ manque toujours (voir la figure 7.1). En effet, on s'attend par exemple à observer un décalage de la phase intermédiaire sous pression vers les pressions plus élevées si l'on part d'un système plus flexible ($x > 0,33$). Aussi, établir un diagramme de phase de la rigidité de ce système en fonction de la composition, de la température et de la pression sera très certainement instructif.

Enfin, nous sommes maintenant en mesure d'appliquer notre algorithme de comptage des contraintes à de nouveaux systèmes de compositions plus complexes ou présentant des coordinences pas nécessairement intuitives (verre à vitre, borates, matériaux à changement de phase...). La figure 7.2 présente par exemple les résultats préliminaires de l'étude des contraintes pour une composition d'un verre à vitre $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{CaO})_y(\text{SiO}_2)_{1-x-y}$. On peut observer que, si l'on retrouve les résultats du silicate de sodium (respectivement 4, 2, 2 et 1 contraintes BS par atomes Si, BO, NBO et Na et respectivement 5, 1, 0 et 0 contraintes BB par atome Si, BO, NBO et Na), les cations Ca semblent présenter entre 3 et 4 contraintes BS avec les atomes d'oxygène environnants. L'étude du comportement en température des contraintes BS et BB dans le verre à vitre permettrait d'identifier la gamme de compositions pour laquelle le système est isostatique et devrait donc vitrifier de façon optimale.

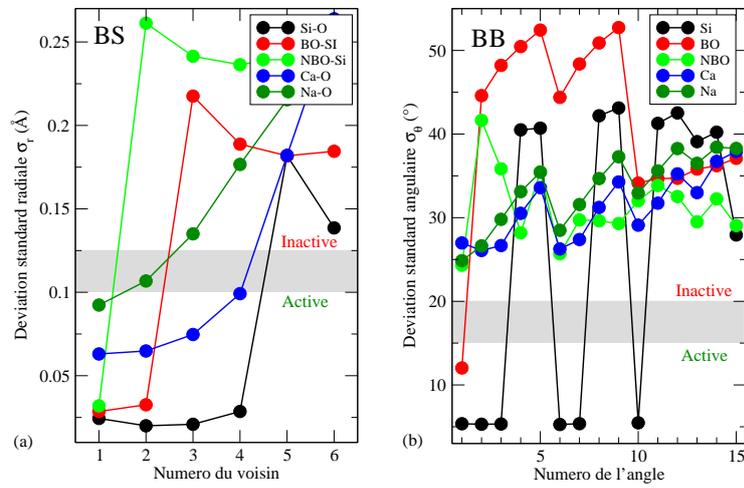


FIG. 7.2: Étude des contraintes actives dans un verre à vitre modèle $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{CaO})_y(\text{SiO}_2)_{1-x-y}$ ($x = y = 12,6\%$) à 300K. (a) Déviations standard radiales σ_r en fonction du numéro du voisin. (b) Déviations standard angulaires σ_θ en fonction du numéro de l'angle.

Bibliographie

- [1] Anonyme. *Corning' Gorilla Glass brings King Kong glass strength to high-tech toys*. American Ceramic Society Bulletin, vol. 89, no. 8, pages 41–42, Novembre 2010. (Cité en page 5.)
- [2] A. K. Varshneya. *Fundamentals of inorganic glasses*. Academic Press Inc, Décembre 1993. (Cité en page 6.)
- [3] G. S. Parks et H. M. Huffman. *Studies on glass I. The transition between the glassy and liquid states in the case of soiree simple organic compounds*. Journal of Physical Chemistry, vol. 31, pages 1842–1855, Décembre 1927. (Cité en page 6.)
- [4] C. J. Brinker et G. W. Scherer. *Sol-gel-glass .1. Gelation and Gel Structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 70, no. 3, pages 301–322, 1985. (Cité en page 6.)
- [5] W. Kern et R. Heim. *Chemical Vapor Deposition of Silicate Glasses for Use with Silicon Devices .1. Deposition Techniques*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 117, no. 4, page 562, 1970. (Cité en page 6.)
- [6] P. K. Gupta. *Non-crystalline solids : glasses and amorphous solids*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 195, no. 1–2, pages 158–164, Février 1996. (Cité en page 6.)
- [7] M. Zacharias, J. Blasing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman et P. M. Fauchet. *Thermal crystallization of amorphous Si/SiO₂ superlattices*. Applied Physics Letters, vol. 74, no. 18, pages 2614–2616, Mai 1999. (Cité en page 6.)
- [8] S. Arrhenius. *On the Reaction Velocity of the Inversion of Cane Sugar by Acids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 4, page 226, 1889. (Cité en page 9.)
- [9] I. M. Hodge. *Adam-Gibbs formulation of enthalpy relaxation near the glass transition*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, vol. 102, no. 2, pages 195–205, Avril 1997. (Cité en page 9.)
- [10] L. Dagdug. *A theoretical framework for the Vogel-Fulcher-Tammann equation for covalent network glasses derived by the stochastic matrix method*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 12, no. 46, pages 9573–9589, Novembre 2000. (Cité en page 10.)
- [11] C. A. Angell. *Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals - Strong Fragile Patterns and Problems*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 131, pages 13–31, Juin 1991. (Cité en page 10.)

- [12] C. A. Angell, C. T. Moynihan et M. Hemmati. *Strong and superstrong liquids, and an approach to the perfect glass state via phase transition*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 274, no. 1–3, pages 319–331, Septembre 2000. (Cité en page 11.)
- [13] E. Rossler, K. U. Hess et V. N. Novikov. *Universal representation of viscosity in glass forming liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 223, no. 3, pages 207–222, Janvier 1998. (Cité en page 10.)
- [14] C. A. Angell, P. H. Poole et J. Shao. *Glass-Forming Liquids, Anomalous Liquids, and Polyamorphism in Liquids and Biopolymers*. Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-Condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics, vol. 16, no. 8, pages 993–1025, Août 1994. (Cité en page 13.)
- [15] Ping Chen, P. Boolchand et D. G. Georgiev. *Long term aging of selenide glasses : evidence of sub- T_g endotherms and pre- T_g exotherms*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 22, no. 6, Février 2010. (Cité en page 12.)
- [16] W. H. Zachariasen. *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, vol. 54, pages 3841–3851, Décembre 1932. (Cité en pages 13, 15 et 19.)
- [17] H. Rawson. Inorganic glass-forming systems. Academic Press Inc, Juin 1967. (Cité en page 14.)
- [18] J. Zarzycki. Les verres et l’état vitreux. Dunod, Avril 1997. (Cité en page 15.)
- [19] A. C. Wright, G. Connell et J. W. Allen. *Amorphography and the Modeling of Amorphous Solid Structures by Geometric Transformations*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 42, no. 1-3, pages 69–86, 1980. (Cité en pages 16 et 17.)
- [20] A. C. Wright, A. G. Clare, D. I. Grimley et R. N. Sinclair. *Neutron-Scattering Studies of Network Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 112, no. 1-3, pages 33–47, Octobre 1989. (Cité en page 16.)
- [21] A. E. Geissberger et F.L. Galeener. *Raman Studies of Vitreous SiO_2 Versus Fictive Temperature*. Physical Review B, vol. 28, no. 6, pages 3266–3271, 1983. (Cité en page 17.)
- [22] X. L. Yuan et A. N. Cormack. *Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks*. Computational Materials Science, vol. 24, no. 3, pages 343–360, Juin 2002. (Cité en page 18.)
- [23] A. C. Wright, R. A. Hulme, D. I. Grimley, R. N. Sinclair, S. W. Martin, D. L. Price et F. L. Galeener. *The Structure of Some Simple Amorphous Network*

- Solids Revisited*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 129, no. 1-3, pages 213–232, Mars 1991. (Cité en pages 18 et 102.)
- [24] A. Ayrat, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes et J. Durand. *Microporous Silica Membrane : Basic Principles and Recent Advances*. In Inorganic Membranes : Synthesis, Characterization and Applications, volume Volume 13, pages 33–79. Elsevier, 2008. (Cité en page 19.)
- [25] L. Fang, Y. Gao et Z. Zhang. *Tribology of Si_3N_4 with different glassy phase content sliding against grey cast iron lubricated with water*. Wear, vol. 225–229, Part 2, pages 896–904, Avril 1999. (Cité en page 20.)
- [26] E.D. Lacy. *A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses*. Phys. Chem. Glasses, vol. 6, no. 5, page 171, 1965. (Cité en pages 20 et 144.)
- [27] R. Dupree, D. Holland, P. W. Mcmillan et R. F. Pettifer. *The Structure of Soda Silica Glasses - a MAS NMR-Study*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 68, no. 2-3, pages 399–410, 1984. (Cité en page 20.)
- [28] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura et T. Yokokawa. *The Structural Groups of Alkali Silicate-Glasses Determined from Si-29 MAS-NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 127, no. 1, pages 53–64, Janvier 1991. (Cité en pages 21 et 144.)
- [29] G. N. Greaves. *Structure and Ionic Transport in Disordered Silicates*. Mineralogical Magazine, vol. 64, no. 3, pages 441–446, Janvier 2000. (Cité en page 22.)
- [30] G. N. Greaves. *EXAFS and the structure of glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 71, no. 1–3, pages 203–217, Mai 1985. (Cité en page 21.)
- [31] S. R. Elliott. *Medium-Range Structural Order in Covalent Amorphous Solids*. Nature, vol. 354, no. 6353, pages 445–452, Décembre 1991. (Cité en page 22.)
- [32] A. Zakery et S. R. Elliott. *Optical properties and applications of chalcogenide glasses : a review*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 330, no. 1-3, pages 1–12, Novembre 2003. (Cité en page 22.)
- [33] M. Micoulaut et M. Popescu. *Rigidity and boolehand intermediate phases in nanomaterials*. INOE, 2009. (Cité en pages 26, 136, 148 et 150.)
- [34] J. C. Phillips. *Topology of covalent non-crystalline solids .1. Short-range order in chalcogenide alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 34, no. 2, pages 153–181, 1979. (Cité en pages 26, 28, 29, 38, 87, 88 et 175.)
- [35] J. C. Phillips. *Topology of covalent non-crystalline solids II : Medium-range order in chalcogenide alloys and As-Si-Ge*. Journal of Non-Crystalline Solids,

- vol. 43, no. 1, pages 37–77, Janvier 1981. (Cité en pages 26, 28, 29, 38, 43, 87 et 175.)
- [36] F. L. Galeener et M. F. Thorpe. *Rings in Central-Force Network Dynamics*. Physical Review B, vol. 28, no. 10, pages 5802–5813, 1983. (Cité en page 27.)
- [37] P. Boolchand et M. F. Thorpe. *Glass-Forming Tendency, Percolation of Rigidity, and Onefold-Coordinated Atoms in Covalent Networks*. Physical Review B, vol. 50, no. 14, pages 10366–10368, Octobre 1994. (Cité en pages 29 et 31.)
- [38] M. Zhang et P. Boolchand. *The Central Role of Broken Bond-Bending Constraints in Promoting Glass-Formation in the Oxides*. Science, vol. 266, no. 5189, pages 1355–1357, Novembre 1994. (Cité en pages 29, 33, 34, 36, 80, 85 et 120.)
- [39] P. Vashishta, R. K. Kalia et I. Ebbsjo. *Structural Correlations and Phonon Density of States in GeSe₂ - a Molecular-Dynamics Study of Molten and Amorphous States*. Physical Review B, vol. 39, no. 9, pages 6034–6047, Mars 1989. (Cité en page 33.)
- [40] J. Neufeind et K. D. Liss. *Bond angle distribution in amorphous germania and silica*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 100, no. 8, pages 1341–1349, Août 1996. (Cité en page 33.)
- [41] A. N. Cormack, J. Du et T. R. Zeitler. *Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4, no. 14, pages 3193–3197, Juin 2002. (Cité en pages 34, 63, 64 et 121.)
- [42] P. Boolchand et M. Zhang. *Broken Bond-Bending Constraints and Glass-Formation in the Oxides - Reply*. Science, vol. 268, no. 5216, pages 1510–1511, Juin 1995. (Cité en page 34.)
- [43] Y. Vaills, T. Qu, M. Micoulaut, F. Chaimbault et P. Boolchand. *Direct evidence of rigidity loss and self-organization in silicate glasses*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 17, no. 32, pages 4889–4896, Août 2005. (Cité en pages 34, 63, 118 et 120.)
- [44] R. Kerner et J. C. Phillips. *Quantitative principles of silicate glass chemistry*. Solid State Communications, vol. 117, no. 1, pages 47–51, 2000. (Cité en pages 34 et 35.)
- [45] J. C. Phillips et R. Kerner. *Structure and function of window glass and Pyrex*. Journal of Chemical Physics, vol. 128, no. 17, Mai 2008. (Cité en page 35.)

- [46] P. K. Gupta et D. B. Miracle. *A topological basis for bulk glass formation*. Acta Materialia, vol. 55, no. 13, pages 4507–4515, Août 2007. (Cité en page 35.)
- [47] J. C. Phillips. *Constraint theory and hierarchical protein dynamics*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 16, no. 44, pages S5065–S5072, Novembre 2004. (Cité en page 35.)
- [48] J. C. Phillips. *Scaling and self-organized criticality in proteins : Lysozyme C*. Physical Review E, vol. 80, no. 5, Novembre 2009. (Cité en page 35.)
- [49] A. H. Sreeram, A. K. Varshneya et D. R. Swiler. *Molar Volume and Elastic Properties of Multicomponent Chalcogenide Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 128, no. 3, pages 294–309, Mai 1991. (Cité en pages 36 et 136.)
- [50] J. Gump, I. Finkler, H. Xia, R. Sooryakumar, W. J. Bresser et P. Boolchand. *Light-induced giant softening of network glasses observed near the mean-field rigidity transition*. Physical Review Letters, vol. 92, no. 24, Juin 2004. (Cité en page 36.)
- [51] X. Feng, W. J. Bresser et P. Boolchand. *Direct Evidence for Stiffness Threshold in Chalcogenide Glasses*. Physical Review Letters, vol. 78, no. 23, pages 4422–4425, Juin 1997. (Cité en page 36.)
- [52] P. Boolchand. *Insulating and semiconducting glasses*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, Mai 2000. (Cité en page 36.)
- [53] R. Bohmer et C. A. Angell. *Correlations of the Nonexponentiality and State Dependence of Mechanical Relaxations with Bond Connectivity in Ge-As-Se Supercooled Liquids*. Physical Review B, vol. 45, no. 17, pages 10091–10094, Mai 1992. (Cité en page 36.)
- [54] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay et C. A. Angell. *Fragility of Ge-As-Se Glass-Forming Liquids in Relation to Rigidity Percolation, and the Kauzmann Paradox*. Physical Review Letters, vol. 64, no. 13, pages 1549–1552, Mars 1990. (Cité en pages 36 et 37.)
- [55] U. Senapati et A. K. Varshneya. *Configurational Arrangements in Chalcogenide Glasses - a New Perspective*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 185, no. 3, pages 289–296, Juin 1995. (Cité en page 36.)
- [56] A. Feltz, H. Aust et A. Blayer. *Glass-Formation and Properties of Chalcogenide Systems .26. Permittivity and the Structure of Glasses As_xSe_{1-x} and Ge_xSe_{1-x}* . Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 55, no. 2, pages 179–190, 1983. (Cité en page 36.)

- [57] W. A. Kamitakahara, R. L. Cappelletti, P. Boolchand, B. Halfpap, F. Gompf, D. A. Neumann et H. Mutka. *Vibrational Densities of States and Network Rigidity in Chalcogenide Glasses*. Physical Review B, vol. 44, no. 1, pages 94–100, Juillet 1991. (Cité en pages 36, 112 et 120.)
- [58] P. Boolchand, W. Bresser, M. Zhang, Y. Wu, J. Wells et Rn Enzweiler. *Lamb-Mossbauer Factors as a Local Probe of Floppy Modes in Network Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 182, no. 1-2, pages 143–154, Mars 1995. (Cité en page 36.)
- [59] S. Asokan, M. Prasad, G. Parthasarathy et E. Gopal. *Mechanical and Chemical-Thresholds in IV-VI Chalcogenide Glasses*. Physical Review Letters, vol. 62, no. 7, pages 808–810, Février 1989. (Cité en page 36.)
- [60] P. Boolchand, M. Zhang et B. Goodman. *Influence of one-fold-coordinated atoms on mechanical properties of covalent networks*. Physical Review B, vol. 53, no. 17, pages 11488–11494, Mai 1996. (Cité en page 36.)
- [61] D. Georgiev. *Molecular Structure and Intermediate Phases in Group-V Binary Chalcogenide Glasses*. thesis, University of Cincinnati, 2003. (Cité en page 36.)
- [62] F. Wang, S. Mamedov, P. Boolchand, B. Goodman et M. Chandrasekhar. *Pressure Raman effects and internal stress in network glasses*. Physical Review B, vol. 71, no. 17, Mai 2005. (Cité en page 39.)
- [63] S. Bhosle, K. Gunasekera, P. Chen, P. Boolchand, M. Micoulaut et C. Massobrio. *Meeting experimental challenges to physics of network glasses : Assessing the role of sample homogeneity*. Solid State Communications, vol. 151, no. 24, pages 1851–1855, Décembre 2011. (Cité en page 39.)
- [64] M. Micoulaut, M. Malki, D. I. Novita et P. Boolchand. *Fast-ion conduction and flexibility and rigidity of solid electrolyte glasses*. Physical Review B, vol. 80, no. 18, Novembre 2009. (Cité en pages 38 et 39.)
- [65] K. Rompicharla, D. I. Novita, P. Chen, P. Boolchand, M. Micoulaut et W. Huff. *Abrupt boundaries of intermediate phases and space filling in oxide glasses*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, vol. 20, no. 20, Avril 2008. (Cité en pages 39 et 63.)
- [66] M. Micoulaut et J. C. Phillips. *Onset of rigidity in glasses : From random to self-organized networks*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 353, no. 18-21, pages 1732–1740, Juin 2007. (Cité en pages 40, 41 et 43.)
- [67] P. Boolchand, X. Feng et W. J. Bresser. *Rigidity transitions in binary Ge-Se glasses and the intermediate phase*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 293–295, pages 348–356, Novembre 2001. (Cité en pages 38, 48 et 90.)

- [68] C. Bourgel, M. Micoulaut, M. Malki et P. Simon. *Molar volume minimum and adaptative rigid networks in relationship with the intermediate phase in glasses*. Physical Review B, vol. 79, no. 2, Janvier 2009. (Cité en pages 38 et 136.)
- [69] P. Boolchand, M. Jin, D. I. Novita et S. Chakravarty. *Raman scattering as a probe of intermediate phases in glassy networks*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 38, no. 6, pages 660–672, Juin 2007. (Cité en page 38.)
- [70] J. G. Kirkwood. *The dielectric polarization of polar liquids*. Journal of Chemical Physics, vol. 7, no. 10, pages 911–919, Octobre 1939. (Cité en page 38.)
- [71] P. N. Keating. *Effect of Invariance Requirements on Elastic Strain Energy of Crystals with Application to Diamond Structure*. Physical Review, vol. 145, no. 2, pages 637–&, 1966. (Cité en page 38.)
- [72] M. F. Thorpe. *Continuous deformations in random networks*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 57, no. 3, pages 355–370, 1983. (Cité en pages 42, 44, 74 et 136.)
- [73] H. He et M. F. Thorpe. *Elastic Properties of Glasses*. Physical Review Letters, vol. 54, no. 19, pages 2107–2110, 1985. (Cité en page 42.)
- [74] D. J. Jacobs et M. F. Thorpe. *Generic Rigidity Percolation - the Pebble Game*. Physical Review Letters, vol. 75, no. 22, pages 4051–4054, Novembre 1995. (Cité en page 42.)
- [75] M. F. Thorpe, D. J. Jacobs, M. V. Chubynsky et J. C. Phillips. *Self-organization in network glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 266, pages 859–866, Mai 2000. (Cité en pages 43 et 166.)
- [76] M. F. Thorpe, M. V. Chubynsky, D. J. Jacobs et J. C. Phillips. *Non-randomness in network glasses and rigidity*. Glass Physics and Chemistry, vol. 27, no. 2, pages 160–166, Avril 2001. (Cité en page 43.)
- [77] M. Micoulaut et J. C. Phillips. *Rings and rigidity transitions in network glasses*. Physical Review B, vol. 67, no. 10, Mars 2003. (Cité en page 44.)
- [78] M. Micoulaut. *Rigidity and intermediate phases in glasses driven by speciation*. Physical Review B, vol. 74, no. 18, Novembre 2006. (Cité en page 44.)
- [79] M. Micoulaut, R. Kerner et D. M. Dossantosloff. *Statistical Modeling of Structural and Thermodynamical Properties of Vitreous B₂O₃*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 7, no. 42, pages 8035–8052, Octobre 1995. (Cité en page 44.)

- [80] M. Micoulaut, M. Malki, P. Simon et A. Canizares. *On the rigid to floppy transitions in calcium silicate glasses from Raman scattering and cluster constraint analysis*. Philosophical Magazine, vol. 85, no. 28, pages 3357–3378, Octobre 2005. (Cité en page 44.)
- [81] M. V. Chubynsky, M. A. Briere et N. Mousseau. *Self-organization with equilibration : A model for the intermediate phase in rigidity percolation*. Physical Review E, vol. 74, no. 1, Juillet 2006. (Cité en pages 45, 46 et 74.)
- [82] J. Barre, A. R. Bishop, T. Lookman et A. Saxena. *Adaptability and "intermediate phase" in randomly connected networks*. Physical Review Letters, vol. 94, no. 20, Mai 2005. (Cité en pages 45 et 74.)
- [83] D. G. Georgiev, P. Boolchand, H. Eckert, M. Micoulaut et K. Jackson. *The self-organized phase of bulk P_xSe_{1-x} glasses*. Europhysics Letters (EPL), vol. 62, no. 1, pages 49–55, Avril 2003. (Cité en page 47.)
- [84] C. Huang et A. N Cormack. *Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses*. The Journal of Chemical Physics, vol. 95, no. 5, pages 3634–3642, Septembre 1991. (Cité en pages 47 et 63.)
- [85] M. Micoulaut, JY. Raty, C. Otjacques et C. Bichara. *Understanding amorphous phase-change materials from the viewpoint of Maxwell rigidity*. Physical Review B, vol. 81, no. 17, Mai 2010. (Cité en page 47.)
- [86] K. Trachenko et M. T. Dove. *Intermediate state in pressurized silica glass : Reversibility window analogue*. Physical Review B, vol. 67, no. 21, Juin 2003. (Cité en pages 48 et 136.)
- [87] K. Trachenko, M. T. Dove, V. Brazhkin et F. S. El'kin. *Network rigidity and properties of SiO_2 and GeO_2 glasses under pressure*. Physical Review Letters, vol. 93, no. 13, Septembre 2004. (Cité en pages 48, 136 et 149.)
- [88] A. M. Walker, L. A. Sullivan, K. Trachenko, R. P. Bruin, T. O. H. White, M. T. Dove, R. P. Tyer, Il. T. Todorov et S. A. Wells. *The origin of the compressibility anomaly in amorphous silica : a molecular dynamics study*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 19, no. 27, Juillet 2007. (Cité en page 48.)
- [89] K. Trachenko, V. V. Brazhkin, G. Ferlat, M. T. Dove et E. Artacho. *First-principles calculations of structural changes in B_2O_3 glass under pressure*. Physical Review B, vol. 78, no. 17, page 172102, Novembre 2008. (Cité en pages 48 et 137.)
- [90] J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon, A. C. Barnes, S. Klotz, H. E. Fischer et W. A. Crichton. *Structure of GeO_2 glass at pressures up to 8.6 GPa*. Physical Review B, vol. 81, no. 1, Janvier 2010. (Cité en page 48.)

- [91] H. C. Andersen. *Rattle : A “velocity” version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations*. Journal of Computational Physics, vol. 52, no. 1, pages 24–34, Octobre 1983. (Cité en page 53.)
- [92] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola et J. R. Haak. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. Journal of Chemical Physics, vol. 81, pages 3684–3690, Octobre 1984. (Cité en page 54.)
- [93] S. Nosé. *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*. Molecular Physics, vol. 52, no. 2, pages 255–268, 1984. (Cité en pages 55 et 72.)
- [94] W. G. Hoover. *Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions*. Physical Review A, vol. 31, no. 3, pages 1695–1697, Mars 1985. (Cité en pages 55 et 72.)
- [95] J. Clarke. *Molecular-Dynamics Studies of Glass-Formation in the Lennard-Jones Model*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, vol. 75, pages 1371–1387, 1979. (Cité en page 55.)
- [96] C. Massobrio, V. Pontikis et G. Ciccotti. *Diffusion in the Lennard-Jones Glass Model Studied by Equilibrium and Nonequilibrium Molecular-Dynamics*. Physical Review B, vol. 39, no. 4, pages 2640–2653, Février 1989. (Cité en page 55.)
- [97] F. Yonezawa. *Glass-Transition and Relaxation of Disordered Structures*. Solid State Physics-Advances in Research and Applications, vol. 45, pages 179–&, 1991. (Cité en page 55.)
- [98] J. C. Mauro et A. K. Varshneya. *Multiscale modeling of arsenic selenide glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 353, no. 13-15, pages 1226–1231, Mai 2007. (Cité en pages 55, 72 et 73.)
- [99] J. C. Mauro et A. K. Varshneya. *Multiscale modeling of GeSe₂ glass structure*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, no. 7, pages 2323–2326, Juillet 2006. (Cité en pages 55 et 56.)
- [100] P. Hohenberg et W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review B, vol. 136, no. 3B, pages B864–&, 1964. (Cité en page 56.)
- [101] W. Kohn et L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, vol. 140, no. 4A, page 1133, 1965. (Cité en page 56.)
- [102] C. Massobrio, A. Pasquarello et R. Car. *Intermediate range order and bonding character in disordered network-forming systems*. Journal of the Ame-

- rican Chemical Society, vol. 121, no. 12, pages 2943–2944, Mars 1999. (Cité en page 57.)
- [103] P. S. Salmon et I. Petri. *Structure of glassy and liquid GeSe₂*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 15, no. 16, pages S1509–S1528, Avril 2003. (Cité en page 57.)
- [104] M. Micoulaut, R. Vuilleumier et C. Massobrio. *Improved modeling of liquid GeSe₂ : Impact of the exchange-correlation functional*. Physical Review B, vol. 79, no. 21, Juin 2009. (Cité en page 58.)
- [105] L. Giacomazzi, C. Massobrio et A. Pasquarello. *Vibrational properties of vitreous GeSe₂ with the Becke–Lee–Yang–Parr density functional*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 23, no. 29, page 295401, Juillet 2011. (Cité en page 58.)
- [106] C. Massobrio, F. Cleri et R. Kozubski. *Computer simulation of disordered structures and nanosystems : An atomic-scale view*. Solid State Sciences, vol. 12, no. 2, pages 155–156, Février 2010. (Cité en page 58.)
- [107] A. C. Wright. *Neutron and X-ray amorphography*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 106, no. 1-3, pages 1–16, Décembre 1988. (Cité en page 62.)
- [108] J. Du et L. R. Corrales. *Compositional dependence of the first sharp diffraction peaks in alkali silicate glasses : A molecular dynamics study RID A-8052-2011*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 352, no. 30-31, pages 3255–3269, Septembre 2006. (Cité en pages 62, 76, 102, 121, 122 et 163.)
- [109] J. L. Yarger, K. H. Smith, R. A. Nieman, J. Diefenbacher, G. H. Wolf, B. T. Poe et P. F. McMillan. *Al Coordination Changes in High-Pressure Aluminosilicate Liquids*. Science, vol. 270, no. 5244, pages 1964–1967, Décembre 1995. (Cité en page 63.)
- [110] S. K. Sharma, D. Virgo et I. Kushiro. *Relationship between density, viscosity and structure of GeO₂ melts at low and high pressures*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 33, no. 2, pages 235–248, Juin 1979. (Cité en pages 63 et 157.)
- [111] M. Kanzaki, X. Xue et J. F. Stebbins. *Phase relations in Na₂O–SiO₂ and K₂Si₄O₉ systems up to 14 GPa and 29Si NMR study of the new high-pressure phases : implications to the structure of high-pressure silicate glasses*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, vol. 107, no. 1-3, pages 9–21, Avril 1998. (Cité en pages 63 et 141.)
- [112] S.K. Lee. *Structure of Silicate Glasses and Melts at High Pressure : Quantum Chemical Calculations and Solid-State NMR*. J. Phys. Chem. B, vol. 108, no. 19, pages 5889–5900, 2004. (Cité en pages 63, 141 et 142.)

- [113] S. K. Lee, Y. Fei, G. D. Cody et B. O. Mysen. *Order and disorder in sodium silicate glasses and melts at 10 GPa*. Geophysical Research Letters, vol. 30, page 4 PP., Août 2003. (Cité en pages 63 et 141.)
- [114] T. F. Soules et R. F. Busbey. *Sodium diffusion in alkali silicate glass by molecular dynamics*. The Journal of Chemical Physics, vol. 75, no. 2, pages 969–975, Juillet 1981. (Cité en page 63.)
- [115] T. F. Soules et R. F. Busbey. *The rheological properties and fracture of a molecular dynamic simulation of sodium silicate glass*. The Journal of Chemical Physics, vol. 78, no. 10, pages 6307–6316, Mai 1983. (Cité en page 63.)
- [116] H. Melman et S. H. Garofalini. *Microstructural evaluation of simulated sodium-silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 134, no. 1-2, pages 107–115, Septembre 1991. (Cité en page 63.)
- [117] W. Smith, G. N. Greaves et M. J. Gillan. *Computer simulation of sodium disilicate glass*. The Journal of Chemical Physics, vol. 103, no. 8, pages 3091–3097, Août 1995. (Cité en page 63.)
- [118] P. Jund, W. Kob et R. Jullien. *Channel diffusion of sodium in a silicate glass*. Physical Review B, vol. 64, no. 13, Octobre 2001. (Cité en page 63.)
- [119] J. Horbach, W. Kob et K. Binder. *Structural and dynamical properties of sodium silicate melts : an investigation by molecular dynamics computer simulation RID F-3155-2010*. Chemical Geology, vol. 174, no. 1-3, pages 87–101, Avril 2001. (Cité en pages 63, 66, 68 et 160.)
- [120] E. Sunyer, P. Jund et R. Jullien. *Characterization of channel diffusion in a sodium tetrasilicate glass via molecular-dynamics simulations*. Physical Review B, vol. 65, no. 21, Juin 2002. (Cité en page 63.)
- [121] M. Bauchy et M. Micoulaut. *From pockets to channels : Density-controlled diffusion in sodium silicates*. Physical Review B, vol. 83, no. 18, page 184118, Mai 2011. (Cité en page 63.)
- [122] J. Du et A. Cormack. *The medium range structure of sodium silicate glasses : a molecular dynamics simulation*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 349, pages 66–79, Décembre 2004. (Cité en pages 63, 64, 65, 121 et 144.)
- [123] X. L. Yuan et A. Cormack. *Si-O-Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 319, no. 1-2, pages 31–43, Mai 2003. (Cité en pages 63, 65 et 121.)

- [124] J. JKieffer. *High-frequency structural relaxation in sodium silicates — a molecular dynamic study*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 172–174, Part 2, pages 1285–1291, Septembre 1994. (Cité en page 63.)
- [125] N. Zotov. *Heat capacity of sodium silicate glasses : comparison of experiments with computer simulations*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 14, no. 45, pages 11655–11669, Novembre 2002. (Cité en page 63.)
- [126] A. Pedone, G. Malavasi, A. N. Cormack, U. Segre et M. C. Menziani. *Elastic and dynamical properties of alkali-silicate glasses from computer simulations techniques*. Theoretical Chemistry Accounts, vol. 120, no. 4-6, pages 557–564, Mars 2008. (Cité en page 63.)
- [127] A. Tilocca. *Sodium migration pathways in multicomponent silicate glasses : Car-Parrinello molecular dynamics simulations RID B-6460-2008*. Journal of Chemical Physics, vol. 133, no. 1, Juillet 2010. (Cité en page 63.)
- [128] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas et T. Charpentier. *Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations RID B-7574-2011 RID A-3557-2010*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 75, no. 9, pages 2453–2469, Mai 2011. (Cité en page 63.)
- [129] Y. Tokuda, T. Oka, M. Takahashi et T. Yoko. *Inhomogeneous distribution of Na+ in alkali silicate glasses*. Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 119, no. 1396, pages 909–915, Décembre 2011. (Cité en page 63.)
- [130] P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes et P. Chieux. *Medium-Range Order in the Cation Distribution of a Calcium Silicate Glass*. Nature, vol. 350, no. 6320, pages 675–677, Avril 1991. (Cité en page 63.)
- [131] M. C. Wilding, C. J. Benmore, J. A. Tangeman et S. Sampath. *Evidence of different structures in magnesium silicate liquids : coordination changes in forsterite- to enstatite-composition glasses*. Chemical Geology, vol. 213, no. 1-3, pages 281–291, Décembre 2004. (Cité en page 63.)
- [132] T. Taniguchi, M. Okuno et T. Matsumoto. *X-ray diffraction and EXAFS studies of silicate glasses containing Mg, Ca and Ba atoms*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 211, no. 1-2, pages 56–63, Avril 1997. (Cité en page 63.)
- [133] J. Zhao, P. H. Gaskell, M. M. Cluckie et A. K. Soper. *A neutron diffraction, isotopic substitution study of the structure of Li₂O 2SiO₂ glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 232, pages 721–727, Juillet 1998. (Cité en pages 63 et 122.)

- [134] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J. M. Delaye et G. Calas. *Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 332, no. 1-3, pages 255–270, Décembre 2003. (Cité en page 63.)
- [135] P. B. Narottam et R. H. Doremus. Handbook of glass properties. Academic. Orlando, 1986. (Cité en page 63.)
- [136] Y. Guissani et B. Guillot. *A numerical investigation of the liquid-vapor coexistence curve of silica*. Journal of Chemical Physics, vol. 104, no. 19, pages 7633–7644, Mai 1996. (Cité en page 64.)
- [137] W. Smith et I. T. Todorov. *A short description of DL_POLY*. Molecular Simulation, vol. 32, no. 12-13, pages 935–943, Novembre 2006. (Cité en page 64.)
- [138] A. C. Wright, A. G. Clare, B. Bachra, R. N. Sinclair, A. C. Hannon et B. Vessal. *Neutron diffraction studies of silicate glasses*. Toledo, OH, USA, Juillet 1991. Publ by American Crystallographic Assoc, New York, NY, United States. (Cité en pages 64, 65, 102, 139 et 160.)
- [139] A. C. Wright, C. J. Simmons et O. H. El-Bayoumi. Experimental techniques of glass science. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993. (Cité en page 65.)
- [140] H. F. Poulsen, J. Neufeind, H. B. Neumann, J. R. Schneider et M. D. Zeidler. *Amorphous Silica Studied by High-Energy X-Ray-Diffraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 188, no. 1-2, pages 63–74, Juillet 1995. (Cité en page 65.)
- [141] Y. P. Gupta et T. B. King. *Self-Diffusion of Sodium in Sodium Silicate Liquids*. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, vol. 239, no. 11, pages 1701–&, 1967. (Cité en pages 66 et 68.)
- [142] G. D. Negodaev, I. A. Ivanov et K. K. Evstop'ev. *Sodium diffusion in sodium silicates*. Elektrokhim, vol. 8, no. 234, 1972. (Cité en pages 66 et 68.)
- [143] M. Truhlaro et O. Veprek. *Dissolving of Vitreous SiO₂ in Various Types of Glass Melts Under Conditions of Free Convection*. Silikaty, vol. 14, no. 1, pages 1–&, 1970. (Cité en pages 66 et 68.)
- [144] J. R. Johnson, R. H. Bristow et H. H. Blau. *Diffusion of Ions in Some Simple Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 34, no. 6, page 165–172, 1951. (Cité en page 68.)
- [145] G. J. Kramer, A. J. M. Deman et R. A. Vansanten. *Zeolites Versus Aluminosilicate Clusters - the Validity of a Local Description*. Journal of the

- American Chemical Society, vol. 113, no. 17, pages 6435–6441, Août 1991. (Cité en page 66.)
- [146] M. Hemmati et C. A. Angell. *IR absorption of silicate glasses studied by ion dynamics computer simulation .1. IR spectra of SiO₂ glass in the rigid ion model approximation*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 217, no. 2-3, pages 236–249, Septembre 1997. (Cité en page 66.)
- [147] P. Boolchand. *Résultats non publiés, voir la référence suivante.*, 2012. (Cité en pages 69, 71, 94 et 105.)
- [148] D. G. Georgiev, P. Boolchand et M. Micoulaut. *Rigidity transitions and molecular structure of As_xSe_{1-x} glasses*. Physical Review B, vol. 62, no. 14, pages R9228–R9231, Octobre 2000. (Cité en pages 69, 70, 71, 94, 97, 105, 109 et 158.)
- [149] E. J. Felty et M. B. Meyers. *Preparation and Properties of Vitreous As₂Se₃*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 112, no. 8, pages C187–&, 1965. (Cité en page 69.)
- [150] M. Micoulaut. *The slope equations : A universal relationship between local structure and glass transition temperature*. European Physical Journal B, vol. 1, no. 3, pages 277–294, Février 1998. (Cité en page 69.)
- [151] M. Rubinste et P. C. Taylor. *Nuclear-Quadrupole Resonance in Amorphous Materials - As-75 NQR in As₂*. Report of Nrl Progress, no. JUL, pages 3–9, 1974. (Cité en page 69.)
- [152] J. C. Phillips, C. A. Beevers et S. Gould. *Molecular-Structure of As₂Se₃ Glass*. Physical Review B, vol. 21, no. 12, pages 5724–5732, 1980. (Cité en page 69.)
- [153] P. Boolchand, W. J. Bresser et P. Suranyi. *The Molecular-Structure of As₂Se₃ Glass*. Hyperfine Interactions, vol. 27, no. 1-4, pages 385–388, Février 1986. (Cité en page 69.)
- [154] S. Hosokawa. *Non publié*, 2012. (Cité en page 71.)
- [155] T. Wagner et S. O. Kasap. *Glass transformation, heat capacity and structure of As_xSe_{1-x} glasses studied by modulated temperature differential scanning calorimetry experiments*. Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, vol. 74, no. 6, pages 667–680, Décembre 1996. (Cité en page 71.)
- [156] E. Diemann. *Amorphous Arsenic Pentasulfide - Structure and Electronic-Structure*. Revue De Chimie Minerale, vol. 16, no. 4, pages 237–244, 1979. (Cité en page 71.)

- [157] A. D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, vol. 38, no. 6, pages 3098–3100, 1988. (Cité en page 71.)
- [158] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, vol. 37, no. 2, pages 785–789, Janvier 1988. (Cité en page 71.)
- [159] P. E. Blöchl et M. Parrinello. *Adiabaticity in first-principles molecular dynamics*. Physical Review B, vol. 45, no. 16, pages 9413–9416, Avril 1992. (Cité en page 72.)
- [160] M. Fabian, E. Svab, V. Pamukchieva, A. Szekeres, S. Vogel et U. Ruett. *Study of As_2Se_3 and As_2Se_2Te glass structure by neutron- and X-ray diffraction methods*. In D. DimovaMalinovska, D. Nesheva, A. G. Petrov et M. T. Primatarowa, éditeurs, 16 Iscmp : Progress in Solid State and Molecular Electronics, Ionics and Photonics, volume 253. Iop Publishing Ltd, Bristol, 2010. (Cité en pages 72, 73 et 75.)
- [161] J. Li et D. A. Drabold. *First-principles molecular-dynamics study of glassy As_2Se_3* . Physical Review B, vol. 61, no. 18, pages 11998–12004, Mai 2000. (Cité en pages 72 et 73.)
- [162] E. Bychkov, C. J. Benmore et D. L. Price. *Compositional changes of the first sharp diffraction peak in binary selenide glasses*. Physical Review B, vol. 72, no. 17, Novembre 2005. (Cité en pages 74, 75 et 88.)
- [163] M. Bauchy, M. Micoulaut, M. Celino, S. Le Roux, M. Boero et C. Massobrio. *Angular rigidity in tetrahedral network glasses with changing composition*. Physical Review B, vol. 84, no. 5, pages 54201–54209, Août 2011. (Cité en page 74.)
- [164] M. Bauchy et M. Micoulaut. *Atomic scale foundation of temperature-dependent bonding constraints in network glasses and liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357, no. 14, pages 2530–2537, Juillet 2011. (Cité en page 74.)
- [165] J. Du et L. R. Corrales. *First sharp diffraction peak in silicate glasses : Structure and scattering length dependence*. Physical Review B, vol. 72, no. 9, page 092201, 2005. (Cité en pages 76, 121 et 161.)
- [166] M. F. Thorpe et P. M. Duxbury, éditeurs. *Rigidity theory and applications*. Springer, 1 édition, Mai 1999. (Cité en page 81.)
- [167] M. Micoulaut, Y. Guissani et B. Guillot. *Simulated structural and thermal properties of glassy and liquid germania*. Physical Review E, vol. 73, no. 3, Mars 2006. (Cité en pages 81, 138 et 157.)

- [168] M. Micoulaut. *A comparative numerical analysis of liquid silica and germania*. Chemical Geology, vol. 213, no. 1-3, pages 197–205, Décembre 2004. (Cité en page 81.)
- [169] M. Micoulaut. *Structure of densified amorphous germanium dioxide*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 16, no. 10, pages L131–L138, Mars 2004. (Cité en page 81.)
- [170] R. D. Oeffner et S. R. Elliott. *Interatomic potential for germanium dioxide empirically fitted to an ab initio energy surface*. Physical Review B, vol. 58, no. 22, pages 14791–14803, Décembre 1998. (Cité en page 81.)
- [171] C. Massobrio, M. Micoulaut et P. S. Salmon. *Impact of the exchange-correlation functional on the structure of glassy GeSe₂*. Solid State Sciences, vol. 12, no. 2, pages 199–203, Février 2010. (Cité en page 81.)
- [172] M. Celino et C. Massobrio. *Origin of network connectivity and structural units in amorphous SiSe₂*. Physical Review Letters, vol. 90, no. 12, Mars 2003. (Cité en pages 81 et 84.)
- [173] D. R. Uhlmann et N. J. Kreidl, éditeurs. *Glass : Science and technology*, vol. 1 : Glass-forming systems. Academic Pr, Mai 1983. (Cité en page 81.)
- [174] L. Aljihmani, V. Vassilev et T. Hristova-Vasileva. *Cooling rate and situation of the glass-forming border in the GeSe₂-Sb₂Te₃-PbSb₂Te₄ system*. Revue de Métallurgie, vol. 109, no. 01, pages 21–26, 2012. (Cité en page 81.)
- [175] R. Hussin, R. Dupree et D. Holland. *The Ge- \hat{O} -Ge bond angle distribution in GeO₂ glass : a NMR determination*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 246, no. 3, pages 159–168, Mai 1999. (Cité en page 83.)
- [176] C. Massobrio et A. Pasquarello. *Short and intermediate range order in amorphous GeSe₂*. Physical Review B, vol. 77, no. 14, page 144207, Avril 2008. (Cité en page 83.)
- [177] D. Selvanathan, W. J. Bresser et P. Boolchand. *Stiffness transitions in SixSe1-x glasses from Raman scattering and temperature-modulated differential scanning calorimetry*. Physical Review B, vol. 61, no. 22, pages 15061–15076, Juin 2000. (Cité en page 84.)
- [178] R. Azoulay, H. Thibierge et A. Brenac. *Devitrification Characteristics of Ge_xSe_{1-x} Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 18, no. 1, pages 33–53, 1975. (Cité en page 87.)
- [179] M. T. M. Shatnawi, C. L. Farrow, P. Chen, P. Boolchand, A. Sartbaeva, M. F. Thorpe et S. J. L. Billinge. *Search for a structural response to the*

- intermediate phase in Ge_xSe_{1-x} glasses.* Physical Review B, vol. 77, no. 9, page 094134, Mars 2008. (Cité en pages 88 et 104.)
- [180] S. R. Elliott. *Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 182, no. 1–2, pages 40–48, Mars 1995. (Cité en pages 101 et 102.)
- [181] S. R. Elliott. *Origin of the 1st-sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses.* Physical Review Letters, vol. 67, no. 6, pages 711–714, Août 1991. (Cité en page 101.)
- [182] A. P. Sokolov, A. Kisliuk, M. Soltwisch et D. Quitmann. *Medium-range order in glasses - comparison of Raman and diffraction measurements.* Physical Review Letters, vol. 69, no. 10, pages 1540–1543, Septembre 1992. (Cité en page 101.)
- [183] M. Wilson et P. A. Madden. *“Prepeaks” and “first sharp diffraction peaks” in computer simulations of strong and fragile ionic liquids.* Physical Review Letters, vol. 72, no. 19, pages 3033–3036, Mai 1994. (Cité en page 101.)
- [184] H. Tatlipinar, Z. Akdeniz, G. Baldi et M. P. Tosi. *Atomic size effects on local coordination and medium-range order in molten trivalent metal chlorides.* Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 4, no. 46, pages 8933–8944, Novembre 1992. (Cité en page 101.)
- [185] H. Iyetomi et P. Vashishta. *Atomic-size effects on medium-range order in glasses.* Physical Review B, vol. 47, no. 6, pages 3063–3069, Février 1993. (Cité en page 101.)
- [186] J Dixmier. *Hole generation of prepeaks in diffraction patterns of glasses.* Journal De Physique I, vol. 2, no. 6, pages 1011–1027, Juin 1992. (Cité en page 102.)
- [187] A. Uhlherr et S. R. Elliott. *Extended-range propagated order in amorphous solids.* Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 6, no. 8, pages L99–L105, Février 1994. (Cité en page 102.)
- [188] J. M. Zaug, A. K. Soper et S. M. Clark. *Pressure-dependent structures of amorphous red phosphorus and the origin of the first sharp diffraction peaks.* Nature Materials, vol. 7, no. 11, pages 890–899, Octobre 2008. (Cité en page 102.)
- [189] J. G ttlicher et H. J. Pentinghaus. *Compositional influence on shape and position of the first sharp diffraction peak (FSDP) in silicate and germanate glasses.* Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 100, no. 9, pages 1563–1568, 1996. (Cité en page 102.)

- [190] N. Zotov, H. Keppler, A. C. Hannon et A. K. Soper. *The effect of water on the structure of silicate glasses — A neutron diffraction study*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 202, no. 1-2, pages 153–163, Juillet 1996. (Cité en page 102.)
- [191] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman Sci. & Tech. Essex, 1990. (Cité en page 102.)
- [192] S. Susman, K. J. Volin, R. C. Liebermann, G. D. Gwanmesia et W. F. Wang. *Structural changes in Irreversibly densified fused-silica - Implications for the chemical resistance of high-level nuclear waste glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 31, no. 4, pages 144–150, Août 1990. (Cité en page 102.)
- [193] N. Zotov, Y. Yanev, M. Epelbaum et L. Konstantinov. *Effect of water on the structure of rhyolite glasses - X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 142, pages 234–246, 1992. (Cité en page 102.)
- [194] D. Sharma, S. Sampath, N. P. Lalla et A. M. Awasthi. *Mesosopic organization and structural phases in network-forming $GexSe_{1-x}$ glasses*. Physica B : Condensed Matter, vol. 357, no. 3–4, pages 290–298, Mars 2005. (Cité en page 104.)
- [195] G. Chen, F. Inam et D. A. Drabold. *Structural origin of the intermediate phase in Ge–Se glasses*. Applied Physics Letters, vol. 97, no. 13, pages 131901–131901–3, Septembre 2010. (Cité en page 104.)
- [196] G. Lucovsky et J. C. Phillips. *Symmetry determined medium range order (MRO) contributions to the first sharp diffraction peak (FSDP) in non-crystalline oxide and chalcogenide glasses*. physica status solidi (b), vol. 246, no. 8, page 1806–1812, 2009. (Cité en page 104.)
- [197] G. Lucovsky et J. C Phillips. *Nano-regime Length Scales Extracted from the First Sharp Diffraction Peak in Non-crystalline SiO_2 and Related Materials : Device Applications*. Nanoscale Research Letters, vol. 5, no. 3, page 550, Janvier 2010. (Cité en page 104.)
- [198] J. C. Phillips. *Microscopic Reversibility, Space-Filling, and Internal Stress in Strong Glasses*. arXiv :cond-mat/0606418, Juin 2006. (Cité en page 104.)
- [199] M. Micoulaut et C. Massobrio. *Improving the structural description of high-temperature liquid $GeSe_2$ from ab initio molecular dynamics simulations*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 11, no. 12, pages 1907–1914, Décembre 2009. (Cité en page 106.)

- [200] Y. Wang, M. Nakamura, O. Matsuda et K. Murase. *Rigidity percolation and structure of Ge-Se system*. Physica B : Condensed Matter, vol. 263–264, pages 313–316, Mars 1999. (Cité en page 107.)
- [201] G. Yang, O. Gulbiten, Y. Gueguen, B. Bureau, JC. Sangleboeuf, C. Roiland, E. A. King et P. Lucas. *Fragile-strong behavior in the As_xSe_{1-x} glass forming system in relation to structural dimensionality*. Physical Review B, vol. 85, no. 14, Avril 2012. (Cité en pages 107 et 109.)
- [202] M. Bauchy, B. Guillot, M. Micoulaut et N. Sator. *Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : a numerical investigation*. arXiv :1201.6518, Janvier 2012. (Cité en page 108.)
- [203] F. J. Bermejo, C. Cabrillo, E. Bychkov, P. Fouquet, G. Ehlers, W. Haeussler, D. L. Price et M. L. Saboungi. *Tracking the effects of rigidity percolation down to the liquid state : Relaxational dynamics of binary chalcogen melts*. Physical Review Letters, vol. 100, no. 24, Juin 2008. (Cité en page 112.)
- [204] E. L. Gjersing, S. Sen et R. E. Youngman. *Mechanistic understanding of the effect of rigidity percolation on structural relaxation in supercooled germanium selenide liquids*. Physical Review B, vol. 82, no. 1, Juillet 2010. (Cité en page 112.)
- [205] P. K. Gupta et J. C. Mauro. *Composition dependence of glass transition temperature and fragility. I. A topological model incorporating temperature-dependent constraints*. The Journal of Chemical Physics, vol. 130, no. 9, pages 094503–094503–8, Mars 2009. (Cité en pages 112, 114, 136, 149 et 175.)
- [206] J. C. Mauro, P. K. Gupta et R. J. Loucks. *Composition dependence of glass transition temperature and fragility. II. A topological model of alkali borate liquids*. The Journal of Chemical Physics, vol. 130, no. 23, pages 234503–234503–8, Juin 2009. (Cité en pages 112, 114 et 175.)
- [207] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro et Y. Yue. *Prediction of Glass Hardness Using Temperature-Dependent Constraint Theory*. Physical Review Letters, vol. 105, no. 11, page 115503, 2010. (Cité en pages 112 et 114.)
- [208] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, S. Sen et Y. Yue. *Quantitative Design of Glassy Materials Using Temperature-Dependent Constraint Theory*. Chemistry of Materials, vol. 22, no. 18, pages 5358–5365, Septembre 2010. (Cité en page 112.)
- [209] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, S. Sen, J. Deubener et Y. Yue. *Impact of network topology on cationic diffusion and hardness of borate glass surfaces*. Journal of Chemical Physics, vol. 133, no. 15, Octobre 2010. (Cité en page 112.)

- [210] J. O. Bockris, J. D. Mackenzie et J. A. Kitchener. *Viscous Flow in Silica and Binary Liquid Silicates*. Transactions of the Faraday Society, vol. 51, no. 12, pages 1734–1748, 1955. (Cité en pages 118, 154 et 155.)
- [211] K. Otto et M. E. Milberg. *Ionic Conduction in Alkali and Thallium Silicate Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 51, no. 6, pages 326–&, 1968. (Cité en page 120.)
- [212] M. Micoulaut. *Constrained interactions, rigidity, adaptative networks, and their role for the description of silicates*. American Mineralogist, vol. 93, no. 11-12, pages 1732–1748, Décembre 2008. (Cité en page 120.)
- [213] N ; P. Bansal et R. H. Doremus. Handbook of glass properties. Academic Press, Juin 1986. (Cité en page 121.)
- [214] A. C. Hannon, B. Vessal et J. M. Parker. *The Structure of Alkali Silicate-Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 150, no. 1-3, pages 97–102, Novembre 1992. (Cité en page 122.)
- [215] H. Uhlig, M. J. Hoffmann, H. P. Lamparter, F. Aldinger, R. Bellissent et S. Steeb. *Short-range and medium-range order in lithium silicate glasses .1. Diffraction experiments and results*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 79, no. 11, pages 2833–2838, Novembre 1996. (Cité en page 122.)
- [216] J. Habasaki, I. Okada et Y. Hiwatari. *Md Study of the Mixed-Alkali Effect in a Lithium Potassium Metasilicate Glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 183, no. 1-2, pages 12–21, Avril 1995. (Cité en page 122.)
- [217] M. S. Shell, P. G. Debenedetti et A. Z. Panagiotopoulos. *Molecular structural order and anomalies in liquid silica*. Physical Review E, vol. 66, no. 1, page 011202, Juillet 2002. (Cité en pages 136, 146 et 156.)
- [218] M. Micoulaut. *Linking rigidity transitions with enthalpic changes at the glass transition and fragility : insight from a simple oscillator model*. Journal of Physics-Condensed Matter, vol. 22, no. 28, Juillet 2010. (Cité en pages 136 et 159.)
- [219] Jason Diefenbacher, P. F. McMillan et G. H. Wolf. *Molecular Dynamics Simulations of Na₂Si₄O₉ Liquid at High Pressure*. J. Phys. Chem. B, vol. 102, no. 16, pages 3003–3008, 1998. (Cité en page 137.)
- [220] V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O. B. Tsiok, A. G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura et H. Saitoh. *Nature of the Structural Transformations in B₂O₃ Glass under High Pressure*. Physical Review Letters, vol. 101, no. 3, page 035702, Juillet 2008. (Cité en page 137.)

- [221] Y. Guissani et B. Guillot. *A computer simulation study of the liquid–vapor coexistence curve of water*. The Journal of Chemical Physics, vol. 98, no. 10, page 8221, Mai 1993. (Cité en page 137.)
- [222] F. H. Ree. *Analytic representation of thermodynamic data for the Lennard-Jones fluid*. The Journal of Chemical Physics, vol. 73, no. 10, page 5401, Novembre 1980. (Cité en page 137.)
- [223] F. Birch. *Elasticity and constitution of the Earth's interior*. Journal of Geophysical Research, vol. 57, no. 2, pages PP. 227–286, 1952. (Cité en page 137.)
- [224] S. K. Saxena, N. Chatterjee, Y. Fei et G. Shen. *Thermodynamics data on oxydes and silicates*. Springer, New York, 1993. (Cité en page 137.)
- [225] C. B. Agee. *Crystal-liquid density inversions in terrestrial and lunar magmas*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, vol. 107, no. 1-3, pages 63–74, Avril 1998. (Cité en page 138.)
- [226] S. Webb et P. Courtial. *Compressibility of melts in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 60, no. 1, pages 75–86, Janvier 1996. (Cité en page 138.)
- [227] John S. Tse, D. D. Klug et Y. Le Page. *High-pressure densification of amorphous silica*. Physical Review B, vol. 46, no. 10, pages 5933–5938, 1992. (Cité en page 141.)
- [228] J. Horbach. *Molecular dynamics computer simulation of amorphous silica under high pressure*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 20, no. 24, page 244118, Juin 2008. (Cité en page 141.)
- [229] J. A. Tossell et J. Horbach. *O Triclusters Revisited : Classical MD and Quantum Cluster Results for Glasses of Composition (Al₂O₃)₂(SiO₂)*. J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 5, pages 1794–1797, 2005. (Cité en page 142.)
- [230] L. Adkins et A. Cormack. *Large-scale simulations of sodium silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357, no. 14, pages 2538–2541, Juillet 2011. (Cité en page 144.)
- [231] J. Tan, S. R. Zhao, W. F. Wang, G. Davies et X. X. Mo. *The effect of cooling rate on the structure of sodium silicate glass*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, vol. 106, no. 3, pages 295–299, Février 2004. (Cité en page 144.)
- [232] P. L. Chau et A. J. Hardwick. *A new order parameter for tetrahedral configurations*. Molecular Physics, vol. 93, no. 3, pages 511–518, Février 1998. (Cité en page 146.)

- [233] J. R. Errington et P. G. Debenedetti. *Relationship between structural order and the anomalies of liquid water*. Nature, vol. 409, no. 6818, pages 318–321, Janvier 2001. (Cité en pages 146 et 156.)
- [234] B. S. Jabes, M. Agarwal et C. Chakravarty. *Tetrahedral order, pair correlation entropy, and waterlike liquid state anomalies : Comparison of GeO_2 with BeF_2 , SiO_2 , and H_2O* . The Journal of Chemical Physics, vol. 132, no. 23, pages 234507–234507–12, Juin 2010. (Cité en page 146.)
- [235] J. R. Rustad, D. A. Yuen et F. J. Spera. *Molecular-Dynamics of Liquid SiO_2 Under High-Pressure*. Physical Review A, vol. 42, no. 4, pages 2081–2089, Août 1990. (Cité en page 151.)
- [236] J. R. Rustad, D. A. Yuen et F. J. Spera. *Molecular-Dynamics of Amorphous Silica at Very High-Pressures (135 GPa) - Thermodynamics and Extraction of Structures Through Analysis of Voronoi Polyhedra*. Physical Review B, vol. 44, no. 5, pages 2108–2121, Août 1991. (Cité en page 151.)
- [237] J. R. Rustad, D. A. Yuen et F. J. Spera. *Coordination Variability and the Structural Components of Silica Glass Under High-Pressures*. Chemical Geology, vol. 96, no. 3-4, pages 421–437, Avril 1992. (Cité en page 151.)
- [238] E. A. Wasserman, D. A. Yuen et J. R. Rustad. *Molecular-Dynamics Study of the Transport-Properties of Perovskite Melts Under High-Temperature and Pressure Conditions*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 114, no. 2-3, pages 373–384, Janvier 1993. (Cité en page 151.)
- [239] J. D. Kubicki et A. C. Lasaga. *Molecular-Dynamics Simulations of SiO_2 Melt and Glass - Ionic and Covalent Models*. American Mineralogist, vol. 73, no. 9-10, pages 941–955, Octobre 1988. (Cité en page 151.)
- [240] J. D. Kubicki et A. C. Lasaga. *Molecular-Dynamics Simulations of Pressure and Temperature Effects on MgSiO_3 and Mg_2SiO_4 Melts and Glasses*. Physics and Chemistry of Minerals, vol. 17, no. 8, pages 661–673, 1991. (Cité en page 151.)
- [241] J. D. Kubicki, G. E. Muncill et A. C. Lasaga. *Chemical Diffusion in Melts on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Join Under High-Pressures*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 54, no. 10, pages 2709–2715, Octobre 1990. (Cité en page 151.)
- [242] J. D. Kubicki, R. J. Hemley et A. M. Hofmeister. *Raman and Infrared Study of Pressure-Induced Structural-Changes in MgSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and CaSiO_3 Glasses*. American Mineralogist, vol. 77, no. 3-4, pages 258–269, Avril 1992. (Cité en page 151.)

- [243] D. Giordano, J. K. Russell et D. B. Dingwell. *Viscosity of magmatic liquids : A model*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 271, no. 1-4, pages 123–134, Juillet 2008. (Cité en page 152.)
- [244] B. O. Mysen et P. Richet. *Silicate glasses and melts : Properties and structure*. Elsevier, Août 2005. (Cité en page 152.)
- [245] C. M. Scarfe. *Viscosity of Basic Magmas at Varying Pressure*. Nature-Physical Science, vol. 241, no. 109, pages 101–102, 1973. (Cité en pages 152 et 157.)
- [246] I. Kushiro, H. S. Yoder et B. O. Mysen. *Viscosities of Basalt and Andesite Melts at High-Pressures*. Journal of Geophysical Research, vol. 81, no. 35, pages 6351–6356, 1976. (Cité en pages 152 et 157.)
- [247] I. Kushiro. *Viscosity and Structural-Changes of Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) Melt at High-Pressures*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 41, no. 1, pages 87–90, 1978. (Cité en pages 152 et 157.)
- [248] I. Kushiro. *Viscosity of Partial Melts in the Upper Mantle*. Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets, vol. 91, no. B9, pages 9343–9350, Août 1986. (Cité en pages 152 et 157.)
- [249] M. Brearley, J. E. Dickinson et C. M. Scarfe. *Pressure-Dependence of Melt Viscosities on the Join Diopside-Albite*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 50, no. 12, pages 2563–2570, Décembre 1986. (Cité en pages 152 et 157.)
- [250] T. Dunn et C. M. Scarfe. *Variation of the Chemical Diffusivity of Oxygen and Viscosity of an Andesite Melt with Pressure at Constant Temperature*. Chemical Geology, vol. 54, no. 3-4, pages 203–215, Février 1986. (Cité en pages 152 et 157.)
- [251] S. Mori, E. Ohtani et A. Suzuki. *Viscosity of the albite melt to 7 GPa at 2000 K*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 175, no. 1-2, pages 87–92, Janvier 2000. (Cité en pages 152 et 157.)
- [252] A. Suzuki, E. Ohtani, K. Funakoshi, H. Terasaki et T. Kubo. *Viscosity of albite melt at high pressure and high temperature*. Physics and Chemistry of Minerals, vol. 29, no. 3, pages 159–165, Avril 2002. (Cité en pages 152 et 157.)
- [253] A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki et K. Funakoshi. *Viscosity of silicate melts in $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ system at high pressure*. Physics and Chemistry of Minerals, vol. 32, no. 2, pages 140–145, Juin 2005. (Cité en pages 152 et 157.)

- [254] A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki, K. Nishida, H. Hayashi, T. Sakamaki, Y. Shibazaki et T. Kikegawa. *Pressure and temperature dependence of the viscosity of a $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ melt*. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 38, no. 1, pages 59–64, Janvier 2011. (Cité en pages 152 et 157.)
- [255] J. E. Reid, B. T. Poe, D. C. Rubie, N. Zotov et M. Wiedenbeck. *The self-diffusion of silicon and oxygen in diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) liquid up to 15 GPa*. *Chemical Geology*, vol. 174, no. 1-3, pages 77–86, Avril 2001. (Cité en page 152.)
- [256] J. E. Reid, A. Suzuki, K. I. Funakoshi, H. Terasaki, B. T. Poe, D. C. Rubie et E. Ohtani. *The viscosity of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ liquid at pressures up to 13 GPa*. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 139, no. 1-2, pages 45–54, Septembre 2003. (Cité en pages 152 et 157.)
- [257] D. Tinker, C. E. Leshner, G. M. Baxter, T. Uchida et Y. B. Wang. *High-pressure viscometry of polymerized silicate melts and limitations of the Eyring equation*. *American Mineralogist*, vol. 89, no. 11-12, pages 1701–1708, Décembre 2004. (Cité en pages 152 et 157.)
- [258] C. Liebske, B. Schmickler, H. Terasaki, B. T. Poe, A. Suzuki, K. Funakoshi, R. Ando et D. C. Rubie. *Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa : Implications for magma ocean viscosities*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 240, no. 3-4, pages 589–604, Décembre 2005. (Cité en pages 152 et 157.)
- [259] P. Ardia, D. Giordano et M. W. Schmidt. *A model for the viscosity of rhyolite as a function of H_2O -content and pressure : A calibration based on centrifuge piston cylinder experiments*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 72, no. 24, pages 6103–6123, Décembre 2008. (Cité en pages 152 et 157.)
- [260] P. Del Gaudio et H. Behrens. *An experimental study on the pressure dependence of viscosity in silicate melts*. *Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 4, Juillet 2009. (Cité en page 152.)
- [261] B. T. Poe, P. F. McMillan, D. C. Rubie, S. Chakraborty, J. Yarger et J. Diefenbacher. *Silicon and oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 gigapascals and 2800 kelvin*. *Science*, vol. 276, no. 5316, pages 1245–1248, Mai 1997. (Cité en pages 152 et 156.)
- [262] D. Tinker, C. E. Leshner et I. D. Hutcheon. *Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 67, no. 1, pages 133–142, Janvier 2003. (Cité en page 152.)
- [263] M. P. Allen et D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford science publications. Clarendon press, Oxford, 1987. (Cité en pages 152 et 153.)

- [264] J.P. Boon et S. Yip. *Molecular hydrodynamics*. Courier Dover Publications, Janvier 1992. (Cité en page 153.)
- [265] S. H. Lee. *Molecular dynamics simulation study of the transport properties of liquid argon : The Green-Kubo formula revisited*. Bulletin of the Korean Chemical Society, vol. 28, no. 8, pages 1371–1374, Août 2007. (Cité en page 153.)
- [266] A. W. Lees et S. F. Edwards. *Computer Study of Transport Processes Under Extreme Conditions*. Journal of Physics Part C Solid State Physics, vol. 5, no. 15, pages 1921–&, 1972. (Cité en page 153.)
- [267] O. Borodin, G. D. Smith et H. Kim. *Viscosity of a Room Temperature Ionic Liquid : Predictions from Nonequilibrium and Equilibrium Molecular Dynamics Simulations*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 113, no. 14, pages 4771–4774, Avril 2009. (Cité en page 153.)
- [268] G. A. Fernandez, J. Vrabec et H. Hasse. *A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids*. Fluid Phase Equilibria, vol. 221, no. 1-2, pages 157–163, Juillet 2004. (Cité en page 153.)
- [269] F. J. Cherne et P. A. Deymier. *Calculation of viscosity of liquid nickel by molecular dynamics methods*. Scripta Materialia, vol. 39, no. 11, pages 1613–1616, Novembre 1998. (Cité en page 153.)
- [270] H. Ogawa, Y. Shiraishi, K. Kawamura et T. Yokokawa. *Molecular-Dynamics Study on the Shear Viscosity of Molten $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$* . Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 119, no. 2, pages 151–158, Avril 1990. (Cité en page 153.)
- [271] J. Horbach et W. Kob. *Static and dynamic properties of a viscous silica melt*. Physical Review B, vol. 60, no. 5, pages 3169–3181, Août 1999. (Cité en page 153.)
- [272] J. L. Barrat, J. Badro et P. Gillet. *A strong to fragile transition in a model of liquid silica*. Molecular Simulation, vol. 20, no. 1-2, pages 17–25, 1997. (Cité en page 153.)
- [273] D. J. Lacks, D. B. Rear et James A. Van Orman. *Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volumes of liquids along the MgO-SiO_2 join as functions of pressure*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 71, no. 5, pages 1312–1323, Mars 2007. (Cité en pages 153 et 155.)

- [274] O. Adjaoud, G. Steinle-Neumann et S. Jahn. *Simulation of Mg_2SiO_4 liquid under high pressure from molecular dynamics*. Chemical Geology, vol. 256, no. 3-4, pages 185–192, Novembre 2008. (Cité en pages 153 et 155.)
- [275] O. Adjaoud, G. Steinle-Neumann et S. Jahn. *Transport properties of Mg_2SiO_4 liquid at high pressure : Physical state of a magma ocean*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 312, no. 3-4, pages 463–470, Décembre 2011. (Cité en page 153.)
- [276] F. J. Spera, M. S. Ghiorso et D. Nevins. *Structure, thermodynamic and transport properties of liquid $MgSiO_3$: Comparison of molecular models and laboratory results*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 75, no. 5, pages 1272–1296, Mars 2011. (Cité en pages 153 et 155.)
- [277] B. B. Karki et L. Stixrude. *First-Principles Study of Enhancement of Transport Properties of Silica Melt by Water*. Physical Review Letters, vol. 104, no. 21, Mai 2010. (Cité en page 154.)
- [278] B. B. Karki et L. P. Stixrude. *Viscosity of $MgSiO_3$ Liquid at Earth's Mantle Conditions : Implications for an Early Magma Ocean*. Science, vol. 328, no. 5979, pages 740–742, Mai 2010. (Cité en pages 154 et 155.)
- [279] B. B. Karki, B. Bohara et L. Stixrude. *First-principles study of diffusion and viscosity of anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) liquid at high pressure*. American Mineralogist, vol. 96, no. 5-6, pages 744–751, Juin 2011. (Cité en page 154.)
- [280] D. B. Ghosh et B. B. Karki. *Diffusion and viscosity of Mg_2SiO_4 liquid at high pressure from first-principles simulations*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 75, no. 16, pages 4591–4600, Août 2011. (Cité en page 154.)
- [281] M. Bauchy. *Structural, vibrational, and thermal properties of densified silicates : Insights from molecular dynamics*. The Journal of chemical physics, vol. 137, no. 4, Juillet 2012. (Cité en page 154.)
- [282] R. Vuilleumier, N. Sator et B. Guillot. *Computer modeling of natural silicate melts : What can we learn from ab initio simulations*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 73, no. 20, pages 6313–6339, Octobre 2009. (Cité en page 155.)
- [283] M. J. Toplis et D. B. Dingwell. *Shear viscosities of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, and $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ liquids : Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 68, no. 24, pages 5169–5188, Décembre 2004. (Cité en page 157.)

- [284] Y. Bottinga et P. Richet. *Silicate Melts - the Anomalous Pressure-Dependence of the Viscosity*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 59, no. 13, pages 2725–2731, Juillet 1995. (Cité en page 157.)
- [285] P. K. Gupta. *Negative-Pressure Dependence of Viscosity*. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, no. 7, pages C152–C153, Juillet 1987. (Cité en page 157.)
- [286] R. Knoche, D. D. Dingwell, F. A. Seifert et S. L. Webb. *Nonlinear Properties of Supercooled Liquids in the System Na₂O-SiO₂*. *Chemical Geology*, vol. 116, no. 1-2, pages 1–16, Septembre 1994. (Cité en page 157.)
- [287] H. S. Waff. *Pressure-Induced Coordination Changes in Magmatic Liquids*. *Geophysical Research Letters*, vol. 2, no. 5, pages 193–196, 1975. (Cité en page 157.)
- [288] B. O. Mysen, D. Virgo et C. M. Scarfe. *Relations Between the Anionic Structure and Viscosity of Silicate Melts - a Raman-Spectroscopic Study*. *American Mineralogist*, vol. 65, no. 7-8, pages 690–710, 1980. (Cité en page 157.)
- [289] S. Stolen, T. Grande et H. B. Johnsen. *Fragility transition in GeSe₂-Se liquids*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 14, pages 3396–3399, 2002. (Cité en page 158.)
- [290] P. Richet, M. Roskosz et J. Roux. *Glass formation in silicates : Insights from composition*. *Chemical Geology*, vol. 225, no. 3-4, pages 388–401, Janvier 2006. (Cité en page 158.)
- [291] C. Y. Fang, H. Yinnon et D. Uhlmann. *A Kinetic Treatment of Glass-Formation .8. Critical Cooling Rates for Na₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂ Glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 57, no. 3, pages 465–471, 1983. (Cité en page 158.)
- [292] P. H. Gaskell et D. J. Wallis. *Medium-Range Order in Silica, the Canonical Network Glass*. *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 1, pages 66–69, Janvier 1996. (Cité en page 163.)
- [293] C. J. Benmore, E. Soignard, S. A. Amin, M. Guthrie, S. D. Shastri, P. L. Lee et J. L. Yarger. *Structural and topological changes in silica glass at pressure*. *Physical Review B*, vol. 81, no. 5, page 054105, Février 2010. (Cité en page 163.)

Liste des abréviations

BB	Bond-Bending, contraintes angulaires de balancement
BLYP	Becke-Lee-Yang-Par
BO	Bridging Oxygen, oxygène pontant
BS	Bond-Stretching, contraintes radiales d'étirement
DSC	Differential Scanning Calorimetry, calorimétrie différentielle à balayage
FSDP	First Sharp Diffraction Peak, premier pic de diffraction
FWHM	Full Width at Half Maximum, largeur à mi-hauteur
IP	Intermediate Phase, phase intermédiaire
KS2	Disilicate de potassium $(\text{K}_2\text{O})_{0,33} - (\text{SiO}_2)_{0,66}$
LS2	Disilicate de lithium $(\text{Li}_2\text{O})_{0,33} - (\text{SiO}_2)_{0,66}$
MD	Molecular Dynamics, Dynamique Moléculaire
MDSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry, calorimétrie différentielle à balayage modulé
MSD	Mean Square Displacement, déplacement quadratique moyen
NBO	Non Bridging Oxygen, oxygène non pontant
NS2	Disilicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0,33} - (\text{SiO}_2)_{0,66}$
PBAD	Partial Bond Angle Distribution, distribution angulaire partielle
PDF	Pair Distribution Function, fonction de distribution de paire
RDF	Radial Distribution Function, fonction de distribution radiale

Liste des publications

1. *From pockets to channels : Density-controlled diffusion in sodium silicates*, M. Bauchy, M. Micoulaut, Phys. Rev. B **83** (2011) 184118
2. *Atomic scale foundation of temperature-dependent bonding constraints in network glasses and liquids*, M. Bauchy, M. Micoulaut, J. Non-Cryst. Solids **357** (2011) 2530-2537
3. *Angular rigidity in tetrahedral network glasses with changing composition*, M. Bauchy, M. Micoulaut, M. Celino, S. Le Roux, M. Boero, C. Massobrio, Phys. Rev. B **84** (2011) 54201
4. *Topological constraints and rigidity of network glasses from molecular dynamics simulations*, M. Bauchy, Am. Ceram. Soc. Bull. **91** (2012) 34-38
5. *Structural, vibrational, and thermal properties of densified silicates : insights from molecular dynamics*, M. Bauchy, J. Chem. Phys. **137** (2012), 044510
6. *Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : a numerical investigation*, M. Bauchy, B. Guillot, M. Micoulaut, and N. Sator, Chem. Geol., in press (2012)
7. *Adaptative densified liquids and the definition of pressure-dependent topological constraints : evidence for a reversibility window analogue*, M. Bauchy, M. Micoulaut, Phys. Rev. Lett., in review (2012)

Contraintes topologiques et rigidité dans les verres

Résumé : La théorie de la rigidité permet de prédire l'évolution en fonction de la composition de nombreuses propriétés des verres, en réduisant la structure moléculaire de ces derniers à de simples treillis mécaniques pouvant être flexibles, isostatiques ou rigides sur-contraints. Originellement développée pour les chalcogénures à température nulle et pression ambiante, cette théorie a été peu à peu étendue. Dans cette thèse, nous nous proposons d'établir une méthode générale d'analyse des contraintes topologiques par Dynamique Moléculaire, dans le but de pouvoir étudier la rigidité de systèmes plus complexes ou soumis à de nouvelles conditions thermodynamiques. Nous montrons ainsi que notre algorithme permet d'étudier aussi bien la rigidité des chalcogénures que des verres d'oxyde tout en offrant une image intuitive de la nature des contraintes à l'échelle atomique. Nous montrons également qu'il est possible de suivre le comportement de ces dernières en fonction de la composition, de la température et de la pression. Cette méthode permet de suivre en fonction de la composition les transitions de rigidité au sein des systèmes ainsi que de mettre en évidence l'existence de phases intermédiaires. Nous rapportons également l'existence d'une phase intermédiaire induite par la pression et montrons que cette dernière présente les mêmes signatures dynamiques et structurales que la phase intermédiaire traditionnelle en composition. Enfin, nous mettons en évidence le caractère fortement hétérogène des contraintes topologiques au sein du réseau vitreux.

Mots clés : Verres, Liquides surfondus, Rigidité, Phase intermédiaire, Dynamique Moléculaire, Silicates, Chalcogénures, Effets de température, Effets de pression

Topological constraints and rigidity in glasses

Abstract : Rigidity theory allows to predict the compositional behavior of many properties in glasses, while only considering their underlying network structure as simple mechanical trusses that can be flexible, isostatic or stressed-rigid. Initially developed for chalcogenide glasses at zero temperature and ambient pressure, this theory has been progressively extended. In this thesis, we present a general method to analyze topological constraints from Molecular Dynamics simulations, this in order to be able to study the rigidity of more complex systems or experiencing new thermodynamical conditions. Thus, we show that our algorithm allows to study the rigidity of chalcogenide glasses as well as oxide glasses, while offering a clear picture of the nature of the constraints at an atomic level. We also show that it makes it possible to follow their behavior with respect to composition, temperature and pressure. This method allows to track compositional rigidity transitions in systems and to highlight the existence of intermediate phases. We also report the existence of a pressure-induced intermediate phase and show that it is characterized by the same dynamical and structural signatures as usual intermediate phases driven by composition. Finally, we point out the strongly heterogeneous distribution of the constraints in the glassy network.

Keywords : Glasses, Glass-forming liquids, Rigidity, Intermediate phase, Molecular Dynamics, Silicates, Chalcogenides glasses, Temperature effects, Pressure effects
