



HAL
open science

Elasticité de la silice vitreuse sous pression de gaz rares

Mathieu Kint

► **To cite this version:**

Mathieu Kint. Elasticité de la silice vitreuse sous pression de gaz rares. Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS242 . tel-02069105

HAL Id: tel-02069105

<https://theses.hal.science/tel-02069105>

Submitted on 15 Mar 2019

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S***
Et du **Laboratoire Charles Coulomb (UMR 5221)**

Spécialité : **Physique des milieux denses**

Présentée par **Mathieu Kint**

Élasticité de la silice sous pression de gaz rares

Soutenue le 30 janvier 2015 devant le jury composé de :

M. Frédéric DECREMPS	PR	Univ. Paris 6	Rapporteur
M. Dominique DE LIGNY	PR	Univ. Erlangen	Rapporteur
M. Julien HAINES	DR	Univ. Montpellier	Président du jury
M. Alain POLIAN	DR	Univ. Paris 6	Examineur
Mme. Coralie WEIGEL	MDC	Univ. Montpellier	co-Directeur de thèse
Mme. Marie FORET	PR	Univ. Montpellier	Directeur de thèse



*À mes grands-parents,
à ma famille.*

et

*Merci
à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ces travaux de thèse,
à tous ceux qui m'ont soutenu jusqu'ici.*

Table des matières

Table des matières	5
Introduction et motivations	7
1 Structure de la silice vitreuse	7
2 Anomalies élastiques	8
3 Compression sous gaz neutres	11
4 Plan du manuscrit	14
1 Comportement poroélastique étudié par diffusion Brillouin	17
1 Diffusion Brillouin de la lumière	17
1.1 Ondes acoustiques dans les milieux isotropes	17
1.2 Diffusion Brillouin	18
1.3 Spectrométrie Brillouin	21
1.4 Dispositif hautes pressions	25
1.5 Conditions de mesures et analyse	28
2 Silice sous pression d'hélium	34
2.1 Fréquence et largeur Brillouin	34
2.2 Indice de réfraction	37
2.3 Vitesses acoustiques	38
2.4 Variations de volume	40
2.5 Estimation de la quantité d'hélium adsorbée	41
2.6 Modules élastiques	43
3 Silice sous pression de néon et d'argon	46
3.1 Variations du volume	46

3.2	Vitesses acoustiques	47
3.3	Quantité de néon adsorbée	49
3.4	Modules élastiques	49
4	Cinétique d'adsorption du néon dans ν -SiO ₂	50
4.1	Déformation induite par l'adsorption	50
4.2	Observation du front d'adsorption	51
4.3	Adsorption - désorption étudiée par diffusion Brillouin	52
5	Application de la poromécanique à la silice	57
5.1	Modèle poroélastique	58
5.2	Simulations moléculaires	62
5.3	Résultats et discussion	63
6	Résumé - Conclusion	66
2	Étude de la silice sous pression par spectroscopie Raman	69
1	Spectres de vibration de la silice	69
2	Conditions expérimentales et analyse des données	73
2.1	Spectrométrie Raman	73
2.2	Spectres typiques et analyse des données	77
3	Résultats et discussion	87
3.1	Bande R et distribution de l'angle inter-tétraèdre	87
3.2	Modes polaires TO ₂ et TO ₃	90
4	Résumé	92
	Conclusion	95
A	Effets cinétiques dans le néon observés à différentes pressions	97
1	Adsorption-désorption à 1,2 GPa	98
2	Adsorption à 2,0 GPa	99
3	Adsorption-désorption à 4,2 GPa	100
B	Spectres Raman réduits de ν-SiO₂ sous pression d'argon et d'hélium	101
	Table des figures	107



FIGURE 1: Quelques exemples d'utilisation du verre. – (a) Mairie de Londres et succession d'immeubles à façade vitrée au bord de la Tamise. – (b) Lustre en verre de l'artiste D. Chihuly dans le hall d'entrée du Albert and Victoria Museum. – (c) Intérieur et vitraux de la Sagrada Familia, à Barcelone. – (d) Dôme en verre du hall de la gare de Montpellier. (crédit : M. Kint).

Introduction et motivations

1 Structure de la silice vitreuse

Dans le travail présenté dans ce mémoire, nous nous intéressons à la phase vitreuse de l'oxyde de silicium, $v\text{-SiO}_2$, communément appelé verre de silice ou silice vitreuse. Un verre est défini comme un solide non-cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse [1] qui désigne la transformation réversible de l'état de liquide visqueux à l'état solide. Le figeage du liquide surfondu implique la conservation d'un certain désordre atomique à l'état solide. C'est pourquoi, à la différence des matériaux cristallins, les verres ne possèdent pas d'ordre topologique à grande distance. La description de l'ordre structural dans les verres se limite aux courtes distances et peut être étendue aux distances intermédiaires. Le verre de silice possède une structure tétraédrique dans laquelle les polyèdres SiO_4 forment un réseau aléatoire tridimensionnel et continu en étant reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontants [2]. Les tétraèdres SiO_4 sont les unités structurales rigides qui permettent de décrire la structure à courte distance (distances Si-O et angles O-Si-O). A moyenne distance, l'ordre peut être décrit à l'aide des liaisons inter-tétraédriques Si-O-Si et des anneaux formés par les tétraèdres (conformation, taille, etc). La figure 2-a montre deux tétraèdres SiO_4 reliés entre eux et la figure 2-b est un exemple de représentation de la structure du verre de silice [3]. Alors que les tétraèdres sont connectés par des oxygènes pontants, des successions de liaisons Si-O-Si peuvent former des anneaux fermés selon le critère du plus court chemin. La table 1 regroupe quelques données caractéristiques de la structure de la silice typiquement obtenues par diffraction de rayons X [4,5].

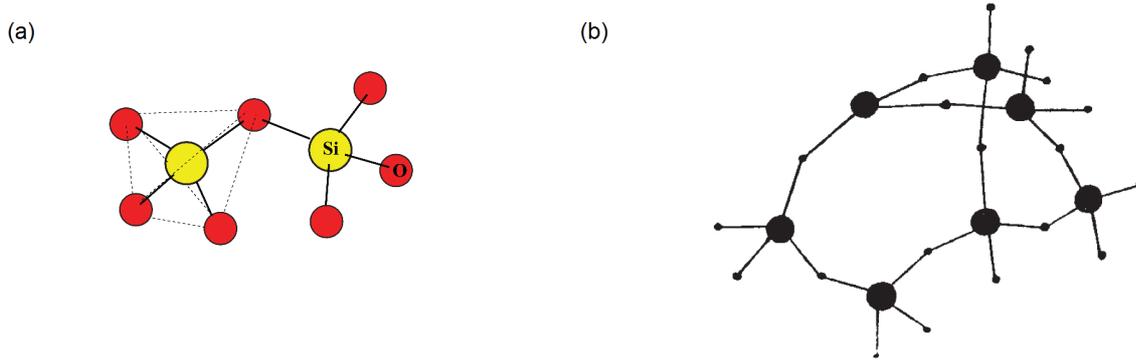


FIGURE 2: (a) Structure locale du verre de silice : unités structurales tétraédriques SiO_4 de la silice vitreuse [6]. – (b) Portion du réseau de la silice vitreuse qui présente un anneau de six et deux anneaux de cinq [3].

Distance (Å)			Angle (°)	
Si-O	O-O	Si-Si	Si-O-Si	O-Si-O
1,6	2,6	3,2	145 ± 12	110 ± 5

TABLE 1: Caractéristiques de l'ordre à courte et moyenne distances de la silice [4, 5].

2 Anomalies élastiques

Les propriétés élastiques de la silice présentent des anomalies de comportement en fonction de la température T et de la pression P , connues depuis longtemps mais dont l'origine est encore discutée à l'heure actuelle [7]. Par exemple, on montre dans la figure 3-a l'évolution de la vitesse longitudinale non-relaxée v_∞ de la silice vitreuse en fonction de la température. $v_\infty(T)$ est obtenue en soustrayant les contributions dynamiques dépendantes de la fréquence à la vitesse mesurée [8]. On observe une forte augmentation de v_∞ à partir de 100 K qui traduit un raidissement anormal de la structure de $v\text{-SiO}_2$, contrairement à ce qui est observé dans la majorité des solides pour lesquels v_∞ est indépendante de T . Cette anomalie est en fait commune aux verres à structure tétraédrique comme GeO_2 ou BeF_2 [6, 9]. On montre dans la figure 3-b l'évolution de la compressibilité du verre de silice en fonction de la pression. La ligne discontinue est un guide pour les yeux pour mieux suivre l'évolution de la compressibilité de la silice

vitreuse. Contrairement à la plupart des matériaux, le verre de silice présente une compressibilité qui commence par augmenter jusqu'à un maximum au voisinage de 2 GPa avant de diminuer. Cela signifie que le milieu devient plus souple dans les premières étapes de la compression avant de raidir. Ce comportement est lui aussi partagé par la plupart des verres dont la structure locale repose sur l'agencement de tétraèdres, mais aussi par les verres silicatés formés par l'association avec d'autres oxydes comme le verre à vitre [10].

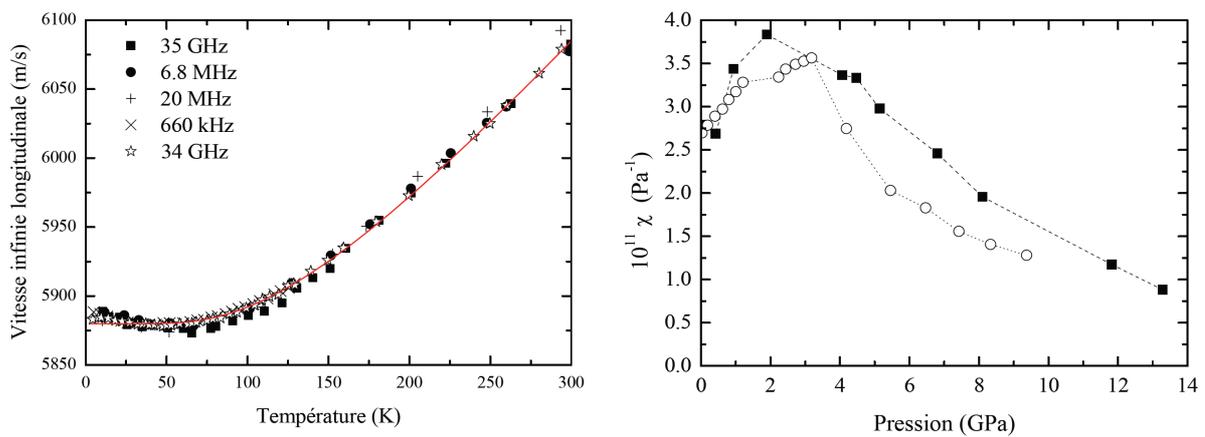


FIGURE 3: (a) Vitesse longitudinale non-relaxée de la silice en fonction de la température à différentes fréquences [6]. – (b) Compressibilité de la silice en fonction de la pression à la température ambiante [11, 12].

La relation de ces anomalies à la structure de la silice est une question qui a beaucoup été débattue. Deux interprétations microscopiques supportées par des simulations numériques ont notamment été proposées dans les années 2000. La première, proposée par L. Huang et J. Kieffer [13, 14], est basée sur une analogie avec la cristobalite, suivant ainsi une hypothèse plus ancienne formulée par M. R. Vukcevic [7]. La cristobalite est un polymorphe cristallin haute température de la silice, stable au-delà de 1850 K mais qui peut persister dans un état métastable à plus basse température. A la pression ambiante, elle subit une transformation structurale α - β displacive au voisinage de 530 K. Le mécanisme de cette transition et la nature désordonnée de la β -cristobalite ont été l'objet de nombreuses études. On montre dans la figure 4-a les dépendances en pression du module de compression (courbe rouge et échelle de gauche) et de la masse volumique (courbe bleue et échelle de droite) de la cristobalite au cours de la transition

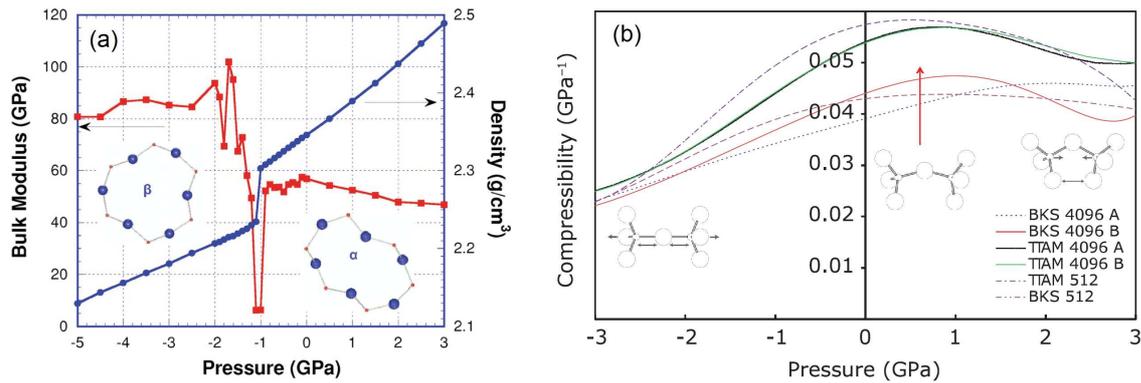


FIGURE 4: (a) Module de compression et densité de la cristobalite en fonction de la pression [13]. La phase basse température α est caractérisée par une densité plus forte et un module de compression plus faible que la phase β . – (b) Coefficient de compressibilité de six échantillons numériques de silice fabriqués avec différents potentiels [16]. L’augmentation de la compressibilité avec la pression est associée à la relaxation de la structure de v -SiO₂.

de phase [13]. On observe que la phase α de la cristobalite a une masse volumique plus forte et un module de compression plus faible que la phase β . La transition α - β s’opère par une symétrisation des anneaux de six oxygènes associée à une rotation coopérative de 90° des liaisons pontantes Si-O-Si autour de l’axe Si-Si qui a pour effet d’augmenter le module de compression et de diminuer la densité. Au cours de cette transformation, les angles et les longueurs des liaisons demeurent inchangés. L. Huang et J. Kieffer ont montré qu’on observe aussi ces rotations abruptes de 90° des liaisons Si-O-Si dans des échantillons numériques de verres de silice. Dans ce cas, les rotations sont isolées et indépendantes les unes des autres au lieu d’être étendues et coopératives comme dans la cristobalite. La structure du verre s’accommode d’un changement de volume, imposé par une variation de température ou de pression, en effectuant ces rotations localisées. Du fait du désordre, la rotation des liaisons pontantes Si-O-Si se produit pour des variations de volume différentes en divers endroits dans le verre, ce qui implique que la transformation est progressive. Des résultats similaires ont été obtenus par Y. Liang *et al.* [15] à l’aide de simulations par dynamique moléculaire utilisant un potentiel interatomique *ab initio* paramétré développé par P. Tangney et S. Scandolo en 2002.

Une autre interprétation plus générique repose sur des arguments de flexibilité du réseau vitreux de la silice qui entraîne l'existence de *modes mous* («*floppy modes*» en anglais) [17]. Les modes mous mettent en jeu des déformations à faible coût énergétique d'unités structurales rigides telles que les tétraèdres SiO_4 [18]. Ces modes peuvent se propager par la rotation de ces unités les unes par rapport aux autres sans distorsion. Il s'agit des homologues des modes d'unité rigide (ou RUMs pour *Rigid Unit Modes*) qui existent dans les cristaux formés de réseaux tridimensionnels de groupes polyédriques d'atomes (tétraèdres SiO_4 , octaèdres TiO_6 , etc). Un RUM est une vibration qui implique un mouvement du polyèdre (translation ou rotation) sans distorsion de celui-ci. Le mode mou des transformations de phase displacives dans les silicates peut s'expliquer en terme de RUMs. Dans ce contexte, le maximum de compressibilité de $v\text{-SiO}_2$ s'explique par la facilité d'accommoder un changement de volume par les déformations mises en jeu dans les modes mous. Cela se produit dans une zone de pression intermédiaire comme illustrée dans la figure 4-b. Les auteurs de cette interprétation surnomment ce phénomène l'*hypothèse de flexibilité* [16].

3 Compression sous gaz neutres

Il a été découvert récemment qu'en réalité la compressibilité de $v\text{-SiO}_2$ dépend de la nature du milieu fluide qui sert à appliquer la pression hydrostatique. En particulier T. Sato *et al.* [19] ont montré que la compressibilité semble fortement réduite quand l'hélium est utilisé comme milieu de pressurisation. Les variations de volume obtenues par analyse d'images de microscopie optique, illustrées en 5-a, par T. Sato *et al.* sont représentées en fonction de la pression dans la figure 5-b. Ces résultats sont comparés à ceux de C. Meade et R. Jeanloz [20] et ceux de O. B. Tsiok *et al.* [21] obtenus avec le mélange alcoolique 4:1-méthanol-éthanol (ME4:1) couramment employé dans les expériences en cellule à enclume de diamant (CED) dans cette gamme de pression. On observe qu'à une pression d'environ 10 GPa, la contraction volumique est de l'ordre de 25% dans le ME4:1 alors qu'elle n'est que d'environ 7% dans l'hélium. Les auteurs de cette étude interprètent cet écart par une réduction importante de la compressibilité χ de la silice due à la pénétration de l'hélium dans sa structure. Des résultats équivalents ont été obtenus par G. Shen *et al.* [22].

Les résultats de T. Sato et G. Shen sont en fait très surprenants car ils semblent montrer un très fort raidissement de $v\text{-SiO}_2$ sous pression d'hélium. En effet, il est possible d'estimer le module de compression B à partir des variations de volume mesurées :

$$\chi = B^{-1} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

A la pression ambiante dans le cas du ME4:1 on retrouve la valeur bien connue d'environ 36 GPa du verre de silice. Dans le cas d'une pressurisation dans l'hélium, les variations de volume montrées dans la figure 5-b indiquent que le module est plus de trois fois plus grand, de l'ordre de 113 GPa à la pression ambiante. Cet écart très important peut laisser penser qu'un nouveau verre extrêmement plus raide serait synthétisé dans cette expérience. Ces résultats étonnants nous ont incités à étudier de manière directe l'élasticité de la silice sous pression d'hélium et d'autres gaz rares en mesurant directement les vitesses acoustiques de la silice par spectroscopie Brillouin. Les résultats de cette étude sont présentés dans la première partie de ce mémoire.

La solubilité de l'hélium dans la silice vitreuse a été étudiée dans les années 1970, notamment par J. E. Shelby et J. F. Shakelford. Au voisinage de la pression ambiante la solubilité est simplement décrite par la loi de Henry $C = SP$, où S est la constante de solubilité, C la concentration de gaz dissout et P la pression du gaz en contact avec le solide. A plus haute pression, J. E. Shelby a montré qu'un modèle d'adsorption physique de Langmuir était mieux adapté pour décrire la solubilité de l'hélium et du néon dans la silice [23]. Dans ce modèle, les atomes du gaz sont adsorbés sur des sites considérés comme indépendants, tous équivalents, et n'interagissant pas avec la matrice vitreuse. La concentration s'exprime en fonction de la fugacité F du gaz comme :

$$C(F) = \frac{SF N_S}{N_S + SF} \quad (2)$$

où N_S est le nombre de sites accessibles aux atomes de gaz. On montre dans la figure 6-a la concentration d'hélium dissout dans un échantillon de silice en fonction de sa fugacité mesurée par J. E. Shelby [23] pour des pressions de gaz rares jusqu'à environ 1500 bar et son ajustement avec l'équation 2. Le modèle de Langmuir prévoit une saturation de la quantité adsorbée une fois tous les sites d'adsorption occupés. L'ajustement des données conduit à une concentration maximale d'hélium de l'ordre de $2,3 \times 10^{21}$ at/cm³, soit

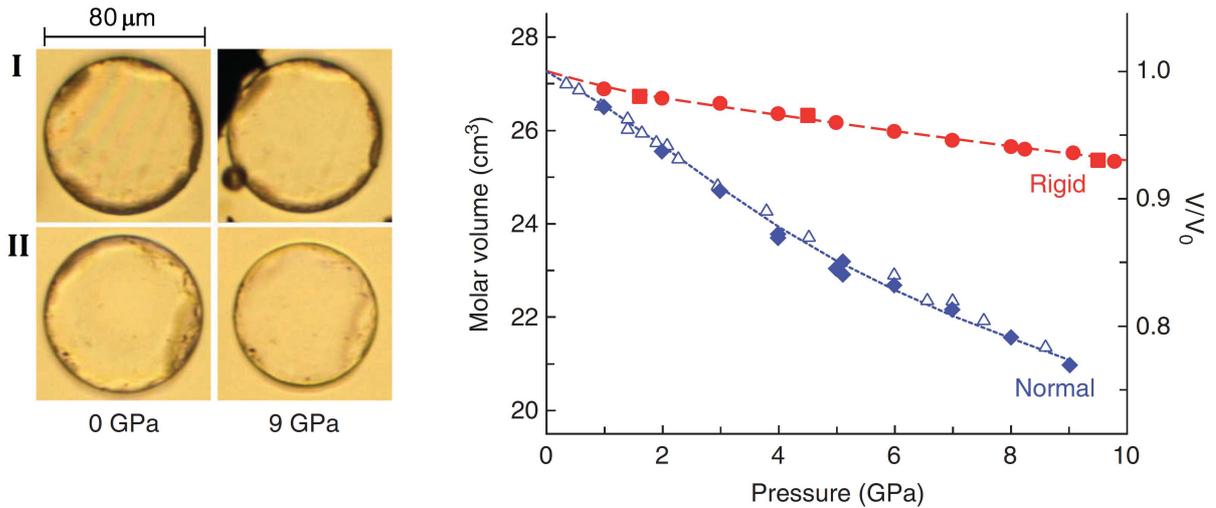


FIGURE 5: (a) Clichés de microscopie optique *in situ* d'un échantillon de verre de silice sous pression hydrostatique d'hélium (série I) et de ME4:1 (série II) à la pression ambiante et à 9 GPa. On observe une diminution du diamètre plus importante dans le cas du ME4:1 que dans celui de l'hélium. – (b) Variation du volume molaire de v -SiO₂ en fonction de la pression pour deux milieux de pressurisation : hélium et ME4:1. Les mesures sont comparées à celles de C. Meade et R. Jeanloz [20] et de O. B. Tsiok *et al.* [21]. (Figures extraites de [19]).

0,1 mole d'hélium par mole de SiO₂.

La même étude réalisée avec des gaz rares de plus grand diamètre atomique conduit aux résultats présentés dans le tableau 2. La saturation des sites d'adsorption de la silice serait atteinte pour une concentration atomique environ deux fois moindre dans le cas du néon et vingt fois moindre dans celui de l'argon. En assimilant les sites d'adsorption aux vides interstitiels du réseau vitreux, J. F. Shackelford a déduit une estimation de la distribution de la taille des espaces interstitiels dans la silice qui est présentée dans la figure 6-b. Les résultats d'adsorption peuvent être interprétés comme correspondant à la queue d'une distribution de probabilité de forme log-normale comme illustrée dans la figure 6-b. La distribution est centrée autour de 0,2 nm et seuls environ 10% des sites de plus grande taille sont accessibles aux atomes d'hélium [24,25]. L'analyse statistique des espaces interstitiels dans des échantillons obtenus par simulation numérique effectuée par S. L. Chan et S. R. Elliott a permis de confirmer ces résultats [26]. Dans cette

interprétation, la saturation des sites d'adsorption serait obtenue à la pression d'environ 0,5 GPa dans le cas de l'hélium. On remarque que cela est incompatible avec les résultats de l'expérience de T. Sato *et al.* qui montrent que l'adsorption de l'hélium dans la silice semble se poursuivre jusqu'à au moins 10 GPa.

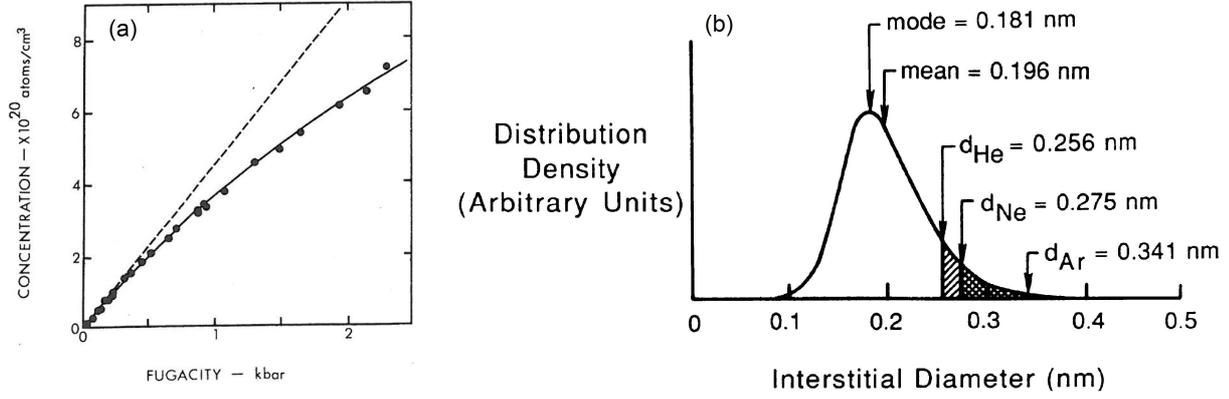


FIGURE 6: (a) Évolution de la concentration d'hélium dans la silice en fonction de sa fugacité [23]. (b) Distribution de la taille des vides interstitiels dans la silice amorphe [25].

gaz	diamètre atomique (nm)	N_S (mol/molSiO ₂)	références
He	0,256	1.10^{-1}	[23,24]
Ne	0,275	6.10^{-2}	[23,24]
Ar	0,341	5.10^{-3}	[27]

TABLE 2: Sites accessibles à l'hélium, au néon et à l'argon d'après le modèle d'adsorption de Langmuir.

4 Plan du manuscrit

Le premier chapitre présente une étude des propriétés élastiques de la silice vitreuse sous haute pression de gaz rares par diffusion Brillouin de la lumière. Après un bref rappel des principes de base de cette spectroscopie nous présentons les dispositifs expérimentaux utilisés. Nous présentons ensuite en détail les résultats obtenus à l'équilibre sous pression d'hélium. La mesure des vitesses acoustiques ainsi que des variations de

volume en fonction de la pression nous a permis d'évaluer les modules élastiques et la quantité d'hélium adsorbé en fonction de la pression. Nous montrons que l'anomalie élastique de la silice à 2 GPa est fortement affectée par l'adsorption d'hélium. Ces mesures sont étendues aux cas de la pressurisation sous néon et sous argon. Nous présentons ensuite les résultats d'une étude cinétique de l'adsorption de néon. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à l'application de la poromécanique au cas de la silice vitreuse. Cette théorie a été développée pour décrire les propriétés élastiques de matériaux microporeux sous adsorption de gaz et nous montrons qu'elle était aussi applicable à un matériau dense comme la silice.

Dans le second chapitre, nous utilisons la spectroscopie Raman pour étudier les modifications structurales sous pression hydrostatique d'hélium et d'argon à la température ambiante. Après une brève description des spectres de vibrations de la silice, nous décrivons les conditions expérimentales utilisées dans nos expériences. L'utilisation d'un compensateur Soleil-Babinet permet pour la première fois d'analyser la polarisation des spectres Raman diffusés par la silice sous pression *in situ*. Nous présentons l'évolution des bandes Raman dans la gamme de pression 0-8 GPa pour l'hélium et l'argon. Ces évolutions sont interprétées en terme de modifications structurales du réseau vitreux.

Chapitre 1

Comportement poroélastique étudié par diffusion Brillouin

1 Diffusion Brillouin de la lumière

1.1 Ondes acoustiques dans les milieux isotropes

Dans un cristal, les vibrations des atomes sont décrites en termes d'ondes planes progressives auxquelles peuvent être associées des quasi-particules, les phonons [28, 29]. Ce formalisme ne s'applique pas aux milieux désordonnés, dépourvus de périodicité structurale. Toutefois le concept de phonon peut être conservé pour les vibrations de grande longueur d'onde, près de l'origine des branches acoustiques. La propagation des ondes acoustiques se fait par la déformation élastique du milieu supposé continu. Dans le cas des faibles déformations, on relie le tenseur des déformations ε_{kl} au tenseur des contraintes σ_{ij} par un tenseur de rang 4, selon la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (1.1)$$

où C_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques. ε_{kl} s'exprime en fonction du déplacement u et des coordonnées x , soit : $\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right)$. L'écriture de l'équation du mouvement dans un milieu de densité ρ conduit à l'équation de propagation des ondes élastiques [30]

$$\rho \ddot{u}_i = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (1.2)$$

dont la solution en ondes planes pour le déplacement s'écrit, à la position \mathbf{r} et à l'instant t :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}^0 e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \Omega t)} \quad (1.3)$$

où \mathbf{u}^0 est l'amplitude du déplacement, \mathbf{q} le vecteur d'onde et Ω la pulsation de l'onde.

Dans le cas d'un milieu isotrope, le tenseur se réduit à trois composantes non nulles dont deux seulement sont indépendantes : C_{11} et C_{44} (en notation de Voigt) avec $C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$. La résolution de l'équation d'onde conduit à trouver deux modes de propagation distincts :

- un mode acoustique longitudinal (LA), polarisé suivant la direction de propagation (onde de compression), avec la relation de dispersion $\Omega_{LA}^2 = \frac{C_{11}}{\rho} q^2$
- des modes acoustiques transverses (TA) dégénérés, polarisé perpendiculairement à la direction de propagation (onde de cisaillement), avec $\Omega_{TA}^2 = \frac{C_{44}}{\rho} q^2$.

On en déduit l'expression des vitesses en fonction des constantes élastiques et de la densité :

$$\begin{aligned} v_{LA} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \\ v_{TA} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

où les modules élastiques C_{11} et C_{44} s'écrivent en fonction des modules de compression B et de cisaillement G :

$$\begin{aligned} C_{11} &= B + \frac{4}{3}G \\ C_{44} &= G \end{aligned} \quad (1.5)$$

1.2 Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin est le résultat de l'interaction cohérente d'une radiation incidente avec les vibrations acoustiques du milieu. La radiation incidente de pulsation ω_i et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i interagit avec le milieu et une radiation diffusée de fréquence ω_d et de vecteur d'onde \mathbf{k}_d est émise. En terme corpusculaire, la diffusion Brillouin est une interaction inélastique entre un photon incident (ω_i, \mathbf{k}_i) et un mode acoustique (Ω, \mathbf{q}) .

La cinématique de diffusion est représentée dans la figure 1.1. Les relations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d &= \pm \mathbf{q} \\ \hbar\omega_i - \hbar\omega_d &= \pm \hbar\Omega \end{aligned} \quad (1.6)$$

On parle de :

- processus *Stokes* quand il y a création d'un phonon, soit $\omega_i > \omega_d$,
- processus *anti-Stokes* quand il y a annihilation d'un phonon, soit $\omega_i < \omega_d$.

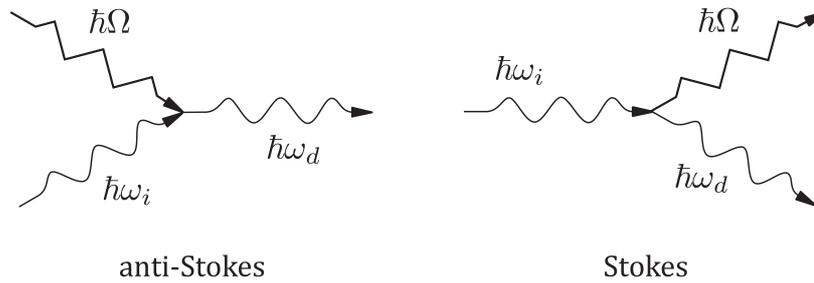


FIGURE 1.1: Processus de diffusion anti-Stokes (annihilation d'un phonon) et Stokes (création d'un phonon).

Dans le cas d'une onde lumineuse incidente de longueur d'onde dans le vide λ_0 , on a $|\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi n}{\lambda_0}$ où n est l'indice optique du milieu. L'énergie des phonons est négligeable devant l'énergie de l'onde lumineuse, $|\mathbf{k}_i| \simeq |\mathbf{k}_d|$. Il en résulte un transfert d'impulsion au phonon :

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d| = 2k_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.7)$$

où θ est l'angle de diffusion (angle entre \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d). En diffusion Brillouin de la lumière, on s'intéresse aux phonons acoustiques de fréquence angulaire $\Omega = vq$ où v est la vitesse acoustique longitudinale ou transverse. La spectroscopie Brillouin permet de mesurer la fréquence du phonon, appelée fréquence Brillouin :

$$\nu_B = \frac{2nv}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (1.8)$$

Couplage à la lumière

Dans une description ondulatoire, le signal Brillouin provient de la diffusion par les fluctuations propagatives de polarisabilité du milieu associées aux ondes élastiques. Le

couplage de la lumière avec les ondes élastiques est décrit par le tenseur des constantes photoélastiques de Pockels p_{ijkl} qui relie les variations de permittivité diélectrique aux déformations du milieu. p_{ijkl} a les mêmes symétries que le tenseur des constantes élastiques. L'intensité diffusée par les phonons polarisés suivant \mathbf{u}^0 et se propageant dans la direction \mathbf{q} peut se mettre sous la forme [31] :

$$I(\mathbf{q}, \omega) \propto \langle |e_i e'_j p_{ijkl} \delta u_k^0 q_l|^2 \rangle \quad (1.9)$$

où e et e' sont les vecteurs de polarisation des faisceaux respectivement incident et diffusé.

Dans le cas d'un milieu isotrope, la diffusion Brillouin par les modes LA est entièrement polarisée¹ :

$$I_{LA}^{VV} \propto \frac{|p_{12}|^2}{C_{11}} \quad \text{et} \quad I_{LA}^{VH} = 0 \quad (1.10)$$

alors que les modes TA diffusent de la lumière totalement dépolarisée et ne diffusent pas en rétrodiffusion :

$$I_{TA}^{VV} = 0 \quad \text{et} \quad I_{TA}^{VH} \propto \frac{|p_{44}|^2}{C_{44}} \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1.11)$$

Fonction de réponse

Les ondes acoustiques qui produisent la diffusion sont créés par l'agitation thermique. Dans un système harmonique pur, la durée de vie des phonons serait infinie et donc leur atténuation nulle. Dans ce cas, la fonction de réponse serait un pic de Dirac à la fréquence Ω du mode. En réalité, les modes s'amortissent par des interactions anharmoniques ou par couplage avec des mécanismes de relaxation [8]. On prend alors comme fonction de réponse celle d'un oscillateur harmonique amorti (DHO)² [32].

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma \Omega^2}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (1.12)$$

Le spectre obtenu est la somme de deux pics de largeur à mi-hauteur Γ :

1. H et V indiquent une polarisation linéaire respectivement dans le plan de diffusion et normale au plan de diffusion

2. DHO pour "Damped Harmonic Oscillator"

- un pic à $\omega = +\Omega$ qui correspond à la création du phonon de fréquence Ω , c'est la raie Stokes.
- un pic à $\omega = -\Omega$ qui correspond à la destruction du phonon de fréquence Ω . C'est la raie anti-Stokes.

La largeur à mi-hauteur de la réponse spectrale traduit l'amortissement de l'onde acoustique. L'atténuation de l'énergie de l'onde acoustique α s'écrit en fonction de la vitesse :

$$\alpha = \frac{\Gamma}{v} \quad (1.13)$$

Le frottement interne est défini comme l'inverse du facteur de qualité Q de l'oscillateur :

$$Q^{-1} = \frac{\Gamma}{\Omega} \quad (1.14)$$

1.3 Spectrométrie Brillouin

Les interféromètres de Fabry-Pérot

La spectrométrie Brillouin s'appuie sur l'utilisation d'interféromètres de Fabry-Pérot. Il s'agit d'un dispositif d'interférences à ondes multiples [33–35]. Le plus commun est l'interféromètre de Fabry-Pérot plan (FPP). Il est constitué de deux lames parallèles qui délimitent une lame d'air d'épaisseur e et d'indice n . Les faces en regard sont planes et traitées pour avoir un coefficient de réflexion en intensité R élevé. Quand l'interféromètre est éclairé d'un faisceau parallèle, il y a création d'un système de franges d'interférences localisé à l'infini. Si on place une lentille convergente à la sortie du dispositif, la figure d'interférences se présente sous forme d'anneaux concentriques dans le plan focal de la lentille. La fonction de transmission du FPP est une fonction d'Airy :

$$A(\nu) = \frac{A_0}{1 + m \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)} \quad (1.15)$$

$$\text{avec } \phi = \frac{4\pi\nu}{c} ne \cos(i) \quad \text{et} \quad m = \frac{4R}{(1-R)^2}$$

où ν est la fréquence du faisceau incident monochromatique qui arrive sur les lames avec l'angle d'incidence i , A_0 est la transmission maximale. La fonction d'Airy est illustrée dans la figure 1.2. C'est une fonction périodique qui est maximale pour l'ensemble

discret des fréquences $\nu_p = p \frac{c}{2ne \cos(i)}$ où $p \in \mathbb{N}$ est l'ordre d'interférence. Dans la pratique, on travaille avec un faisceau quasi-normal aux lames, soit $i \simeq 0$. On définit l'intervalle spectral libre (ISL) par l'écart $\Delta\nu = \frac{c}{2ne}$ entre deux pics de transmission successifs. L'interféromètre est caractérisé par sa finesse réflectrice F_R qui mesure le rapport entre l'ISL et la largeur à mi-hauteur $\delta\nu$ des pics de transmission, $F_R = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$. En pratique, la finesse est limitée par les défauts de planéité des lames et la finesse effective est plutôt de l'ordre de $F_E \approx 0,7F_R$ [34]. Le contraste d'un FPP est défini comme le rapport de sa transmission maximale A_0 par sa transmission minimale, $C = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2$. On obtient un contraste d'environ 10^3 pour $R = 0,95$, ce qui est généralement insuffisant pour extraire le signal Brillouin de la diffusion Rayleigh élastique d'un échantillon. C'est pourquoi le FPP est souvent utilisé en plusieurs passages. Un inconvénient de l'interféromètre FPP est que l'amélioration de la résolution se fait au détriment de sa luminosité. En effet, pour améliorer la résolution, il faut réduire l'ISL donc augmenter l'épaisseur e . Dans ce cas, l'étendue du faisceau admis par le diaphragme explorateur du FPP est réduite à cause de la diminution de l'angle solide collecté $\beta = \sqrt{\frac{\lambda_0}{F_R e}}$, ce qui conduit à une perte de luminosité.

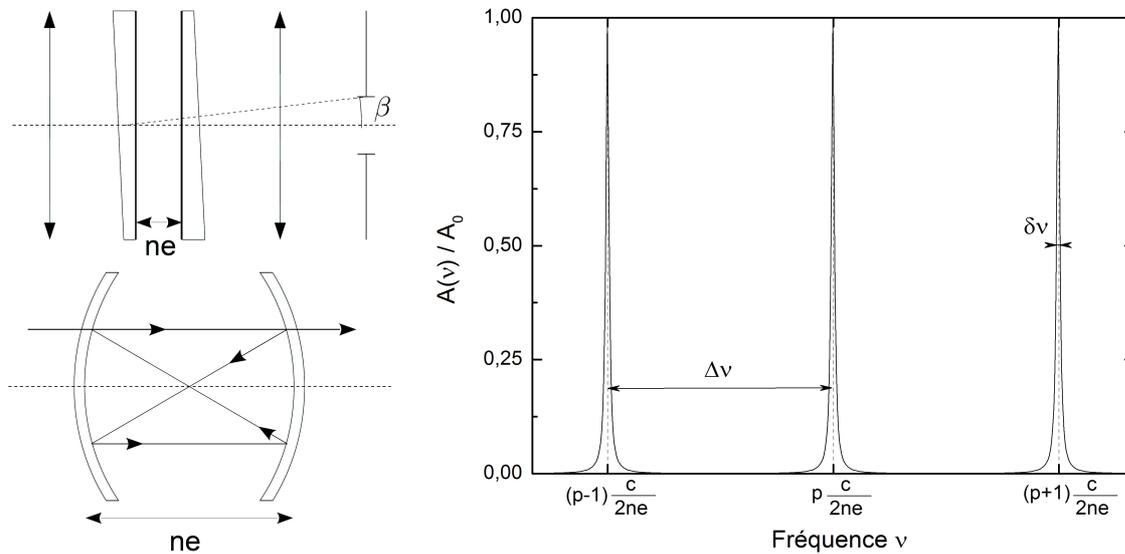


FIGURE 1.2: Fonction de transmission d'un interféromètre de Fabry-Pérot et schémas des cavités FPP (en haut) et FPS (en bas). $\delta\nu$ est la largeur à mi-hauteur des pics de transmission, $\Delta\nu$ l'intervalle spectral libre (ISL) et p l'ordre d'interférences constructives.

L'interféromètre de Fabry-Pérot sphérique (FPS) permet de s'affranchir de cette limi-

tation. Il est constitué de deux miroirs sphériques concaves et confocaux comme illustré dans la figure 1.2 [33, 36]. Le FPS possède les mêmes ISL, finesse et pouvoir de résolution théorique qu'un FPP d'épaisseur double. Par contre l'étendue du faisceau utilisable est proportionnelle à l'épaisseur [36] et donc sa luminosité varie proportionnellement au pouvoir de résolution. L'inconvénient du FPS est que son épaisseur est imposée par le rayon de courbure des miroirs. Pour modifier la résolution, on doit remplacer les miroirs.

Le spectromètre Sandercock

Nous avons utilisé dans ce travail un spectromètre Brillouin mis au point et commercialisé par J. R. Sandercock³. Il est constitué de deux interféromètres FPP en tandem utilisés chacun en trois passages. L'originalité du dispositif est liée en particulier à la disposition des deux interféromètres en tandem [37, 38] :

- Les épaisseurs des deux interféromètres FPP sont légèrement différentes, telles que $e_1 = 0,95 e_2$. Cette relation est imposée par l'angle de 18° formé par les axes optiques des deux FPP.
- Les translations des lames mobiles qui assurent la variation d'épaisseur des FPP sont solidaires. Les lames mobiles sont montées sur un plateau qui se translate le long de l'axe optique du FPP2 de telle sorte que $\Delta e_1 = \cos(18^\circ)\Delta e_2$.

L'instrument est réglé pour que les FPP soient tous les deux sur un maximum de transmission pour la longueur d'onde incidente λ_0 du laser. Comme les ISL ne sont pas identiques, leur fonction de transmission ne sont pas exactement en phase et la fonction de transmission totale, $A = (A_1 \cdot A_2)^3$ ne laisse passer que des résidus appelés *ghosts*. La modulation de l'épaisseur e_2 permet de faire apparaître la fonction d'appareil du dispositif au bout d'une période commune aux deux FPP. Cette période, qui est de $20e_1$, définit un nouvel intervalle spectral libre dit *apparent* $\Delta\nu_{app} = \frac{20c}{2ne_1}$. Les avantages du spectromètre de Sandercock sont les suivants :

- Le contraste effectif est élevé du fait des six passages. La fonction d'appareil est particulièrement fine et permet de distinguer les pics de diffusion proches du pic central.

3. *JRS Scientific Instruments and Table Stable*, www.tablestable.com

- L'ISL apparent important permet d'éviter le phénomène de recouvrement des ordres. La fonction d'appareil est presque réduite à un pic unique à l'ordre où on effectue la mesure et les contributions qui proviennent des ordres supérieurs sont repoussés au 20^e ordre.

Le spectromètre tandem FPP-FPS de très haute résolution

Par ailleurs, nous avons utilisé un spectromètre qui combine deux interféromètres FPP et FPS. C'est un dispositif unique à la fois à fort contraste et de très haute résolution dont le développement technique est assuré au laboratoire par R. Vialla [39] sous la responsabilité scientifique de B. Rufflé. Ce spectromètre a été créé suivant une idée originale de R. Vacher et H. Sussner [40, 41]. La figure 1.3 montre son schéma fonctionnel autour de deux éléments :

- Le signal diffusé par l'échantillon est envoyé sur le FPP qui joue le rôle de *monochromateur*. Cet interféromètre est utilisé en quatre passages pour augmenter le contraste. On choisit son épaisseur pour qu'il soit passant (maximum de transmission) à la fréquence Brillouin à étudier. On atteint un contraste $C \sim 10^8$ avec un pouvoir réflecteur des lames $R \sim 0,827$. Un asservissement du parallélisme et de l'épaisseur est nécessaire. Il est réalisé grâce à un signal annexe de référence dont la fréquence est proche de la fréquence Brillouin à étudier. Ce signal est produit par modulation électro-optique du faisceau laser incident dans un cristal de niobate de lithium (LiNbO_3) à l'aide d'un générateur hyperfréquence réglé sur la fréquence Brillouin à étudier. Ce dispositif monochromateur permet de sélectionner la bande de fréquences à étudier tout en filtrant fortement la majorité du signal élastique diffusé par l'échantillon.
- Le signal filtré par le FPP est ensuite envoyé sur un interféromètre FPS qui joue le rôle d'analyseur et qui permet de mesurer avec précision la position et la largeur de la raie Brillouin. Comme l'intensité du signal diffusé est faible, les durées d'acquisition doivent être élevées. Pour limiter les risques de dérives thermiques (FPS, FPP et laser), on réalise des accumulations de quelques centaines de spectres d'une seconde chacun. On recalc ensuite les accumulations les unes par rapport aux autres grâce à un signal de synchronisation directement prélevé sur le laser. À la suite du FPS, la détection se fait au moyen d'une photodiode à avalanche

APD-SPCM-AQR-16 (efficacité quantique $Q=0,52$ et bruit d'obscurité $D=25$) [6]. L'enchaînement des séquences d'acquisition du signal et de régulation de l'instrument est géré par un logiciel développé en langage C par R. Vialla.

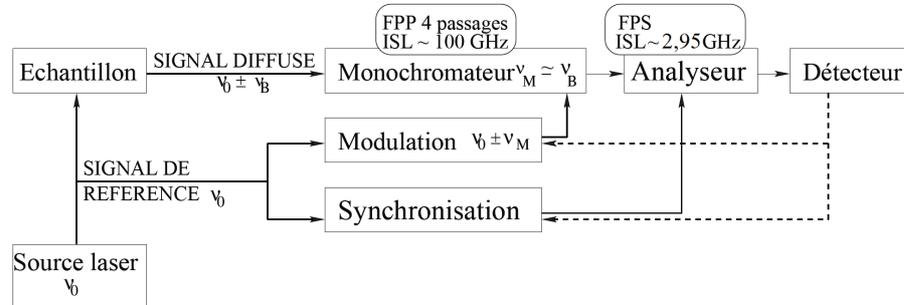


FIGURE 1.3: Schéma fonctionnel du spectromètre Brillouin de très haute résolution (SHR), d'après R. Vialla.

1.4 Dispositif hautes pressions

Cellules à enclumes de diamant

Les échantillons à étudier sont placés sous la pression quasi-hydrostatique d'un fluide à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant (CED) de type Chervin. Le principe de fonctionnement est illustré par le schéma de la figure 1.4. Il s'agit d'un montage classique piston-cylindre où le piston est mis en mouvement à l'aide d'une membrane (non représentée sur le schéma). La membrane est remplie d'un gaz inerte sous pression de quelques dizaines de bars afin de pousser uniformément le piston vers la partie fixe de la cellule. Deux enclumes de diamant se font face, chacune fixée au piston et à la partie fixe. Ces enclumes viennent écraser un joint métallique dans lequel est percée une cavité cylindrique qui contient le chargement expérimental (fluide *transmetteur de pression*, échantillon à étudier et éventuellement échantillon servant de sonde de pression). Comme l'illustre la figure 1.4 [42], l'augmentation de pression dans la chambre se fait par la réduction du volume de cette cavité.

Dans ce travail nous avons utilisé deux CED commandées et fabriquées à l'IMPMC (GALA et GINA). Pour les études limitées à la gamme de pression 0-10 GPa, nous avons choisi une chambre de relativement grand volume (200 μm d'épaisseur pour 420 μm de

diamètre) percées par électro-érosion dans des joints en rhénium ou acier inoxydable (travail réalisé par S. Clément). Nous avons monté des diamants de type I-a⁴ à seize faces dont les dimensions sont les suivantes⁵ : diamètre de 4,00 mm, table de 3,80 mm, hauteur de 2,50 mm et culasse de 800 μm . Pour l'étude allant jusqu'à 13 GPa, nous avons utilisé des diamants de 400 μm de culasse et une chambre échantillon de 200 μm de diamètre pour 120 μm d'épaisseur.

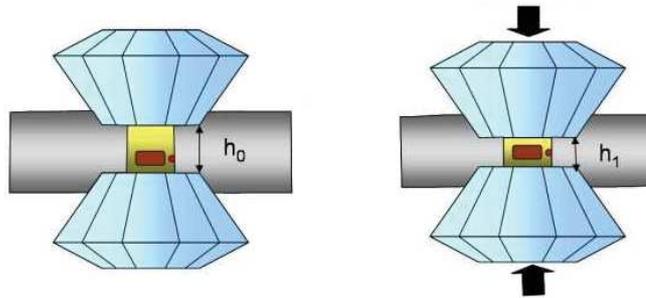


FIGURE 1.4: Schéma de principe de la compression d'un échantillon avec une CED (crédits : P. Gillet (2004) - Planet-Terre, ENS de Lyon - <http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml> [42])

Milieux transmetteurs de pression

Nous avons utilisé quatre milieux transmetteurs de pression : hélium, néon, argon et mélange alcoolique méthanol-éthanol 4:1 (ME4:1). Le ME4:1 est liquide à température et pression ambiante. Il permet de maintenir dans la chambre une pression quasi-hydrostatique jusqu'à environ 10 GPa à 300 K où il se transforme en un solide mou [43]. L'argon se solidifie à basse pression, entre 1,2 GPa et 1,4 GPa, où il cristallise dans le système cubique et garde un caractère isostatique jusqu'à environ 20 GPa (l'écart à l'isostaticité est d'environ 0,1 GPa à 10 GPa) [43]. Le néon cristallise à 4,8 GPa à la température ambiante et conserve un très bon caractère isostatique jusqu'à environ 15 GPa. L'hélium cristallise à 12,1 GPa à 300 K avec un écart à l'hydrostaticité d'environ 0,15 GPa seulement à 40 GPa. A la même pression, l'écart serait de 0,3 GPa dans

4. La classification des diamants est faite en fonction de la teneur en azote qui influence les propriétés optiques. Les diamants de type I-a contiennent 0,3 % d'azote. Ce type de diamant est caractérisé par une fluorescence bleue et une raie d'absorption étroite.

5. données du fournisseur (Almax Industries).

le néon. Le chargement de la chambre avec un liquide se fait simplement sous binoculaire à l'aide d'une pipette. En revanche, il est nécessaire de condenser les gaz pour en remplir la chambre, soit à l'aide d'un compresseur soit en liquéfiant le gaz par refroidissement. Les chargements à l'hélium et au néon ont été réalisés par A. Polian à l'IMPMC à l'aide d'un compresseur (pression maximale de 2500 bar). Dans le cas de l'argon, nous avons utilisé la méthode cryogénique grâce à un dispositif développé au laboratoire par S. Clément représenté dans la photographie de la figure 1.5.

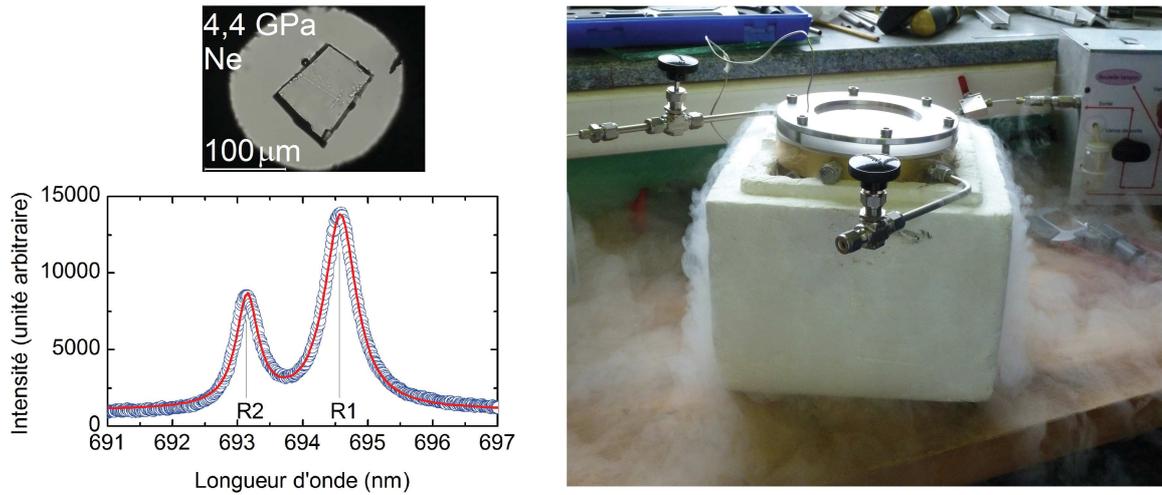


FIGURE 1.5: (a) Échantillon de $v\text{-SiO}_2$ de $60\ \mu\text{m}$ de grande dimension latérale chargé sous $4,4\ \text{GPa}$ de néon dans la CED. – (b) Exemple de spectre de fluorescence de rubis. Son ajustement par deux lorentziennes permet de mesurer λ_{R_1} à $694,59\ \text{nm}$. La pression calculée est de $0,54\ \text{GPa}$ pour $\lambda_{R_1}^0 = 694,39\ \text{nm}$. – (c) Photo du dispositif de chargement cryogénique pour l'argon.

Mesure de la pression

La pression dans la chambre est évaluée en mesurant *in situ* le déplacement d'une raie de fluorescence d'un rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) de faible dimension ($\sim 10\ \mu\text{m}$) placé à côté de l'échantillon. Un signal de fluorescence typique est montré dans la figure 1.5. Il est constitué de deux raies de forme lorentzienne : R_1 et R_2 . Le déplacement en longueur d'onde, $\Delta\lambda = \lambda_{R_1} - \lambda_{R_1}^0$, de la raie la plus intense R_1 varie avec la pression P suivant la relation $P = A/B \left[\left(1 + \Delta\lambda/\lambda_{R_1}^0\right)^B - 1 \right]$ où $A = 1904\ \text{GPa}$, $B = 7,665$ [44]. La position de R_1 à la pression ambiante $\lambda_{R_1}^0 \simeq 694,28\ \text{nm}$ [45] peut varier de quelques dixièmes

de nanomètre d'un rubis à l'autre, d'où la nécessité de la mesurer à chaque nouveau rubis utilisé. Le signal de fluorescence est mesuré à l'aide d'un spectromètre Raman portable Ocean Optics HR4000 couplé à l'optique de collection de notre montage par fibre optique. L'incertitude sur P est de l'ordre de $\pm 0,1$ GPa principalement à cause de la qualité de la focalisation du faisceau laser sur le rubis.

1.5 Conditions de mesures et analyse

Échantillons

Nous avons utilisé des échantillons de silice commerciale Suprasil F300 de la société Heraeus Quartzglass [46]. Il s'agit d'une silice synthétique de teneur en ions hydroxydes OH^- inférieure à 1 ppm. Un rondin de silice est découpé à la scie à fil pour obtenir une plaque d'environ $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Celle-ci est ensuite amincie par polissage à l'oxyde de cérium jusqu'à environ $56 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. Cette plaque est ensuite brisée par choc pour obtenir des morceaux de dimension acceptable pour la CED, soit $100 \mu\text{m}$ environ de côté. Un exemple d'échantillon photographié dans la CED est montré dans la figure 1.5.

Géométries de diffusion

Les géométries de diffusion les plus courantes sont illustrées dans la figure 1.6 : diffusion à 90° , rétrodiffusion (180°) et diffusion en configuration dite *plaquette*. Les mesures Brillouin de haute résolution ont été effectuées au laboratoire en rétrodiffusion. D'autres mesures ont été réalisées avec un spectromètre Sandercock dans la configuration plaquette. Dans cette géométrie, la fréquence Brillouin s'écrit simplement en fonction de l'angle d'incidence externe i :

$$\nu_{\text{B}} = \frac{2v}{\lambda_0} \sin(i) \quad (1.16)$$

permettant ainsi de s'affranchir de la connaissance de l'indice optique n de l'échantillon. La combinaison de la mesure Brillouin du mode LA en géométrie plaquette (p) avec celle en géométrie de rétrodiffusion (r) permet d'extraire l'indice de réfraction :

$$n = \frac{\nu_{\text{B}}^{\text{r}}}{\nu_{\text{B}}^{\text{p}}} \sin(i) \quad (1.17)$$

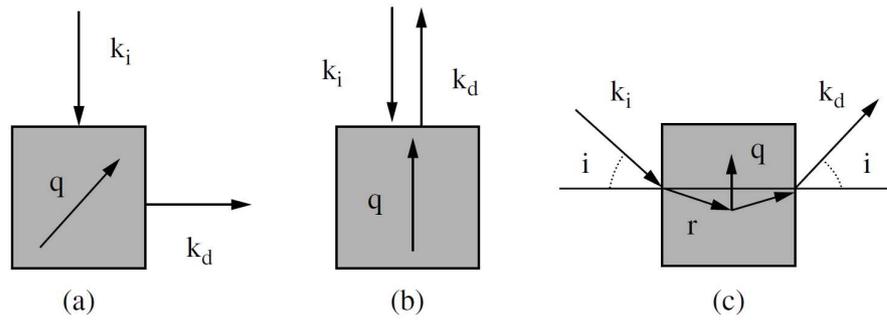


FIGURE 1.6: Géométries de diffusion couramment utilisées – (a) : 90° ; (b) : 180° ; (c) : plaquette (figure extraite de [47]).

1.1.5.1 Configuration du Sandercock et exemple de spectre

Des mesures Brillouin de $v\text{-SiO}_2$ en CED sous pression d'hélium et de néon ont été effectuées par A. Polian en employant la configuration plaquette avec le spectromètre Sandercock de l'IMPMC. Le spectromètre fonctionnait initialement avec un laser argon-ion monomode ($\lambda_0 = 514,5$ nm) qui a ensuite été remplacé par un laser solide ($\lambda_0 = 514$ nm). Le faisceau principal est focalisé dans l'échantillon placé à l'intérieur de la CED grâce à un objectif de microscope $\times 4$. Le faisceau diffusé est collecté grâce à un second objectif photo Angénieux et envoyé vers le trou d'entrée du spectromètre. Nous avons travaillé avec une épaisseur $e_2 = 5$ mm qui correspond à un ISL d'environ 29,97 GHz. Le temps de comptage d'un spectre est de l'ordre de 30 à 50 min.

La figure 1.7 montre un spectre typique de $v\text{-SiO}_2$ sous pression de néon à 1,7 GPa. On observe en plus du pic élastique central, deux ghosts ainsi que cinq doublets Brillouin :

- Deux doublets proviennent des modes acoustiques longitudinaux (LA) et transverses (TA) de l'échantillon de silice.
- Deux autres doublets proviennent du mode acoustique longitudinal du néon (Ne) qui sert de milieu transmetteur de pression. Pour ce mode, en plus du signal Brillouin diffusé à l'angle θ , on observe une seconde diffusion pour un angle de 180° .
- Le doublet Brillouin de plus haute fréquence très large et peu intense, est la contribution d'un mode acoustique transverse du diamant (D) situé à proximité de

l'échantillon.

L'échelle en fréquence est construite grâce à un ajustement des ghosts par deux fonctions d'Airy connaissant l'épaisseur et donc l'ISL du spectromètre. On détermine la fréquence des deux doublets Brillouin de Ne et de LA et TA de v -SiO₂ par un ajustement avec quatre DHO (sans convolution par la fonction d'appareil Lorentzienne). Dans ce cas, la forme spectrale n'est pas analysée car l'analyse est rendue difficile à certaines pressions par le recouvrement des modes de l'échantillon v -SiO₂ avec ceux du fluide.

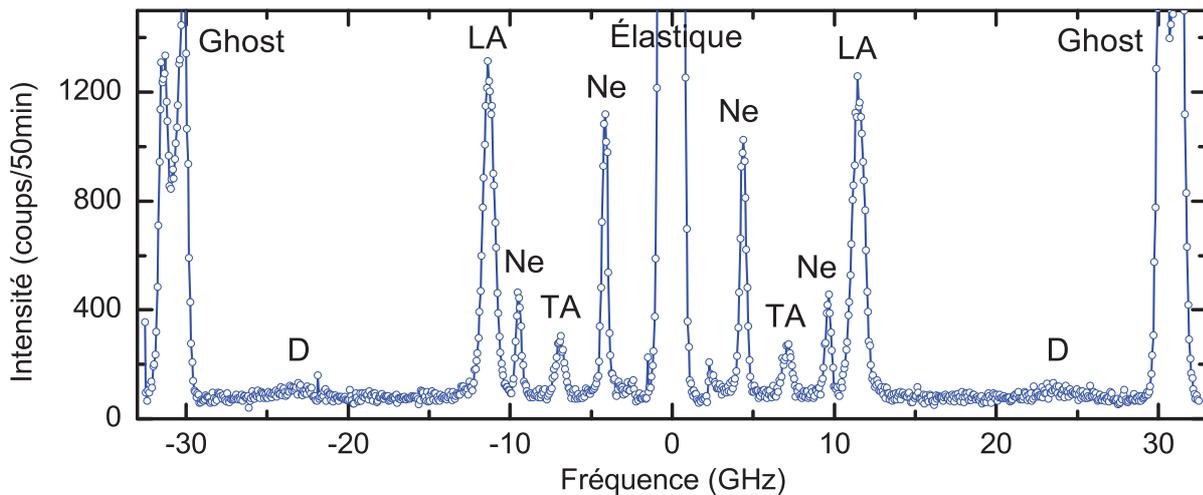


FIGURE 1.7: Spectre Brillouin typique de la silice sous pression de néon mesuré à 1,7 GPa avec le Sandercock. Sont visibles : les raies Brillouin du néon (Ne), des diamants (D), des modes longitudinaux (LA) et transverses (TA) de la silice et les pics élastiques. L'intervalle de fréquences entre les ghosts et le pic élastique central correspond à l'ISL.

1.1.5.2 Configuration du tandem FPP-FPS et exemple de spectre

Nous avons réalisé des mesures Brillouin du mode LA de v -SiO₂ en CED sous pression d'hélium, néon et argon, dans la géométrie de rétrodiffusion avec le SHR au laboratoire. Le spectromètre fonctionne lui aussi avec un laser argon-ion monomode. Une lentille de courte focale corrigée des aberrations géométriques (lentille à gradient d'indice) permet de focaliser le faisceau principal sur l'échantillon. La tache de focalisation sur l'échantillon a un diamètre d'environ 10 μ m et une profondeur de l'ordre de 120 μ m. La lumière diffusée est collectée par un doublet afocal (grandissement de 24) dont la première lentille sert à la focalisation. Un diaphragme de champ placé au foyer du doublet

permet de contrôler l'angle de collection qui est de 314 mrad. L'épaisseur du FPP (utilisé comme monochromateur) est fixée à 1,5 mm, pour un ISL de 100 GHz. L'épaisseur du FPS (utilisé comme analyseur) est de 25 mm, ce qui correspond à un ISL d'environ 2,95 GHz. Sa finesse est de l'ordre de 70 et la largeur à mi-hauteur de sa fonction de transmission est d'environ 20 MHz. L'acquisition d'un spectre, d'une durée de 7 min environ, est répétée quatre à dix fois suivant la statistique.

La figure 1.8 montre le spectre obtenu pour le côté Stokes du mode LA de $v\text{-SiO}_2$ sous 3,4 GPa d'hélium. On observe deux pics Rayleigh notés R_p et R_{p+1} correspondant aux ordres d'interférence respectivement 11 et 12 du FPS. Ces pics sont des résidus du signal élastique non filtré par le FPP. L'espacement des deux pics correspond à l'ISL du FPS ($\simeq 2,95$ GHz). Nous avons superposé en pointillés le signal de référence produit par la modulation électro-optique, noté M. Il illustre la largeur de la fonction d'appareil et permet de réaliser l'étalonnage en fréquence de l'axe des abscisses. L'ordre d'interférence p auquel travaille le FPS est d'abord déterminé en prenant la partie entière du rapport $\frac{\nu_M}{\text{ISL}_{\text{FPS}}}$. Puis l'échelle en fréquence est construite grâce à un ajustement des pics Rayleigh par une fonction d'Airy connaissant l'épaisseur et donc l'ISL du FPS.

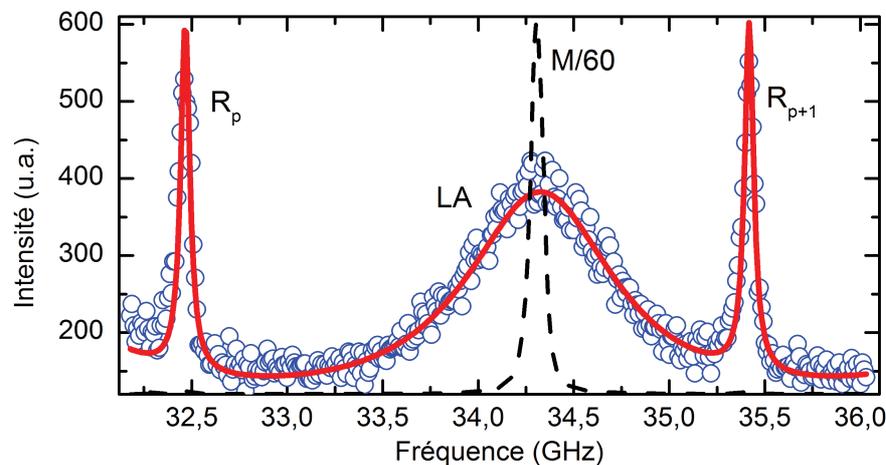


FIGURE 1.8: Spectre Brillouin typique mesuré avec le SHR – Spectre du mode longitudinal de la silice vitreuse (LA) mesuré du côté Stokes sous une pression de 3,4 GPa d'hélium. La ligne continue est un ajustement théorique des données. Les raies Rayleigh correspondent aux ordres d'interférence $p = 11$ et $p + 1 = 12$ du FPS. Le signal de modulation est noté M.

Le spectre mesuré $S(\nu)$ résulte de la convolution de la forme naturelle du phonon (DHO) par la fonction d’Airy du FPS (analyseur) après multiplication par la fonction d’Airy du FPP à la puissance du nombre de passages dans l’interféromètre :

$$S(\nu) = [F(\nu) \cdot A_{\text{FPP}}^4(\nu)] \otimes A_{\text{FPS}}(\nu) \quad (1.18)$$

La convolution est réalisée sur un intervalle de fréquence égal à cinq fois l’ISL du FPS afin de prendre en compte le recouvrement d’ordre.

Élargissement géométrique des raies de diffusion Brillouin

Les raies Brillouin mesurées sont d’autant plus larges que le cône de collection de la lumière diffusée et acceptée par le spectromètre est ouvert. En effet, on intègre dans ce cas une distribution de vecteur d’onde $q(\theta)$ [48]. On appelle cet effet *l’élargissement par convergence*. On montre que la variation de la fréquence Brillouin $\delta\nu_B$ associée à une variation d’angle de diffusion $\delta\theta$ s’écrit :

$$\delta\nu_B = \nu_B \left[\cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{\delta\theta}{2} - \frac{\delta\theta^2}{8} \right] \quad (1.19)$$

Dans le cas de la rétrodiffusion, cet élargissement est le plus faible mais vaut tout de même 104 MHz pour une fréquence $\nu_B = 33,8$ GHz et un demi-angle de collecte $\delta\theta$ de 157 mrad. On prend en compte cet élargissement en convoluant la fonction de réponse du phonon $F(\nu)$ (DHO) par une fonction d’Heaviside $C(\nu)$ de largeur $\delta\nu_B$ (dans le cas de la rétrodiffusion et avec un diaphragme de champ circulaire). S. Ayrinhac a montré dans sa thèse qu’avec notre montage, l’élargissement par convergence n’est plus correctement décrit quand le demi-angle du cône de collection devient supérieur à 175 mrad [6].

Une autre source d’élargissement des raies Brillouin provient de la très petite taille des échantillons utilisés en CED. En effet suivant le principe d’incertitude d’Heisenberg, on ne peut pas connaître simultanément la position (Δx) et la quantité de mouvement ou l’impulsion (Δq) d’une particule avec une précision supérieure à un certain seuil, soit

$$\Delta q \Delta x \sim 1 \quad (1.20)$$

Ici le phonon acoustique est précisément localisé dans la faible épaisseur de l'échantillon, ce qui augmente l'incertitude sur sa quantité de mouvement. L'élargissement Brillouin qui résulte de cet effet a été mis en évidence par J. R. Sandercock [49, 50]. Dans le cas de la rétrodiffusion, le spectre de phonon est convolué par une fonction sinus cardinal au carré de largeur à mi-hauteur inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon [33, 51] :

$$f(\nu) \propto \frac{\sin^2\left((\nu_B - \nu)\frac{\pi d}{v}\right)}{\left((\nu_B - \nu)\frac{\pi d}{v}\right)^2} \quad (1.21)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon et v la vitesse du phonon de fréquence ν_B . Cet élargissement devient très fort pour les épaisseurs de l'ordre de la dizaine de μm et inférieures. Pour un échantillon d'épaisseur $d = 56 \mu\text{m}$, l'élargissement additionnel est d'environ 100 MHz.

Ajustement des spectres

Dans la pratique, l'analyse des spectres est réalisé en prenant en compte tous ces effets au travers d'un programme d'ajustement développé par B. Rufflé utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg. Dans cette procédure, cinq paramètres sont ajustés :

- la fréquence Brillouin ν_B ,
- la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_B$ de la raie,
- l'aire de la raie Brillouin,
- l'intensité du signal élastique,
- le bruit de fond constant enregistré dû au bruit d'obscurité du détecteur.

Les paramètres fixes sont :

- la fréquence de modulation ν_M ,
- le coefficient $R = 0,83$ du FPP et son ISL,
- le coefficient $R = 0,95$ du FPS et son ISL,
- le demi-angle de collection,
- l'épaisseur d de l'échantillon.

La ligne rouge dans la figure 1.8 représente l'ajustement de la raie Stokes du mode LA de $v\text{-SiO}_2$ sous 3,4 GPa d'hélium. Dans cet exemple, la fréquence de la raie Brillouin est de $34,48 \text{ GHz} \pm 0,01 \text{ GHz}$ et sa largeur est de $880 \text{ MHz} \pm 30 \text{ MHz}$. Cette largeur vaut environ 100 MHz de moins que la largeur apparente d'environ 1 GHz observable

sur le spectre.

2 Silice sous pression d'hélium

2.1 Fréquence et largeur Brillouin

Les fréquences et les largeurs Brillouin de v -SiO₂ mesurées sous pression d'hélium avec le tandem FPP-FPS dans la géométrie de rétrodiffusion sont présentées dans la figure 1.9-a. Deux séries de mesures ont été réalisées :

- série 1 : sur la gamme 0-6 GPa (▲),
- série 2 : sur la gamme 0-12,5 GPa (△),

Les triangles avec une pointe vers le haut correspondent aux mesures réalisées pendant la phase de compression. Ceux avec une pointe vers le bas correspondent à la phase de décompression. Le panneau du haut montre les fréquences acoustiques longitudinales en fonction de P , $\nu_{LA,retro}^{SiO_2-He}(P)$. Celui du bas montre les largeurs Brillouin associées, extraites suivant la procédure d'ajustement décrite dans la section 1.1.5.2. On observe que les résultats de mesure dans les phases de compression et de décompression se superposent parfaitement et ceci dans les deux séries de mesure. Cela montre que v -SiO₂ a un comportement élastique (totalement réversible) jusqu'à environ 12 GPa d'hélium. Dans le cas d'une pressurisation sous pression de ME4:1, il a été montré que les premiers signes de plasticité (déformation non réversible) apparaissent aux alentours de 8 GPa à la température ambiante [52] sous la forme d'une densification permanente de l'échantillon après un cycle de compression-décompression. On en déduit que le seuil de plasticité de v -SiO₂ est repoussé au moins au-delà de 12 GPa dans le cas d'une pressurisation sous hélium. On observe que $\nu_{LA,retro}^{SiO_2-He}(P)$ décroît d'abord faiblement avec l'augmentation de la pression jusqu'à environ 1 GPa puis augmente avec P de façon quasi-linéaire sur tout le reste de la gamme de pression explorée. Il s'agit également d'un comportement différent de celui observé lors d'une pressurisation avec le ME4:1 et sera discuté plus loin lors de la présentation des vitesses acoustiques. On peut noter l'excellente précision des mesures liée aux caractéristiques du spectromètre tandem FPP-FPS présentées dans la section 1.1.5.2. Les barres d'erreurs sur les fréquences sont invisibles car elles ont une taille inférieure à celle des symboles. L'évolution des largeurs

Brillouin avec la pression sera aussi discutée plus loin dans un paragraphe commun aux différents fluides transmetteurs de pression utilisés ici (hélium, néon et argon).

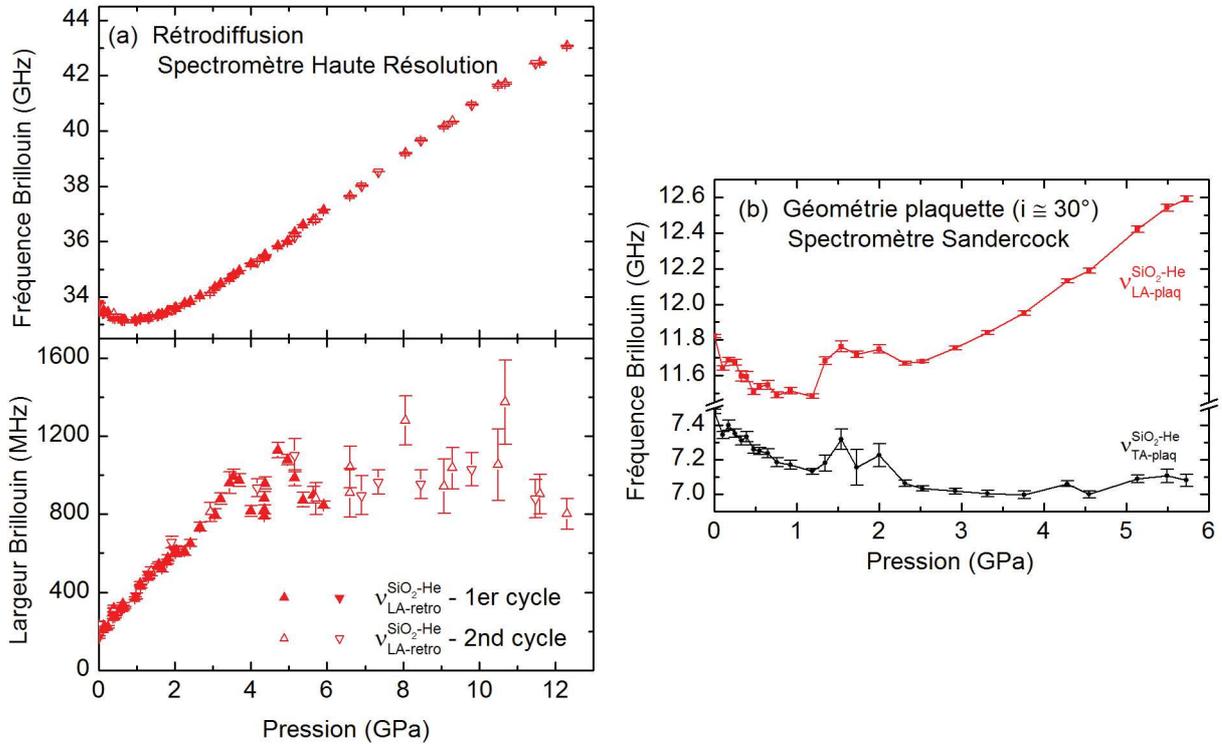


FIGURE 1.9: Résultats d'analyse des spectres Brillouin mesurés à température ambiante en fonction de la pression. – (a) Fréquence (en haut) et largeur (en bas) des modes longitudinaux de la silice obtenus en rétrodiffusion avec le SHR. – (b) Fréquences mesurées en géométrie plaquette pour $i \sim 30^\circ$.

Les mesures Brillouin de v -SiO₂ sous pression d'hélium effectuées dans la configuration *plaquette* avec le Sandercock sont présentées dans la figure 1.9-b. La gamme de pression explorée est limitée à 0-6 GPa. Les fréquences LA et TA de v -SiO₂ notées respectivement $\nu_{LA,plaq}^{SiO_2-He}$ et $\nu_{TA,plaq}^{SiO_2-He}$ sont montrées dans le panneau de droite de la figure 1.9-b. La fréquence LA de la silice $\nu_{LA,plaq}^{SiO_2-He}(P)$ montre la même évolution avec P que $\nu_{LA,retro}^{SiO_2-He}(P)$: un minimum vers 1 GPa puis une augmentation quasi-linéaire. Le mode TA est quant-à lui plus faiblement affecté par la pression d'hélium. Les incertitudes sur les fréquences augmentent légèrement aux pressions où les modes de v -SiO₂ croisent ceux de l'hélium fluide du fait du recouvrement des signaux.

Enfin, on remarque que les fréquences Brillouin de v -SiO₂ mesurées dans la géométrie *plaquette* semblent anormalement dispersées en comparaison de celles mesurées en rétrodiffusion. En particulier, $\nu_{LA,plaq}^{SiO_2-He}$ et $\nu_{TA,plaq}^{SiO_2-He}$ présentent la même variation abrupte anormale entre 1,3 et 2,3 GPa. Ce comportement anormal n'est pas présent dans les fréquences du fluide de pressurisation (He). Nous pensons que ces fluctuations proviennent de petits mouvements de rotation non contrôlés de l'échantillon à l'intérieur de la chambre de la CED comme illustré dans la figure 1.10. Les figures 1.10-a et 1.10-b montrent respectivement un échantillon dans la géométrie *plaquette* et le même échantillon ayant subi une rotation d'angle δ . Cette situation entraîne une variation de la fréquence Brillouin illustrée dans la figure 1.10-c. Ces petits mouvements surviennent très probablement à chaque fois que nous changeons la pression dans la chambre. Ils sont provoqués par les mouvements du fluide de pressurisation créés eux-mêmes par la compression (plus ou moins brutale) de la chambre due à l'avancée du piston⁶. Suivant la figure 1.10-c la variation brutale d'environ 0,2 GHz dans $\nu_{LA,plaq}^{SiO_2-He}(P)$ vers 1,5 GPa correspondrait à une rotation de l'échantillon d'environ $\delta \sim 10^\circ$. Nous donnons cette interprétation *a posteriori* après de nombreuses mesures. Une façon de contourner cette difficulté serait de repositionner l'échantillon dans la configuration *plaquette* ($\delta = 0^\circ$) par une rotation de la CED après chaque changement de pression en recherchant le maximum de la fréquence Brillouin présentée dans la figure 1.10-c.

6. Lorsque l'échantillon est éclairé en lumière blanche on observe sur la caméra de contrôle des franges très probablement dues au *coin* formé par l'ensemble {échantillon + face interne d'un diamant + fluide}. L'inclinaison et l'espacement des franges varient à chaque changement de pression également probablement à cause des mouvements de l'échantillon.

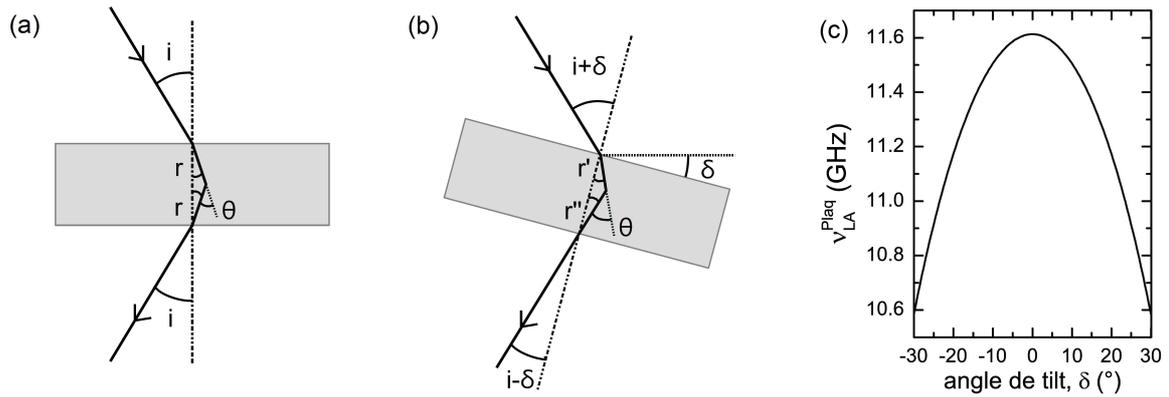


FIGURE 1.10: Configuration de diffusion en géométrie plaquette. – (a) Géométrie plaquette idéale. – (b) Écart à la géométrie plaquette. – (c) Variation de la fréquence mesurée en fonction de l'écart angulaire δ .

2.2 Indice de réfraction

Les vitesses acoustiques de la silice se déduisent des fréquences Brillouin grâce aux équations 1.8 et 1.16 à condition de connaître i et l'indice optique $n(P)$. L'indice de v -SiO₂ très bien connu par ailleurs à la pression ambiante, $n = 1,46156$ à 514,5 nm [46], permet de déduire $i = 30,78^\circ$. Il faut souligner que cette détermination de i ne peut être réalisée qu'en fin d'expérience au moment du retour à la pression ambiante et donc après d'éventuels *petits mouvements* de l'échantillon au sein de la chambre comme discuté plus haut. L'évolution de l'indice avec P est ensuite déterminé par la relation :

$$n(P) = \frac{\nu_{\text{LA,retro}}(P)}{\nu_{\text{LA,plaq}}(P)} \sin(i) \quad (1.22)$$

Les résultats sont montrés dans la figure 1.11. Dans la suite, nous utiliserons les notations $n^{\text{SiO}_2\text{-He}}(P)$ et $n^{\text{SiO}_2}(P)$ pour désigner l'indice de la silice comprimée respectivement avec He et avec ME4:1. Ce dernier est extrait de la littérature [53], $n^{\text{SiO}_2}(P) = 1,4616 + 0,0115P - 0,668 \times 10^{-4}P^2$ avec P en GPa. Il est représenté par la ligne tiretée (- -) dans la figure 1.11. On observe que $n^{\text{SiO}_2\text{-He}}(P)$ est légèrement plus faible que $n^{\text{SiO}_2}(P)$. On trouve une dispersion importante des valeurs d'indice liée à la dispersion sur les fréquences $\nu_{\text{LA,plaq}}^{\text{SiO}_2\text{-He}}(P)$ précédemment discutée. La ligne continue (—) est un ajustement quadratique réalisé en excluant la zone de pression entre 1,3 et 2,3 GPa :

$$n^{\text{SiO}_2\text{-He}}(P) = 1,4616 + 0,0126P - 0,0011P^2 \quad (1.23)$$

avec P en GPa⁷. Il faut souligner que la précision sur la détermination de $n^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P)$ est grandement limitée par les incertitudes sur i et sur $\nu_{\text{LA,plaq}}(P)$. Cependant, l'amplitude de la rotation maximum que peut effectuer l'échantillon dans la chambre se réduit au fur et à mesure que P augmente. Nous pensons donc que cette évaluation de l'indice bien qu'approximative reste raisonnable.

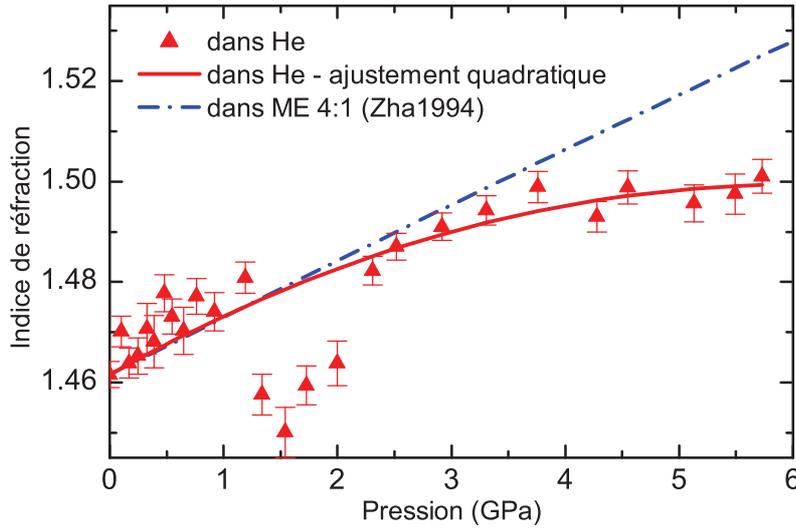


FIGURE 1.11: Comparaison de l'indice de réfraction de la silice sous pression d'hélium en fonction de la pression avec celui de la silice pressurisée dans du ME4:1 [53].

2.3 Vitesses acoustiques

La vitesse longitudinale $v_{\text{LA}}^{\text{SiO}_2-\text{He}}$ est déduite de la fréquence $\nu_{\text{LA,retro}}^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P)$ en utilisant l'équation 1.8. La vitesse transverse $v_{\text{TA}}^{\text{SiO}_2-\text{He}}$ est déduite de la fréquence $\nu_{\text{TA,plaq}}^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P)$ et de la détermination de l'angle de diffusion θ (défini dans la figure 1.10) de la manière suivante :

$$v_{\text{TA}}(P) = \frac{\lambda_0}{2n^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P)} \frac{\nu_{\text{TA,plaq}}(P)}{\sin(\theta/2)} \quad \text{avec} \quad \sin(\theta/2) = \frac{\nu_{\text{LA,retro}}(P)}{\nu_{\text{LA,plaq}}(P)} \quad (1.24)$$

Le calcul de $\theta(P)$ à chaque P permet de prendre en compte la rotation éventuelle de l'échantillon discutée plus haut. Enfin, on utilise l'ajustement quadratique de l'indice 1.23 réalisé dans la section 2.2. Les vitesses $v_{\text{LA}}^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P)$ et $v_{\text{TA}}^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P)$ ainsi obtenues sont représentées dans la figure 1.12 par des triangles pleins (\blacktriangle). Nous montrons

7. Dans [54] nous avons utilisé un ajustement linéaire, $n^{\text{SiO}_2-\text{He}}(P) = 1,4616 + 0,0081P$, avec P en GPa.

aussi dans cette figure les vitesses acoustiques, $v_{LA}^{SiO_2}$ et $v_{TA}^{SiO_2}$, de la silice sous pression de ME4:1 avec des symboles carrés pleins (■). Dans ce dernier cas, nous avons combinés des mesures anciennes de la silice sous pression de ME4:1 réalisées en rétrodiffusion par Simon Ayrinhac [6] et des mesures récentes en géométrie *plaquette* de Alain Polian. Enfin, nos résultats sont comparés à des mesures pour la silice vitreuse sous pression de ME4:1 issues de la littérature représentées par des symboles ouverts ou des croix [53, 55]. On observe que toutes ces déterminations sont globalement en accord les unes avec les autres. De plus, ces résultats sont également en accord avec des mesures réalisées pour v -SiO₂ sous pression d'argon [56] mais non représentées dans la figure 1.12. L'emploi de la relation 1.24 permet de diminuer considérablement la dispersion des données induite par les mouvements aléatoires de l'échantillon dans la CED.

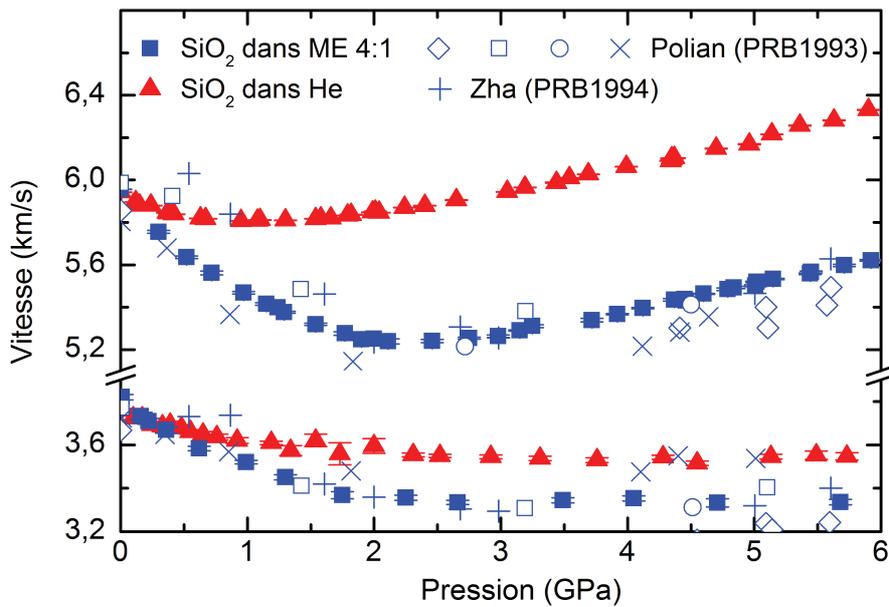


FIGURE 1.12: Vitesses du son dans la silice sous pression d'hélium et de ME4:1 – Comparaison des données expérimentales avec la littérature [53, 55].

Les tendances observées dans la figure 1.12 peuvent se résumer en deux points :

- L'anomalie élastique de v -SiO₂ en fonction de P (assouplissement anormal jusqu'à ~ 2 GPa) disparaît presque complètement lorsque la pressurisation est réalisée avec l'hélium. $v_{LA}^{SiO_2-He}(P)$ diminue d'abord faiblement jusqu'à 1 GPa environ puis augmente suivant la même pente que celle observée avec ME4:1, soit près de

130 m/s. Un comportement similaire est observé pour le mode transverse même si ce dernier est beaucoup moins sensible à P .

- On observe que l'augmentation de vitesse sous compression d'hélium reste inférieure d'environ 15 %. On peut donc déjà conclure que cette faible augmentation des vitesses acoustiques ne pourra pas expliquer l'accroissement apparent très important (d'environ un facteur 3) de la compressibilité observée par Sato *et al.* [19].

2.4 Variations de volume

L'équation d'état $V(P)$ peut se déduire des variations des vitesses acoustiques longitudinales et transverses par une méthode itérative. Pour cela, on exprime le module de compression en fonction des vitesses acoustiques et de la densité ρ du milieu :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \rho \left(v_{LA}^2 - \frac{4}{3} v_{TA}^2 \right) \quad (1.25)$$

En écrivant que le produit ρV reste constant au cours de la transformation, il vient alors [57] :

$$\frac{V(P)}{V_0} = \left[1 + \frac{1}{\rho_0} \int_{P_0}^P \frac{dP}{v_{LA}^2(P) - \frac{4}{3} v_{TA}^2(P)} \right]^{-1} \quad (1.26)$$

où V_0 et ρ_0 sont respectivement le volume et la masse volumique du milieu à la pression P_0 . Le résultat de ce calcul est montré dans la figure 1.13 pour chacun des deux fluides de pressurisation : ME4:1 (—) et He (- · -). Cette détermination est en accord avec les mesures expérimentales de $V(P)$ dans le cas du ME4:1 (■) alors qu'au contraire un fort désaccord apparaît dans le cas de l'hélium (▲). Nous pensons que c'est une preuve supplémentaire de la pénétration des atomes d'hélium dans la structure de v -SiO₂. En effet la relation 1.26 décrit le changement de volume qui survient dans un système *fermé* soumis à un changement de pression. Dans la mesure statique de $V(P)$, chaque changement de pression dans He s'accompagne de plus d'un changement de composition de l'échantillon qui affecte aussi la variation de volume. C'est ce qui explique le désaccord entre les deux déterminations de $V(P)$. L'échantillon de v -SiO₂ sous pression d'hélium se comporte ainsi comme un système ouvert permettant les échanges de matière avec l'extérieur.

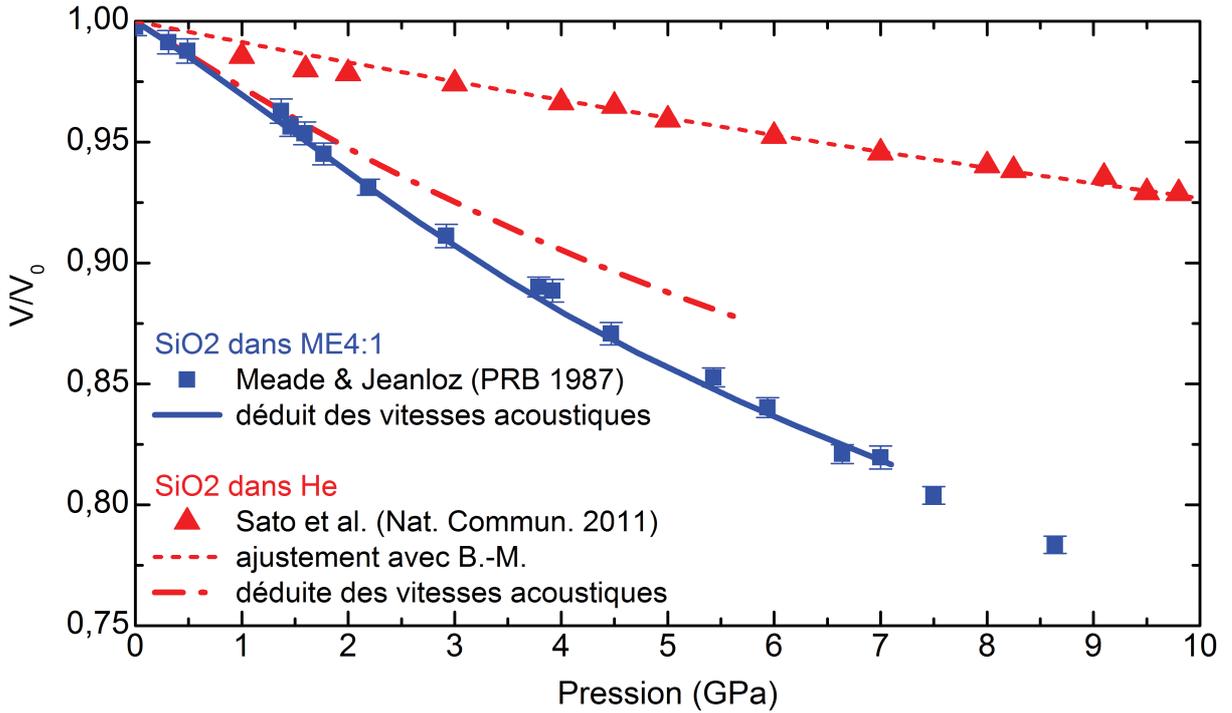


FIGURE 1.13: Variations relatives de volume – Comparaison des résultats obtenus par microscopie optique et par diffusion Brillouin de la lumière.

2.5 Estimation de la quantité d'hélium adsorbée

On peut faire une estimation de la quantité d'hélium adsorbée dans la structure de v -SiO₂ en utilisant l'indice de réfraction extrait des expériences Brillouin. Pour cela, on emploie la relation de Clausius-Mossotti en faisant une approximation de milieu effectif moyen dans laquelle on somme les contributions du réseau silicaté et de l'hélium à la polarisabilité :

$$3\varepsilon_0 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = N_{\text{SiO}_2} \alpha_{\text{SiO}_2} + N_{\text{He}} \alpha_{\text{He}} \quad (1.27)$$

Dans cette expression ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et $n = n^{\text{SiO}_2\text{-He}}(P)$ est l'indice de réfraction de la silice vitreuse sous une pression P d'hélium. $N_{\text{SiO}_2}(P)$ et $N_{\text{He}}(P)$ désignent les concentrations molaires respectives de v -SiO₂ et de He incorporées dans la structure du verre. La concentration $N_{\text{SiO}_2}(P)$ se déduit des mesures de déformation volumique présentées dans la figure 1.13. Enfin, α_{SiO_2} et α_{He} sont les polarisabilités respectives de v -SiO₂ et des atomes d'hélium adsorbés. La polarisabilité α_{He} est assimilée à celle de l'hélium fluide, que l'on peut prendre constante dans la gamme

0-10 GPa, soit $\alpha_{\text{He}} = \varepsilon_0 \times 2,602 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [58, 59]. La polarisabilité α_{SiO_2} du squelette de la silice varie suivant sa déformation volumique et sa valeur est prise égale à celle qu'aurait un échantillon $v\text{-SiO}_2$ de même déformation volumique sous pression de ME4:1. Par exemple, $v\text{-SiO}_2$ subit une contraction volumique de 5% sous 6 GPa d'hélium alors qu'une pression de 1,5 GPa est suffisante pour produire la même variation de volume quand la pressurisation est réalisée avec du ME4:1. La polarisabilité sous 6 GPa d'hélium est alors déduite de l'indice optique de la silice vitreuse sous 1,5 GPa de ME4:1. Cette détermination est illustrée dans la figure 1.14-a qui montre l'évolution du rapport $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ en fonction de la déformation volumique pour les deux milieux de pressurisation : He (\blacktriangle) et ME4:1 (—). L'écart entre ces deux courbes est proportionnel à la concentration d'hélium incorporée dans la structure du verre. La quantité $N_{\text{He}}(P)$ ainsi déterminée est montrée dans la figure 1.14-b. On observe qu'elle augmente de façon monotone avec la pression jusqu'à $\sim 20 \pm 4 \text{ at/nm}^3$, soit environ 1 atome d'hélium par tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{2-}$. C'est une quantité environ dix fois plus grande que celle prédite par J. E. Shelby et J. F. Shackelford [23, 24] sur la base du simple modèle d'adsorption physique de Langmuir décrit dans l'introduction. Sur la figure 1.14-b la zone colorée représente la concentration d'hélium adsorbée calculée par deux autres méthodes. La limite haute de cette zone correspond à l'hypothèse où la solubilité mesurée entre la pression ambiante et 0,13 GPa [23], $S = 0,0084 \text{ mol/cm}^3/\text{GPa}$, resterait constante jusqu'aux hautes pressions étudiées ici. Pour la seconde détermination, nous nous sommes basés sur la proposition de T. Sato *et al.* [19] : on suppose que le volume associé à la différence des volumes sous pression d'hélium et de ME4:1 est occupé par de l'hélium fluide adsorbé en équilibre à la pression P . Ces trois estimations donnent des résultats en très bon accord et remettent en cause le modèle d'adsorption physique de Langmuir.

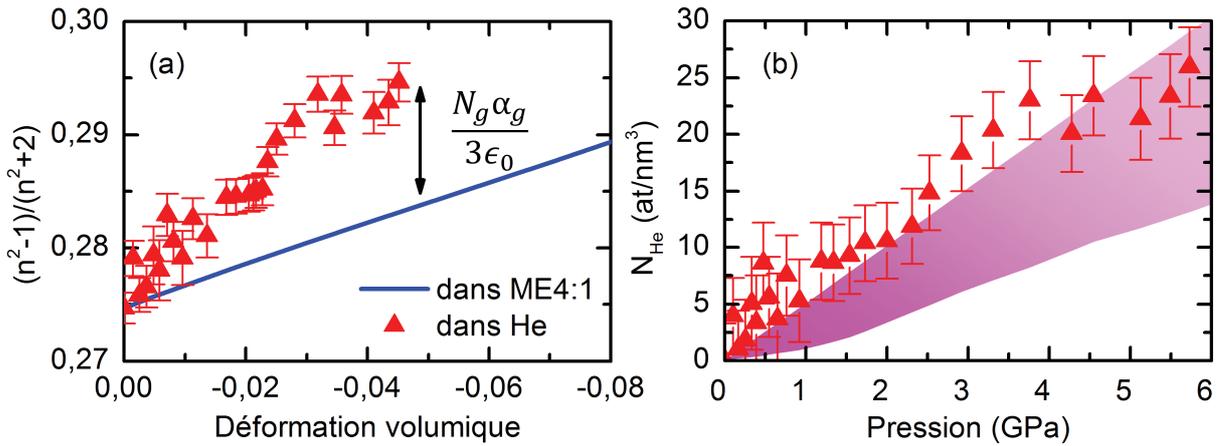


FIGURE 1.14: Adsorption de l'hélium dans la silice vitreuse sous pression – (a) Rapport $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ en fonction de la déformation. – (b) Quantité d'hélium adsorbée en fonction de la pression. Les symboles représentent les données calculées à partir des vitesses du son. La zone colorée correspond à des estimations discutées dans le texte.

2.6 Modules élastiques

Les modules de compression $B(P)$ et de cisaillement $G(P)$ se déduisent des vitesses acoustiques et de la masse volumique, toutes deux dépendantes de P :

$$B = \rho \left(v_{\text{LA}}^2 - \frac{4}{3} v_{\text{TA}}^2 \right) \quad (1.28)$$

$$G = \rho v_{\text{TA}}^2$$

Dans le cas de la compression avec l'hélium, la densité du composite $\{\text{SiO}_2 + \text{He}\}$ est déduite de la variation du volume et de la quantité d'hélium adsorbé à chaque pression. Dans le cas de la compression dans le ME4:1, la densité est extraite des vitesses acoustiques par la relation 1.26. Les modules de compression et de cisaillement ainsi déterminés sont respectivement représentés dans les figures 1.15-a et 1.15-b. Les symboles (■) et (▲) correspondent aux modules calculés dans les cas respectifs d'une compression avec le ME4:1 et d'une compression sous hélium. Les zones colorées correspondent aux résultats obtenus en utilisant les concentrations limites d'hélium adsorbées proposées par T. Sato *et al.* [19]. La quantité d'hélium incorporée joue en fait un rôle mineur dans la détermination de la densité du fait de la faible masse molaire de l'hélium qui est quinze fois inférieure à celle de SiO_2 .

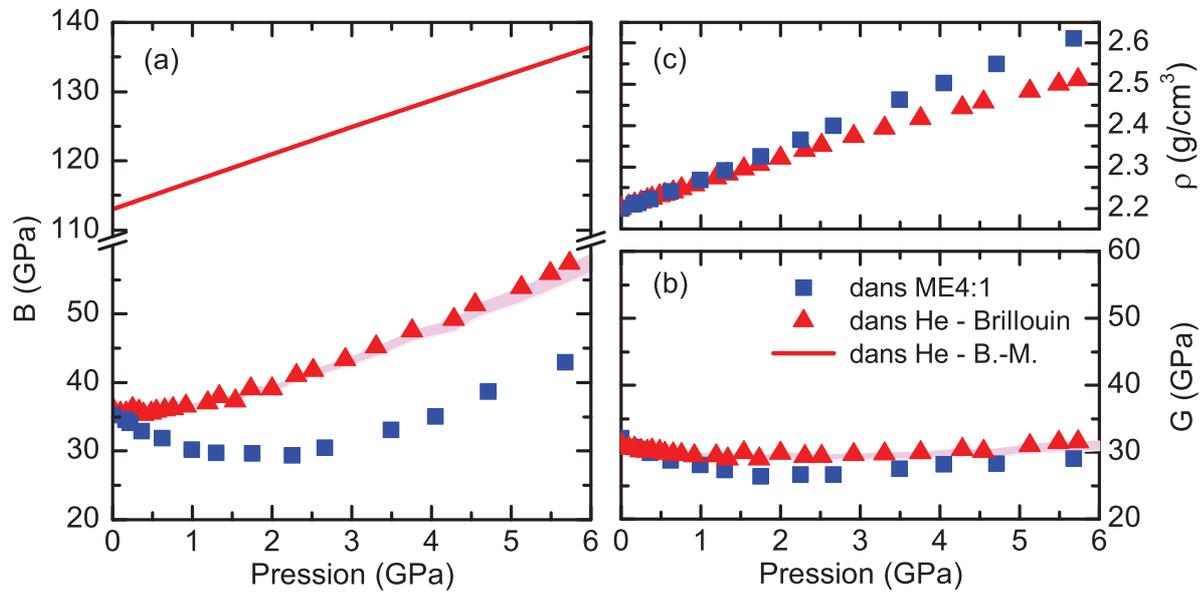


FIGURE 1.15: Modules élastiques et masse volumique de la silice vitreuse sous pression d'hélium et de ME4:1 – (a) Module de compression en fonction de la pression. – (b) Module de cisaillement en fonction de la pression. – (c) Masse volumique en fonction de la pression.

Le module de cisaillement de $v\text{-SiO}_2$ est globalement faiblement affecté par la pression indépendamment du milieu de pressurisation. A la pression ambiante, le module de cisaillement G est d'environ 31,0 GPa. Dans le cas de la compression avec le ME4:1, on observe une faible diminution de G avec l'augmentation de pression jusqu'à un minimum au voisinage de ~ 2 GPa puis G augmente faiblement avec la pression. Ce comportement est conservé dans le cas de la pressurisation avec l'hélium avec toutefois une quasi-disparition du minimum. Au contraire, le module de compression de $v\text{-SiO}_2$ est fortement affecté par la pression et par le milieu pressurisant. A la pression ambiante il est de l'ordre de 36,0 GPa. Dans le cas de la compression avec ME4:1, B décroît d'abord fortement jusqu'à ~ 2 GPa (d'environ 20%) puis augmente avec une pente d'à peu près 4 GPa/GPa. La décroissance de B jusqu'à ~ 2 GPa est la manifestation de l'assouplissement anormal de la structure de la silice du fait de la flexibilité du réseau tétraédrique discutée dans l'introduction. On observe que ce comportement *anormal* est pratiquement supprimé dans le cas de la compression avec l'hélium. On conclut alors

que l'incorporation d'hélium dans le volume libre du verre de silice inhibe les mécanismes microscopiques de restructuration responsables de son assouplissement anormal avec la pression jusqu'aux alentours de 2 GPa. Selon L. Huang et J. Kieffer [13], cela signifierait que les rotations localisées de 90° des liaisons pontantes Si-O-Si semblables à celles mises en jeu dans la transition $\alpha - \beta$ de la cristobalite seraient bloquées par l'incorporation d'hélium dans les espaces interstitiels du réseau. Suivant A. M. Walker *et al.* [16], les RUMs ou *floppy modes* associés à la flexibilité du réseau tétraédrique de $v\text{-SiO}_2$ seraient supprimés.

Comparons maintenant ce module de compression déduit des vitesses acoustiques avec celui que l'on peut déduire des mesures de volume $V(P)$. Pour cela, on utilise l'équation d'état de Birch-Murnaghan au deuxième ordre [60] :

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right) \quad (1.29)$$

où V_0 et B_0 sont respectivement le volume et le module de compression à pression nulle. Cette écriture au deuxième ordre revient à dire que $B'_0 = \left(\frac{dB}{dP} \right) = 4$. L'ajustement des données expérimentales $V(P)$ de T. Sato *et al.* [19] avec cette expression est montré dans la figure 1.13 par la ligne tiretée et permet de trouver $B_0 \approx 113$ GPa. On obtient alors l'expression numérique suivante pour le module de $v\text{-SiO}_2$ comprimée avec l'hélium : $B(P) = 113 + 4P$, avec B et P exprimés en GPa. Ce résultat est montré par la ligne rouge dans la figure 1.15-a. Cette détermination conduit à un module environ trois fois plus élevé que celui déduit des vitesses acoustiques.

On peut expliquer l'origine de cet écart de la manière suivante. Dans le cas de la compression avec l'hélium, chaque changement de pression imposé par l'opérateur s'accompagne d'un changement de composition du système étudié. Lors de l'expérience de mesure directe du volume, deux paramètres thermodynamiques sont modifiés simultanément à chaque incrément de pression : la pression et la quantité de matière n_i du système étudié qui se comporte comme un système ouvert. De ce fait, cette expérience *statique* ne donne donc pas accès au module de compression défini par $B = -V (\partial P / \partial V)_{T, n_i}$. La grandeur obtenue est un module *apparent* surestimé d'une grandeur liée à l'insertion d'hélium dans la structure. Au contraire, les mesures acous-

tiques sont réalisées en maintenant la quantité de matière constante du fait de la fréquence très élevée de l'onde de compression (~ 35 GHz). L'onde acoustique sollicite en effet le système étudié (composite $\{\text{SiO}_2 + \text{He}\}$) tellement rapidement que les échanges de matière ne peuvent avoir lieu. La comparaison de ces deux modules (*statique* et *acoustique*) est intéressante car l'écart entre ces deux grandeurs nous renseigne sur le taux d'insertion d'hélium dans le verre de silice. On observe dans la figure 1.15-a que cet écart reste à peu près constant, ce qui semble montrer que le taux d'insertion se maintient constant jusqu'au moins 6 GPa.

3 Silice sous pression de néon et d'argon

Nous avons réalisé une étude de la silice sous pression hydrostatique de néon et d'argon équivalente à celle présentée dans le paragraphe précédent avec l'hélium. Nous présentons ici une synthèse de ces résultats en les comparant à ceux trouvés avec l'hélium.

3.1 Variations du volume

Nous avons réalisé des mesures dimensionnelles d'un échantillon $v\text{-SiO}_2$ placé à l'intérieur d'une CED avec du néon comme fluide de pressurisation. On enregistre grâce à une camera numérique les images de l'échantillon sous compression, transmises par un microscope optique. Grâce à une analyse d'image, on extrait l'aire $S(P)$ de la face de l'échantillon mise au point par l'objectif du microscope et projetée sur le capteur. On déduit les variations de volume $V(P)$ avec la pression des variations d'aire par la relation :

$$V(P)/V_0 = (S(P)/S_0)^{3/2} \quad (1.30)$$

où V_0 et S_0 sont respectivement le volume et l'aire à une pression de référence. Cette pression de référence est la pression ambiante qui est atteinte en fin d'expérience après le relâchement de la pression de fluide dans la chambre. La forme compliquée du contour de l'échantillon peut sérieusement limiter la précision de la détermination de $S(P)$. Comme l'illustre la figure 1.16, l'image est filtrée par la méthode de Canny [61] pour créer un masque de même forme que celle de la face de l'échantillon dont on

cherche à déterminer l'aire. Une autre source d'incertitude provient de la difficulté de maintenir la face à mesurer parfaitement dans le plan focal de l'objectif, du fait des éventuels petits mouvements de l'échantillon dans la chambre de compression. On montre dans la figure 1.16 la variation de volume $V(P)/V_0$ ainsi obtenue lors d'une compression avec Ne (●). Les incertitudes sont évaluées en répétant l'analyse d'image (cinq fois par deux opérateurs différents) et en utilisant la loi de Student. On observe que les variations de volume mesurées dans Ne sont très proches de celles mesurées dans He. On conclut que les atomes de néon pénètrent dans la structure du verre de silice et que son insertion produit sensiblement la même déformation volumique du réseau vitreux que celle produite par l'insertion d'hélium.

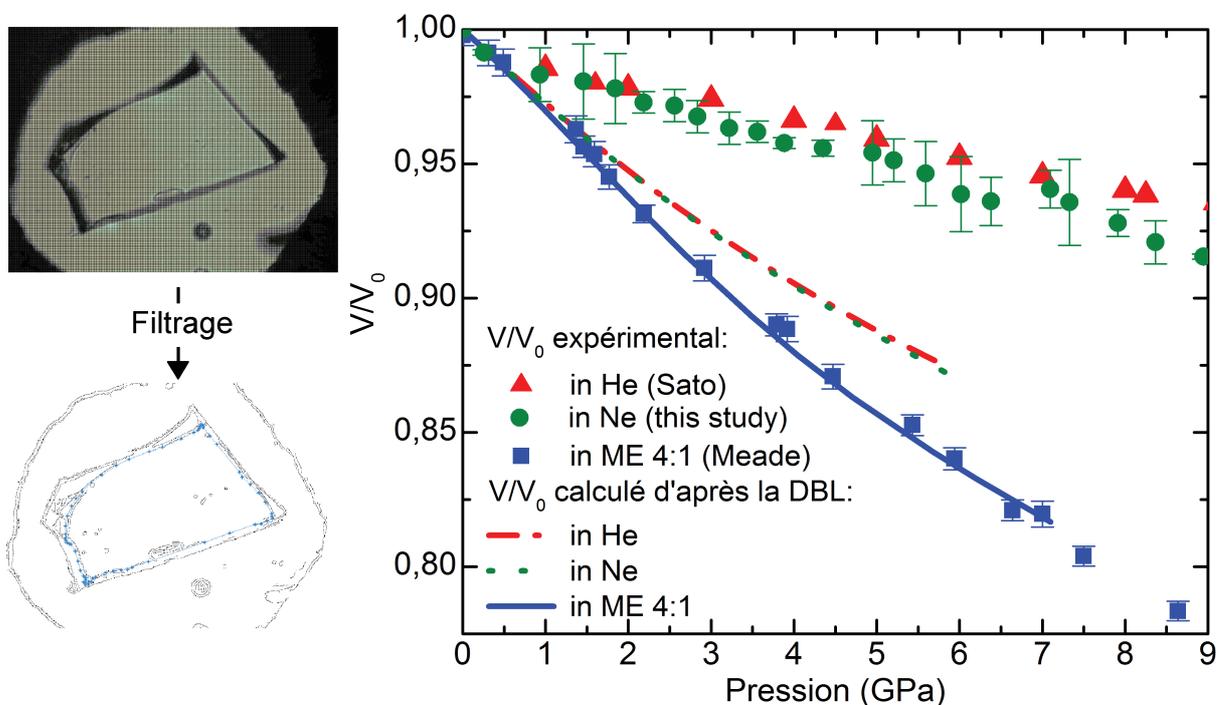


FIGURE 1.16: Variations volumiques de la silice vitreuse en fonction de la pression dans différents milieux – Les deux images de gauche illustrent la méthode décrite dans le texte pour obtenir les données représentées par les symboles (●).

3.2 Vitesses acoustiques

Des mesures Brillouin équivalentes à celles réalisées avec l'hélium permettent d'obtenir les vitesses acoustiques de v -SiO₂ sous pression de néon ainsi qu'une estimation

de l'indice de réfraction⁸. Des difficultés dans la reproductibilité des mesures nous ont amenés à découvrir progressivement l'existence d'effets cinétiques liés à la diffusion des atomes de néon au sein de l'échantillon. Ce sujet sera l'objet du paragraphe suivant. Nous présentons ici des résultats pour lesquels nous sommes certains que l'ensemble échantillon-néon est dans un état d'équilibre. On montre dans la figure 1.17 les vitesses acoustiques à l'équilibre de v -SiO₂ en fonction de la pression de néon (●). Elles sont semblables à celles trouvées dans le cas de la compression avec l'hélium. Comme pour le résultat de volume, cela semble montrer que l'insertion d'hélium et de néon produit sensiblement les mêmes effets mécaniques sur la structure du réseau v -SiO₂. Ceci est par ailleurs illustré dans la figure 1.16 par la superposition des volumes calculés à partir des vitesses acoustiques mesurées pour une compression dans le néon (ligne pointillée verte) et dans l'hélium (ligne tiretée rouge). On montre aussi dans la figure 1.17 la vitesse acoustique longitudinale mesurée avec l'argon comme fluide de pressurisation (★). Comme attendu d'après les données de la littérature [55], les résultats sont identiques à ceux obtenus dans le ME4:1.

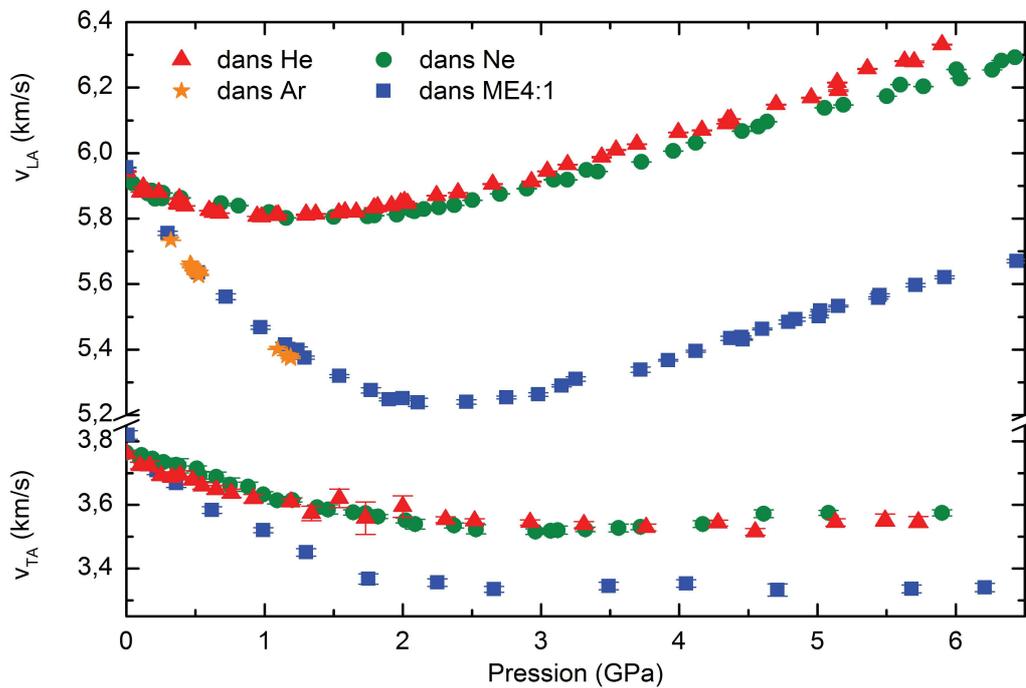


FIGURE 1.17: Vitesses du son dans la silice sous pression dans différents milieux transmetteurs de pression

8. L'indice optique estimé est $n(P) \simeq 1,4616 + 0,0070P$ avec P en GPa.

3.3 Quantité de néon adsorbée

L'indice optique extrait des expériences Brillouin dans le cas du néon est comparable à celui trouvé dans le cas de l'hélium avec toutefois une incertitude plus grande due aux difficultés expérimentales associées aux mouvements de l'échantillon dans la chambre déjà citées. Comme dans le cas de l'hélium, la polarisabilité des atomes de néon qui s'insèrent dans la structure du verre à une certaine pression est assimilée à celle du néon fluide à la même pression. On trouve dans la littérature la valeur $\varepsilon_0 \times 4,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ quasi-constante dans la zone 0-6 GPa [59]. Les variations de volume étant elles aussi comparables dans les deux milieux, il en résulte que la quantité de néon adsorbée dans le verre est environ deux fois plus faible que celle d'hélium trouvée précédemment. La concentration de néon adsorbée (●) est montrée dans la figure 1.18-c en se limitant aux résultats acquis aux plus hautes pressions pour lesquels l'incertitude sur l'estimation de l'indice est moins grande. On obtient $7 \pm 4 \text{ at/nm}^3$ à 5,4 GPa. Ce résultat est assez similaire à celui obtenu par V. S. Efimchenko *et al.* [62] dans le cas d'une compression de la silice avec du dihydrogène fluide H_2 dont le rayon atomique est comparable à celui du néon (0,28 nm pour Ne et 0,29 nm pour H_2 [63]). Les auteurs déterminent par analyse chimique (après un piégeage à froid) une concentration de H_2 adsorbé dans $v\text{-SiO}_2$ de $\sim 10,4 \text{ at/nm}^3$ à la suite d'une compression à 6 GPa.

3.4 Modules élastiques

Les modules de compression et de cisaillement de $v\text{-SiO}_2$ comprimée dans Ne (●) sont montrés respectivement dans les figures 1.18-a et 1.18-b. Le module compression est comparable à celui trouvé dans le cas de l'hélium. Le module de cisaillement semble légèrement supérieur à celui trouvé avec l'hélium. Cela est peut-être dû au plus fort rayon atomique du néon qui une fois intégré dans la structure, du fait de son encombrement stérique, lui confère une plus grande résistance au cisaillement.

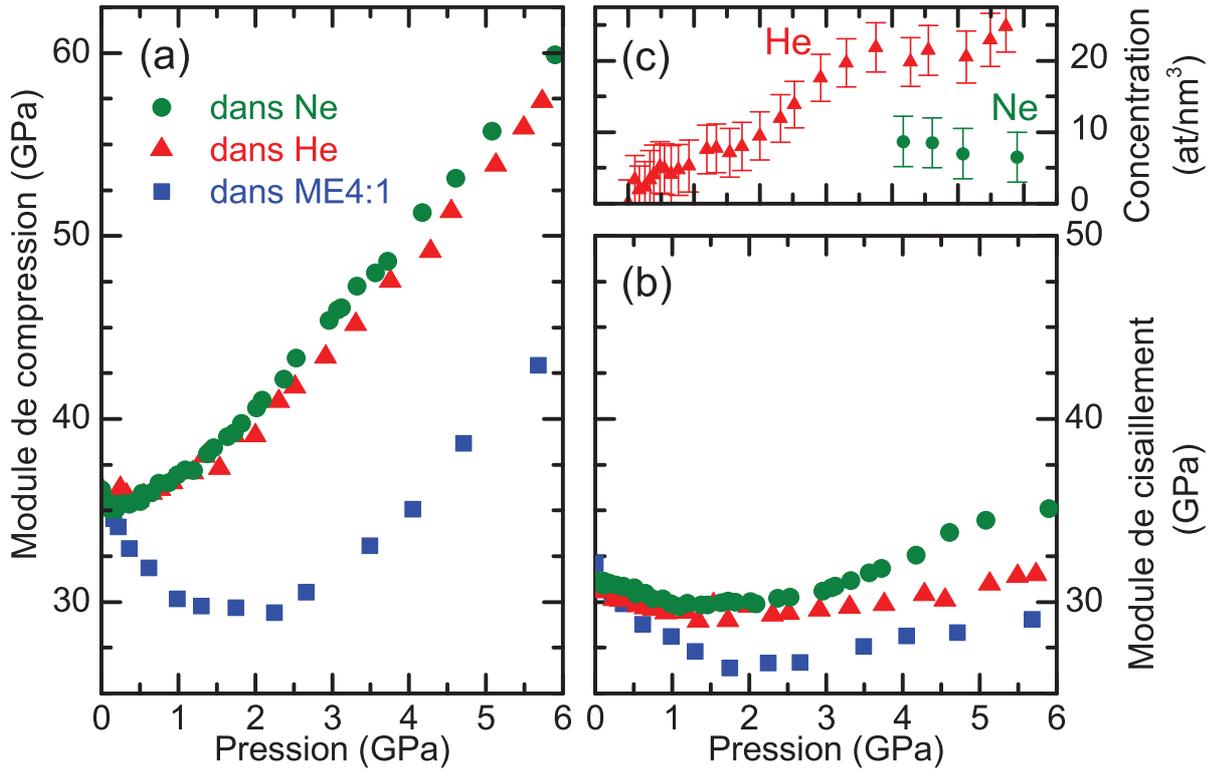


FIGURE 1.18: Modules élastiques de la silice vitreuse sous pression de néon et concentration de néon – (a) Module de compression – (b) Module de cisaillement – (c) Concentration d’hélium et de néon adsorbé.

4 Cinétique d’adsorption du néon dans ν -SiO₂

4.1 Déformation induite par l’adsorption

Nous avons mesuré la variation de volume en fonction du temps t d’un échantillon soumis brutalement à un incrément de pression $\Delta P \simeq 2,1$ GPa de néon. La mesure est réalisée avec la même technique que celle décrite dans la section 3.1. Le résultat $V(t)/V_0$ est montré dans la figure 1.19. Le temps zéro est pris au moment de l’application de l’échelon de pression sur le piston de la CED. La réponse de l’échantillon à ΔP se fait en deux étapes. Dans la première phase, le volume décroît rapidement jusqu’à la valeur qui serait mesurée dans le ME4:1 à 2,1 GPa ($V/V_0 \simeq 0,930$). Ceci signifie que Ne n’a pas pénétré le réseau silicaté de façon appréciable à ce stade de la compression. La durée de cette phase est simplement liée à l’étalement dans le temps de

l'incrément de pression appliqué sur l'échantillon⁹. Dans la seconde phase, le volume augmente lentement avec le temps et tend vers la valeur d'équilibre à 2,1 GPa de néon, soit $V/V_0 \simeq 0,975$ montrée dans la figure 1.16. L'expansion de l'échantillon en fonction du temps à pression constante est une indication de la déformation du réseau tétraédrique de $v\text{-SiO}_2$ (distension) induite par l'adsorption du néon dans la structure du verre.

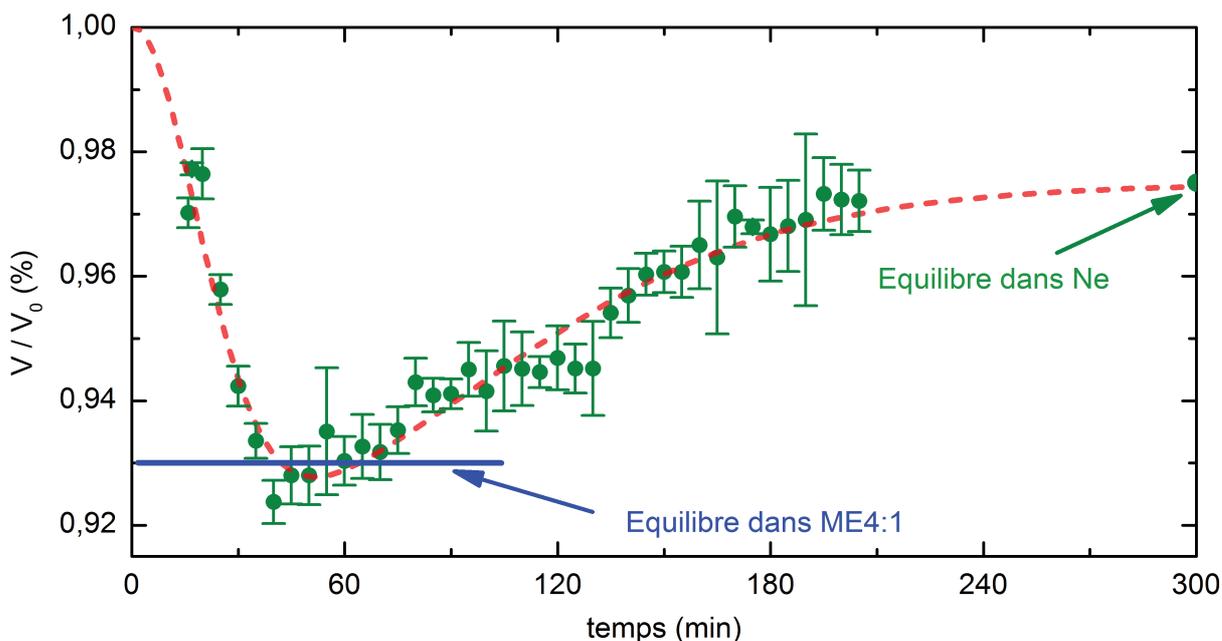


FIGURE 1.19: Variations relatives du volume en fonction du temps dans le cas d'un échantillon $v\text{-SiO}_2$ soumis à un échelon de pression de néon $\Delta P \simeq 2,1$ GPa. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.

4.2 Observation du front d'adsorption

Il est possible d'observer sous microscope la progression du front d'adsorption de néon au sein de l'échantillon. La figure 1.20 montre une série de clichés extraite des images ayant servi à construire la courbe $V(t)/V_0$ de l'échantillon soumis à l'échelon $\Delta P \simeq 2,1$ GPa de néon montrée dans la figure 1.19. Chaque cliché est étiqueté par le

⁹ La durée d'environ 40 min de la première phase est relativement longue devant la durée d'à peu près 15 min de l'échelon de pression ΔP_m appliqué par l'opérateur sur la membrane poussant le piston de la CED. L'écart est dû à la réponse retardée des matériaux formant la chambre de la CED (joint métallique et fluide de pressurisation).

temps auquel il a été acquis. On observe un front de pénétration contrasté qui résulte de la variation d'indice optique provoquée par l'incorporation du néon dans le verre : le front progresse jusqu'au coeur de l'échantillon. Le fait même de pouvoir observer le front d'adsorption montre qu'il est très abrupte. Il sépare la région exempte de néon, située en avant du front, de celle qui est saturée de néon située en arrière du front. L'analyse des clichés montre que l'avancement du front de pénétration semble être proportionnel au temps avec une vitesse de l'ordre de quelques nanomètres par seconde. C'est la vitesse d'écoulement du fluide dans les espaces interstitiels de $v\text{-SiO}_2$. Dans un modèle d'écoulement suivant la loi de Darcy, cette vitesse devrait être proportionnelle au gradient de pression existant entre l'avant et l'arrière du front d'adsorption.

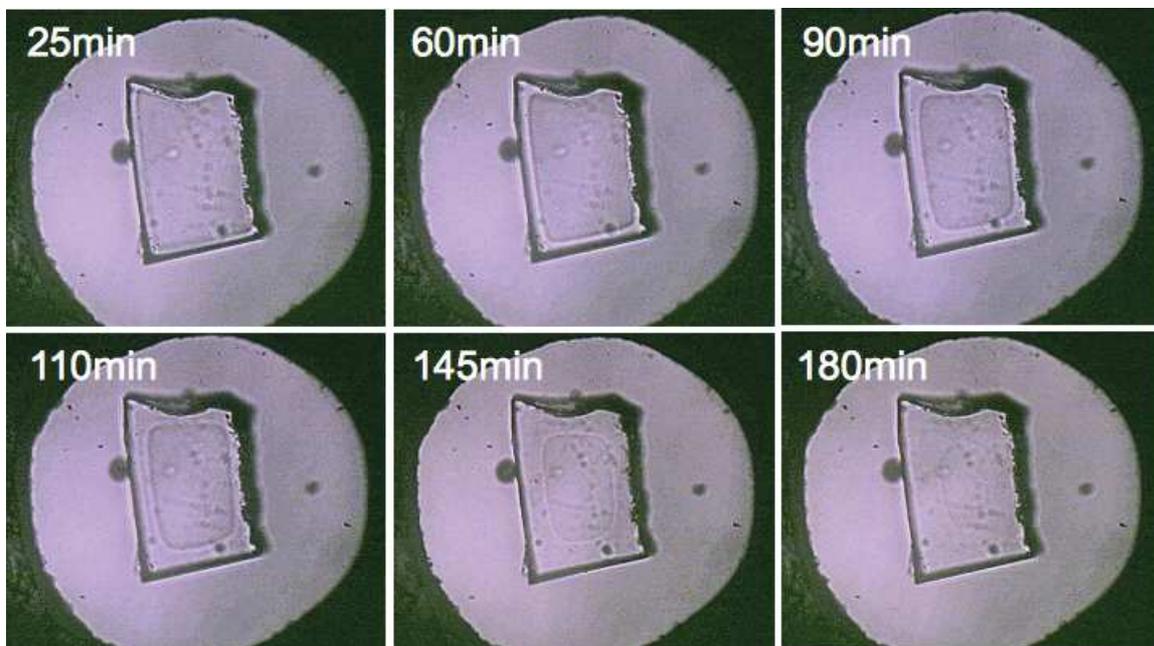


FIGURE 1.20: Série d'images par microscopie optique d'un échantillon $v\text{-SiO}_2$ soumis, à l'instant zéro, à un incrément de pression $\Delta P \simeq 2,1$ GPa de néon. Les étiquettes indiquent l'instant de la prise de l'image. On observe le front d'adsorption progresser des bords vers l'intérieur de l'échantillon.

4.3 Adsorption - désorption étudiée par diffusion Brillouin

Nous présentons ici une étude par diffusion Brillouin de la réponse d'un échantillon soumis successivement à un échelon de pression de néon positif $\Delta P \simeq 0,8$ GPa, puis à

l'échelon de pression opposé. Les mesures sont réalisées en rétrodiffusion avec le tandem FPP-FPS du laboratoire. Chaque spectre Brillouin est acquis pendant 7 min. On intercale régulièrement entre les acquisitions une mesure de la pression qui règne dans la chambre de la CED. Les résultats sont présentés dans la figure 1.21. La figure 1.21-a montre l'évolution de la pression en fonction du temps : $P(t)$. Le temps zéro est celui du début de l'échelon dans la chambre détecté grâce au rubis. On observe que la pression dans la chambre monte rapidement à 0,5 GPa puis relaxe en quelques heures vers 0,8 GPa¹⁰. Les figures 1.21-b et 1.21-c montrent respectivement les fréquences et les largeurs Brillouin extraites des spectres enregistrés.

Comme pour les mesures de volume en fonction du temps, on observe que la fréquence Brillouin évolue en deux étapes. Elle commence par diminuer rapidement pour atteindre la valeur qui serait mesurée dans le ME 4:1 à $P \simeq 0,8$ GPa (32,25 GHz). Puis la fréquence Brillouin relaxe vers $\nu_{LA}^{Ne} \simeq 33,02$ GHz, qui est la valeur d'équilibre dans le néon à $P \simeq 0,8$ GPa. L'équilibre n'est atteint qu'au bout d'une dizaine d'heures environ. Ce résultat met en évidence l'adsorption progressive du néon au sein de l'échantillon. Dans la première étape, le néon n'a pas pénétré de manière significative dans l'échantillon. Celui-ci conserve en effet les modules élastiques qu'il aurait dans un fluide de compression non-pénétrant comme le ME 4:1 à $P \simeq 0,8$ GPa. Puis le néon pénètre lentement au sein de la structure, entraînant ainsi une lente évolution des modules élastiques vers leur valeur d'équilibre. Pendant cette évolution, la largeur Brillouin passe par un maximum. On l'interprète comme une largeur *inhomogène* liée à l'adsorption du néon dans le volume diffusant source du signal Brillouin. Tant que la concentration en néon n'est pas constante dans ce volume, on intègre un ensemble de fréquences Brillouin qui reflète l'inhomogénéité de la distribution de concentration en néon dans le volume diffusant¹¹. Toutes les grandeurs mesurées deviennent constantes quand l'équilibre est atteint.

10. Un échelon $\Delta P_m \simeq 80$ bar a été appliqué sur le pneumatique poussant le piston de la CED en à peu près 15 min.

11. Le volume diffusant est pris au centre de l'échantillon.

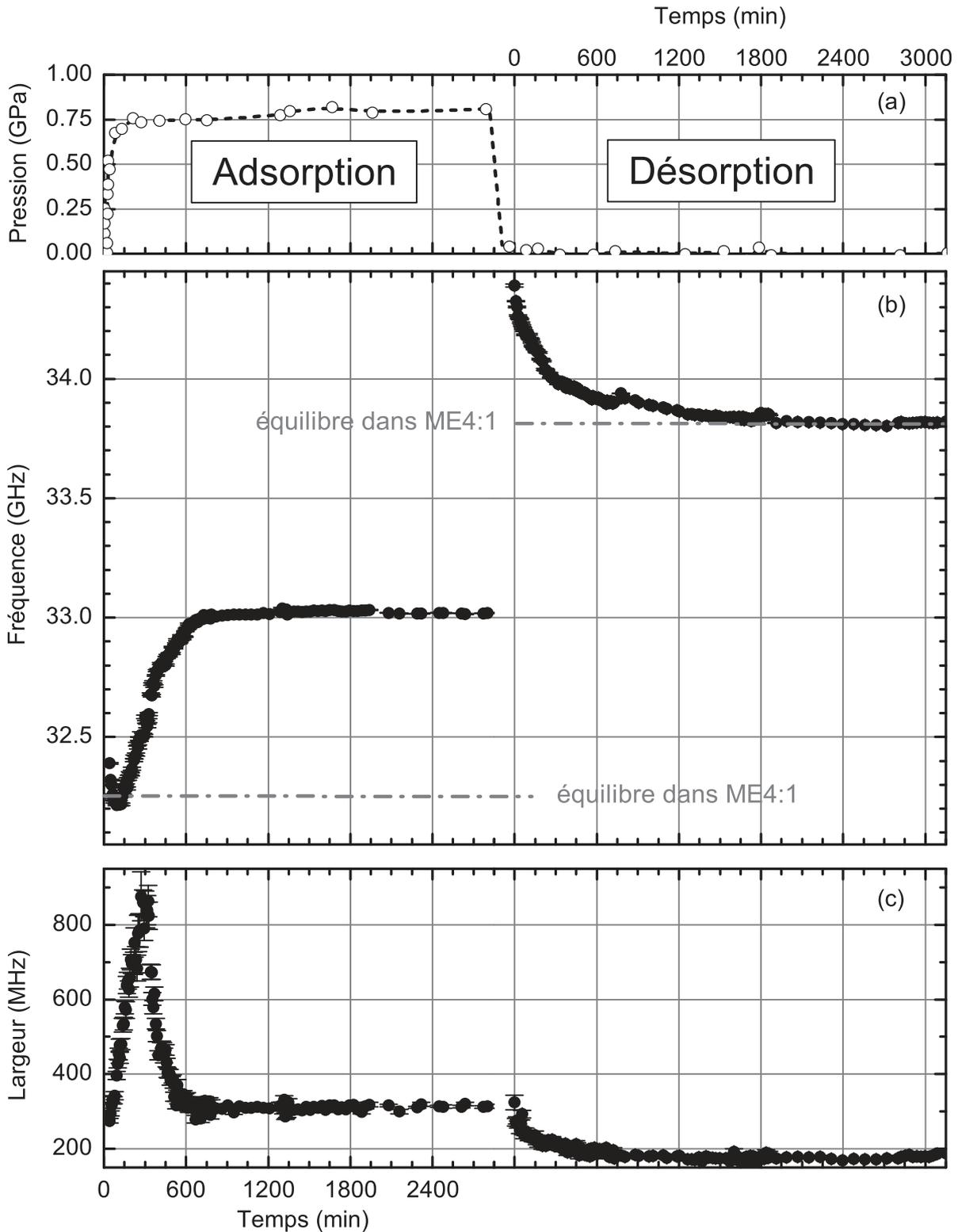


FIGURE 1.21: Évolution de la largeur à mi-hauteur (c) et de la fréquence (b) du pic Brillouin LA (mesuré en rétrodiffusion) d'un échantillon de $v\text{-SiO}_2$ soumis aux variations de pression de néon montrées en (a). La ligne en pointillés dans (a) est un guide pour les yeux.

Après environ 48 h, la pression dans la chambre est relâchée jusqu'à la pression ambiante¹². Le temps zéro de cette seconde expérience est pris au moment de l'ouverture de la chambre de la CED. Le premier spectre Brillouin est alors acquis au temps ~ 40 min. Comme montré dans la figure 1.21-b, on observe à nouveau un comportement en deux étapes. La fréquence Brillouin augmente d'abord brutalement jusqu'à 34,4 GHz, bien au-dessus de la valeur attendue à la pression ambiante qui est 33,8 GHz. Puis dans une seconde étape, la fréquence décroît lentement vers cette valeur d'équilibre. On interprète ce comportement de la façon suivante. Au début de la dépressurisation, l'échantillon se trouve brutalement mis dans un état d'étirement isotrope (compression négative). On mesure alors la fréquence Brillouin associée à la pression négative $P \simeq -0,6$ GPa. En effet, comme illustré dans la figure 1.22, l'extrapolation de la courbe à l'équilibre $\nu_{LA}^{Ne}(P)$ dans le domaine des pressions négatives conduit approximativement à $\nu_{LA}^{Ne}(-0,6 \text{ GPa}) \simeq 34,50$ GHz. On remarque aussi que la phase de désorption a des caractéristiques différentes de celles de la phases d'adsorption. La désorption complète de l'échantillon n'est obtenue qu'au bout d'environ 20 h¹³. De plus, on n'observe pas de pic inhomogène dans la largeur Brillouin. Enfin aucun front net de désorption n'est observable en microscopie optique comme c'était le cas dans la phase d'adsorption. Enfin, les photos de la figure 1.22 illustrent la fracturation d'échantillons après des dépressurisations brutales et explosives depuis 4,3 GPa (b) et 9,0 GPa (c). On observe un morcellement de l'échantillon proche de celui obtenu dans les cas de rupture d'un verre trempé.

12. La pression dans le pneumatique poussant le piston est descendue à zéro en 10 min environ puis la CED est ouverte mécaniquement en 50 min supplémentaires pour forcer l'ouverture de la chambre.

13. La courbe des fréquences Brillouin présente des petits accidents probablement liés aux changements de position du spot laser dans l'échantillon au moment de la mesure de la pression.

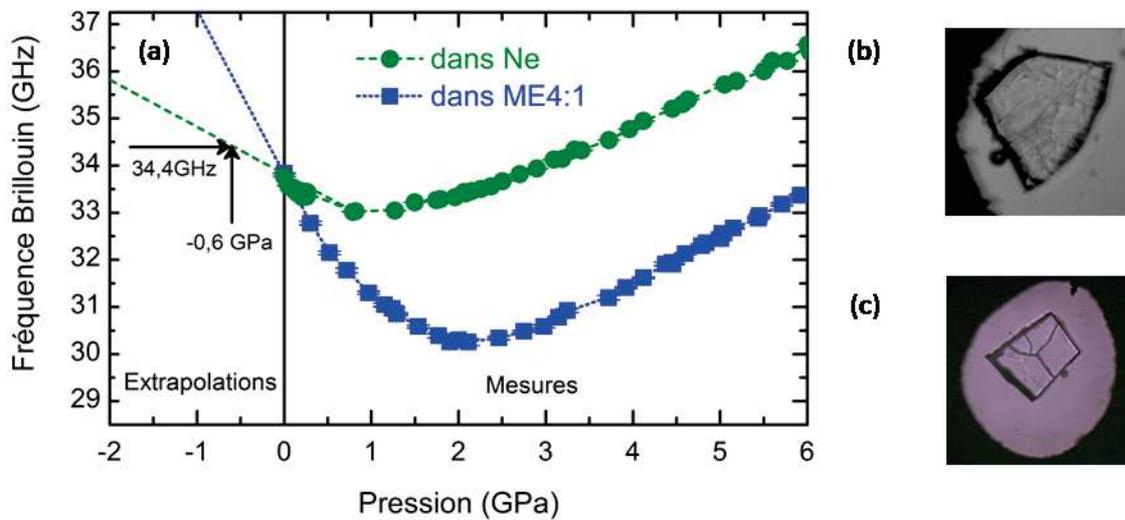


FIGURE 1.22: (a) Variations de la fréquence Brillouin LA (mesurée en rétrodiffusion) de v -SiO₂ en fonction de la pression de ME 4:1 et de Ne. La ligne en pointillés est une extrapolation des données aux pressions négatives. – (b) et (c) Fracturation d'échantillons de v -SiO₂ après des dépressurisations brutales depuis 4,3 GPa (b) et 9,0 GPa (c).

Des mesures équivalentes ont été effectuées pour trois autres échelons de pression d'amplitude : $\Delta P \simeq 1,2$ GPa, $\Delta P \simeq 2,0$ GPa et $\Delta P \simeq 4,2$ GPa. Les mêmes tendances que pour l'échelon $\Delta P \simeq 0,8$ GPa sont observées. Les détails des courbes adsorption-désorption sont présentés dans l'annexe A. Nous montrons dans la figure 1.23 l'ensemble des données acquises pendant la phase d'adsorption de chacun des quatre échelons de pression étudié. On retrouve dans tous les cas un mécanisme en deux étapes : dans un premier temps la fréquence ν_{LA}^{Ne} rejoint rapidement la valeur qui serait obtenue dans un fluide non-pénétrant comme le ME 4:1 puis ν_{LA}^{Ne} relaxe vers sa valeur d'équilibre à P . L'observation détaillée des données montre qu'en réalité la fréquence mesurée dans les premiers instants de la compression n'est pas exactement celle qui serait obtenue dans le fluide non-pénétrant. Elle est un peu supérieure dans le cas où l'échelon a une amplitude $\Delta P \leq 2$ GPa et elle est un peu inférieure dans le cas où $\Delta P \geq 2$ GPa. Cela s'explique de la manière suivante. Aux premiers instants de la compression, le néon pénètre sur une faible épaisseur en surface de l'échantillon. Il forme alors une enveloppe dont les modules élastiques sont légèrement plus élevés que ceux de la partie vierge de néon à l'intérieur de l'échantillon (en avant du front d'adsorption). Cette pellicule

rigide écrante alors la pression P du néon fluide de la chambre. Si P est inférieure à la pression correspondant au minimum de la courbe $\nu_{LA}^{ME4:1}(P)$, l'écrantage conduit à une augmentation de la fréquence du fait de la pente négative de $\nu_{LA}^{ME4:1}(P)$. Si P est au-delà de la pression associée au minimum, l'écrantage entraîne une diminution de la fréquence à cause de la pente positive de $\nu_{LA}^{ME4:1}(P)$.

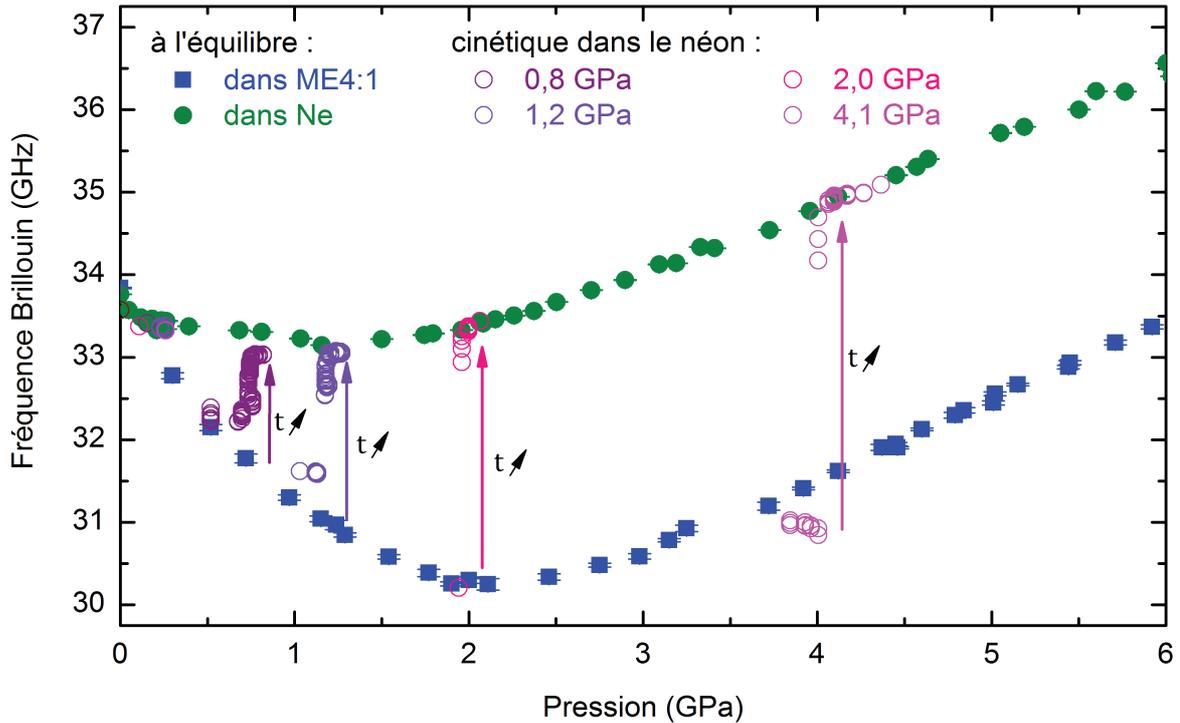


FIGURE 1.23: Variations de la fréquence Brillouin LA de v -SiO₂ mesurée à l'équilibre (en rétrodiffusion) en fonction de la pression de ME 4:1 (■) et de Ne à l'équilibre (●). Les symboles ouverts montrent les variations de la fréquence en fonction de la pression à différents instants de la phase d'adsorption de néon pour des échantillons soumis aux quatre échelons de pression suivants : 0,8 GPa, 1,2 GPa, 2,0 GPa et 4,1 GPa.

5 Application de la poromécanique à la silice

Nous avons montré que le module de compression apparent dépendait fortement du milieu transmetteur de pression et qu'un B_{app} plus élevé dans Ne ou He n'était pas dû à un raidissement de la structure mais plutôt à son chargement en atomes de gaz. Une telle dépendance des propriétés élastiques avec le milieu pressurisant est habi-

tuellement observée pour des matériaux présentant une porosité ouverte, comme les zéolites [64]. La poromécanique, une théorie basée sur la description des équilibres thermodynamiques, permet de décrire le couplage déformation-adsorption pour des matériaux poreux [65, 66]. Elle a récemment été généralisée au cas de matériaux microporeux dans lesquels le fluide est adsorbé à la surface des micropores et non plus dans son état bulk [67]. C'est cette théorie généralisée que nous avons utilisée pour décrire les phénomènes induits par l'adsorption de gaz rare dans un verre de silice. Ce travail a été fait en collaboration avec Benoit Coasne (Institut Charles Gerhardt, Montpellier et Massachusetts Institute of Technology, USA) qui a effectué les simulations.

5.1 Modèle poroélastique

La déformation d'un matériau poreux provoquée par l'adsorption de molécules de fluide ou gaz peut être décrite dans le cadre de la poromécanique classique. Cette théorie est basée sur la conservation de l'énergie et suit les premiers principes de la thermodynamique. Elle permet de relier les déformations volumiques ε et de cisaillement e_{ij} induites par l'adsorption de molécules de fluide à la pression P [65, 66]. Dans le cas d'un solide de porosité intrinsèque Φ_0 , et soumis à de faibles déformations isothermes, les équations constitutives de la poromécanique classique s'écrivent :

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 - bP \\ \phi &= \Phi - \Phi_0 = b\varepsilon + P/N \\ s_{ij} &= 2G_0e_{ij}\end{aligned}\tag{1.31}$$

où σ et s_{ij} sont les contraintes de confinement et de cisaillement, ϕ est la variation de porosité et Φ est la porosité en présence de fluide adsorbé. σ_0 est la contrainte exercée sur le solide sans pénétration de fluide, pour un solide élastique linéaire soumis à une déformation ε , on a $\sigma_0 = B_0\varepsilon$. B_0 et G_0 sont les modules de compression et de cisaillement du solide en l'absence de fluide. b et N sont respectivement le coefficient et le module de Biot qui décrivent le couplage entre l'adsorption de molécules et la déformation du matériau.

Les équations 1.31 présentent l'inconvénient de considérer que le fluide qui a pénétré dans les pores est dans son état *bulk*, c'est-à-dire qu'on néglige les effets de confi-

nement. Cette hypothèse est juste dans le cas de macropores (>50 nm), mais elle ne tient pas pour des mésopores (de 2 à 50 nm) ou pour des micropores (<2 nm), dans lesquelles les molécules sont physiquement adsorbées à la surface des pores. Cette approximation est donc encore moins justifiée dans le cas de verres denses ne présentant que des cavités interstitielles (<1 nm). Les équations de la poromécanique classique ont donc été re-dérivées récemment pour inclure le phénomène d'adsorption *physique* dans les solides microporeux. Dans cette théorie de la poromécanique généralisée, aucune hypothèse n'est faite ni sur l'état du fluide confiné ni sur la géométrie des pores [67]. Pour un solide poreux, élastique linéaire et isotrope, soumis à de faibles déformations, l'équation constitutive de la poromécanique généralisée permet de relier σ et ε au nombre d'atomes (ou de molécules) de fluide par unité de volume du solide *non-déformé*, $n(\varepsilon, P)$:

$$\sigma = B_0\varepsilon - \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left[\int_0^P n(\varepsilon, p)V_b(p)dp \right]_P \quad (1.32)$$

où $V_b(P)$ est le volume molaire du fluide. Le nombre d'atomes de fluide devient ainsi une variable d'état du système {solide+fluide adsorbé}.

Dans les expériences hautes pressions en cellule à enclumes diamants, l'échantillon est immergé dans un fluide pressurant à la pression P . Dans ce cas, la contrainte de confinement appliquée au solide est opposée à la pression hydrostatique du fluide, $\sigma = -P$. De plus, aucune membrane ou paroi ne sépare le fluide bulk de l'échantillon qui est donc libre de gonfler ou de se contracter. C'est ce qu'on appelle les conditions *unjacketted* en poromécanique. Dans ces conditions, c'est la pression P qui détermine la déformation volumique du solide $\varepsilon^u(P)$ et la quantité de fluide adsorbé $n^u(P)$.

L'équation 1.32 permet alors d'obtenir la relation que $\varepsilon^u(P)$ doit vérifier :

$$\varepsilon^u(P) = -\frac{P}{B_0} + \frac{1}{B_0} \int_0^P \frac{\partial n(\varepsilon, p)}{\partial\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon^u} V_b(p)dp \quad (1.33)$$

Cette équation montre que si l'on sait déterminer les isothermes d'adsorption $n(\varepsilon, P)$, alors on peut prédire la dépendance en pression de $\varepsilon^u(P)$ et de $n^u(P)$ à partir des isothermes d'adsorption. La déformation mécanique peut donc être prédite sans avoir à simuler directement la déformation du matériau induite par l'adsorption à une pression

donnée.

Cette théorie généralisée a d'abord été appliquée au cas de la déformation du charbon sous pression de CO_2 ou de CH_4 . Des simulations moléculaires ont montré que dans ce cas, la quantité de molécules adsorbées augmentait linéairement avec la déformation volumique [67], $n(\varepsilon, P) \simeq n^0(P)(1 + C(P)\varepsilon)$. $n^0(P)$ est la quantité de molécules adsorbées pour une déformation nulle et $C(P) = \partial n(\varepsilon, p)/\partial \varepsilon$ est directement extraite des isothermes d'adsorption mesurées ou simulées. D'après l'équation (1.33), la déformation dans les conditions unjacketted est alors directement reliée à $n^0(P)$ et $C(P)$:

$$\varepsilon^u(P) = -\frac{P}{B_0} + \frac{1}{B_0} \int_0^P n^0(p)C(p)V_b(p)dp \quad (1.34)$$

qui à son tour donne la quantité de molécules adsorbées $n^u(\varepsilon^u, P)$.

Cependant, selon les matériaux et la gamme de pression considérée, les isothermes d'adsorption n'augmentent pas nécessairement linéairement avec ε . De plus, il est connu que $v\text{-SiO}_2$ ne se comporte pas comme un solide élastique linéaire [21, 53, 54, 68–70] : le module de compression diminue de $B_0 = 36$ GPa à pression ambiante jusqu'à $B \simeq 30$ GPa vers $P = 2$ GPa pour ensuite augmenter rapidement et atteindre $B \simeq 43$ GPa à $P = 6$ GPa. C'est pourquoi, dans notre analyse de la déformation de la silice vitreuse induite par l'adsorption, nous avons calculé $\varepsilon^u(P)$ d'une autre façon.

D'une part nous avons tenu compte de la variation du module de compression avec P . Le modèle de silice utilisé dans les simulations présentées ci-après présente également un comportement non-linéaire [71] : B diminue de $B_0 = 56$ GPa à pression ambiante jusqu'à $B \simeq 30$ GPa vers $P = 8$ GPa puis augmente à plus hautes pressions. Pour tenir compte de la dépendance de B avec P , on peut utiliser le module de compression sécant $B^s(P) = -P/\varepsilon$ du solide en l'absence de fluide adsorbé au lieu de B_0 dans l'équation (1.33). En effet, $B^s(P)$ relie la pression du fluide bulk exercée sur l'échantillon à la déformation volumique qui serait observée sans adsorption, nous avons ainsi pu tester l'effet du raidissement de la structure avec P sur les prédictions du modèle poroélastique. Notons cependant que le modèle n'est juste que si B_0 est utilisé dans l'équation (1.33). $B^s(P)$ a été dérivé d'après Mantisi et al. en 2012 [71] et finalement

comme $B_0 \simeq B^s(P)$ sur notre gamme de pression (Figure.1.24), utiliser B_0 ou $B^s(P)$ donne des résultats très comparables.

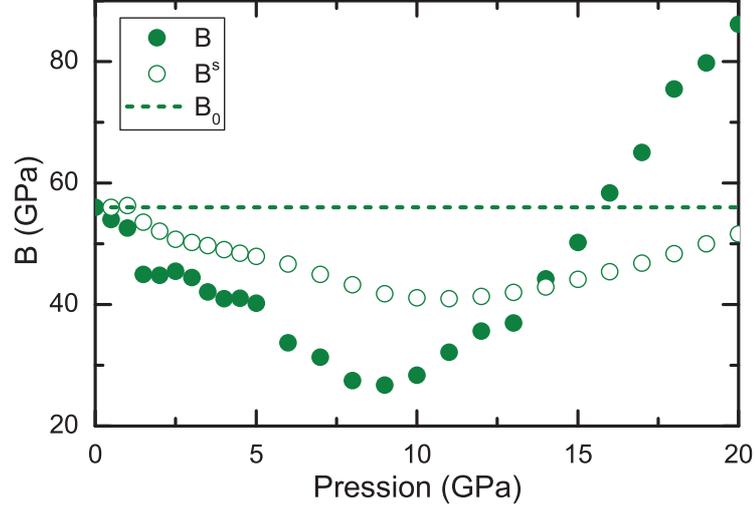


FIGURE 1.24: Dépendance en pression du module de compression du modèle de silice (ronds pleins). Les cercles ouverts représentent le module de compression sécant utilisé dans le modèle poromécanique et la ligne tiretée montre la valeur de B_0 à $P = 0$ GPa.

D'autre part, les isothermes d'adsorption simulées pour notre modèle de silice ne varient pas linéairement avec la déformation (voir ci-après), nous avons donc utilisé une procédure itérative pour calculer $\varepsilon^u(P)$:

$$\varepsilon_{i+1}^u(P) = -\frac{P}{B^s} + \frac{1}{B^s} \int_0^P \left. \frac{\partial n(\varepsilon, p)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_i^u} V_b(p) dp \quad (1.35)$$

L'unique solution pour $\varepsilon^u(P)$ est obtenue en utilisant soit $\varepsilon_0(P) = -P/B_0$ soit $\varepsilon_0(P) = 0$ comme valeur initiale. La quantité adsorbée correspondante $n^u(\varepsilon^u, P)$ à la pression P est directement dérivée de $\varepsilon^u(P)$ en suivant les isothermes d'adsorption. Comme il est difficile expérimentalement de faire varier ε et P indépendamment, ce sont des simulations moléculaires qui nous ont permis d'obtenir les isothermes d'adsorption.

5.2 Simulations moléculaires

Des simulations Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique ont permis de calculer l'adsorption d'hélium et de néon à température ambiante dans la silice pour différentes déformations volumiques. Dans cette technique, le système {silice+fluide} est à l'équilibre avec un réservoir fictif qui impose sa température et le potentiel chimique μ du fluide. Les calculs ont été effectués pour un échantillon cubique de silice amorphe de 3,6 nm de côté. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les directions x, y et z pour s'affranchir des effets de taille finie. Les potentiels chimiques $\mu(T, P)$ pour He et Ne ont été estimés, en se basant sur des travaux concernant l'adsorption à haute pression dans des matériaux poreux [64], à partir de la fugacité $f = \exp(\mu/k_B T)$ en utilisant l'équation d'état du Viriel. Pour décrire la silice nous avons utilisé le champ de force développé par Carré et al. [72]. Dans ce modèle, les atomes de O et Si partiellement chargés interagissent via un terme coulombien et un terme de répulsion-dispersion décrit par un potentiel de Buckingham, alors que des potentiels de Lennard-Jones (LJ) ont été utilisés pour décrire les interactions avec He et Ne. Les paramètres de LJ des paires diatomiques entre les gaz rares et la silice ont été obtenus à partir des paramètres de LJ pour les paires monoatomiques en utilisant les règles de Lorentz-Berthelot. Les paramètres de LJ pour les paires monoatomiques pour la silice sont tirés de [73], pour He de [63] et pour Ne de [74]. Les paramètres de Lennard-Jones, σ^{LJ} et ϵ^{LJ} , utilisés dans nos simulations sont regroupés dans le tableau 1.1. L'interaction électrostatique a été calculée en utilisant la sommation d'Ewald pour corriger la boîte de simulation des effets de taille finie.

X	σ_{X-X}^{LJ}	σ_{X-O}^{LJ}	σ_{X-Si}^{LJ}	ϵ_{X-X}^{LJ}	ϵ_{X-O}^{LJ}	ϵ_{X-Si}^{LJ}
He	0.264	0.2897	0.32175	10.9	29.16	26.45
Ne	0.282	0.2987	0.33075	32.8	50.59	45.88

TABLE 1.1: Paramètres de Lennard-Jones utilisés dans les simulations Monte Carlo Grand Canonique (σ^{LJ} est en nm et ϵ^{LJ} en kJ/mol.)

Le module de compression B_0 de l'échantillon à pression ambiante est estimé en utilisant des simulations Monte Carlo ou de dynamique moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT ensemble) à partir des variations de volume induites par la

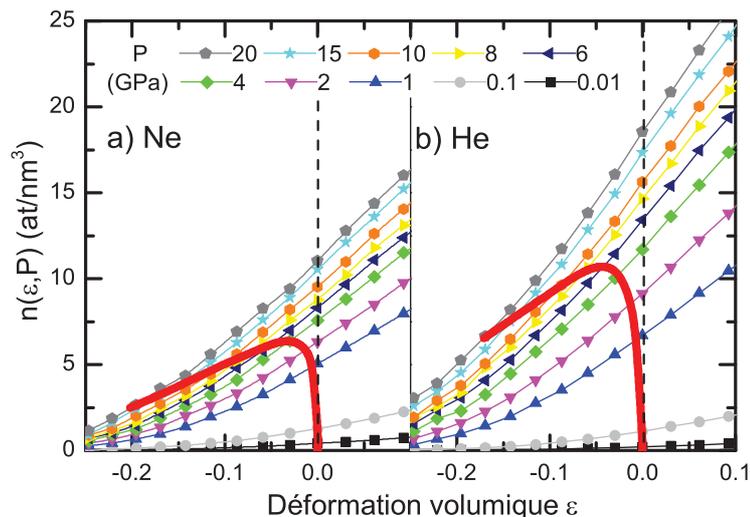


FIGURE 1.25: Isothermes d'adsorption à température ambiante dans $v\text{-SiO}_2$ obtenues par simulations GCMC en fonction de la pression du fluide P : Ne (a) et He (b). Les symboles représentent les valeurs calculées alors que les lignes sont des guides pour les yeux. Les lignes verticales marquent le volume non contraint. Les lignes épaisses rouges montrent les quantités de fluide adsorbé prédites par le modèle poroélastique dans les conditions *unjacketted* $n^u(\varepsilon^u, P)$.

pression en l'absence d'adsorption de fluide. La valeur obtenue, $B_0=56$ GPa, est similaire à celle reportée par Mantisi et al. [71], qui avaient utilisé les mêmes potentiels effectifs pour simuler la silice vitreuse.

5.3 Résultats et discussion

Nous avons donc effectué des simulations Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) dans le cadre de la poromécanique généralisée pour sonder à l'échelle microscopique la déformation de la silice vitreuse sous adsorption de gaz rare. Les isothermes d'adsorption $n(\varepsilon, P)$ ont tout d'abord été calculées pour He et Ne pénétrant notre modèle de silice, ε et P étant prises comme des variables externes indépendantes [64]. Les concentrations d'atomes de He et Ne adsorbées par unité de volume du solide ainsi obtenues sont représentées sur la figure 1.25. Pour les deux fluides, la quantité adsorbée augmente de façon monotone et quadratique avec la déformation et avec la pression du fluide. Compte tenu de la densité du modèle de silice, $\simeq 21,8\text{mol/nm}^3$, les isothermes

d'adsorption simulées montrent que de fortes solubilités en He et Ne peuvent être atteintes, au delà des limites prévues par le modèle d'adsorption de Langmuir. A P et ε données, la quantité de He absorbée est 1,5 fois supérieure à celle de Ne, en accord avec la plus grande taille de ce-dernier.

En combinant l'équation 1.35 de la théorie de la poromécanique généralisée et les isothermes d'adsorption simulées (figure 1.25), on trouve l'unique solution $\varepsilon^u(P)$. La dépendance en pression de $\varepsilon^u(P)$ prédite par le modèle poroélastique est représentée par une ligne pleine pour Ne et une ligne en tirets pour He sur la figure 1.26 avec les mesures expérimentales (ronds pour Ne et carrés pour He). Sur la même figure on a représenté les déformations volumiques du modèle de silice en l'absence d'adsorption (ligne pointillée) ainsi que les valeurs expérimentales (carrés) [54]. Les valeurs calculées reproduisent bien les déformations mesurées expérimentalement. Cependant on voit que la déformation théorique $\varepsilon^u(P)$ surestime légèrement les mesures expérimentales à basse pression. Ceci est probablement dû au plus grand module de compression du modèle de silice comparé à la silice réelle. Le point d'inflexion observé vers $P = 8$ GPa

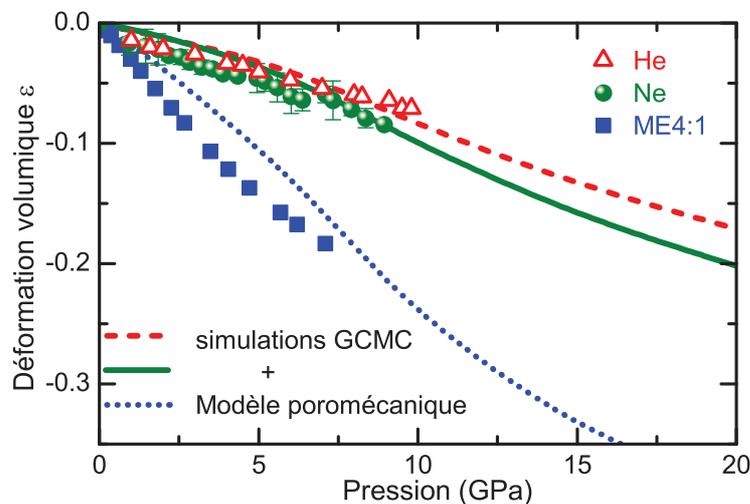


FIGURE 1.26: Déformation volumique de v -SiO₂ en fonction de la pression exercée par des fluides pénétrants, He (triangles [19]) et Ne (ronds, ce travail) et par le fluide non-pénétrant ME4 :1 (carrés [54]). Les lignes tiretées et solide montrent les prédictions de la poroélasticité pour He et Ne respectivement. La ligne pointillés représente la déformation de la silice modèle en l'absence d'adsorption.

dans $\varepsilon^u(P)$ est attribué au maximum de B observé pour la silice modèle à cette pression. Ces résultats montrent que l'approche poromécanique fournit un cadre théorique pour une description quantitative de la déformation de la silice vitreuse induite par l'adsorption de gaz rare. On voit en particulier, et en accord avec les données expérimentales, que l'expansion du réseau induite par l'adsorption de l'hélium est plus importante que celle induite par le néon.

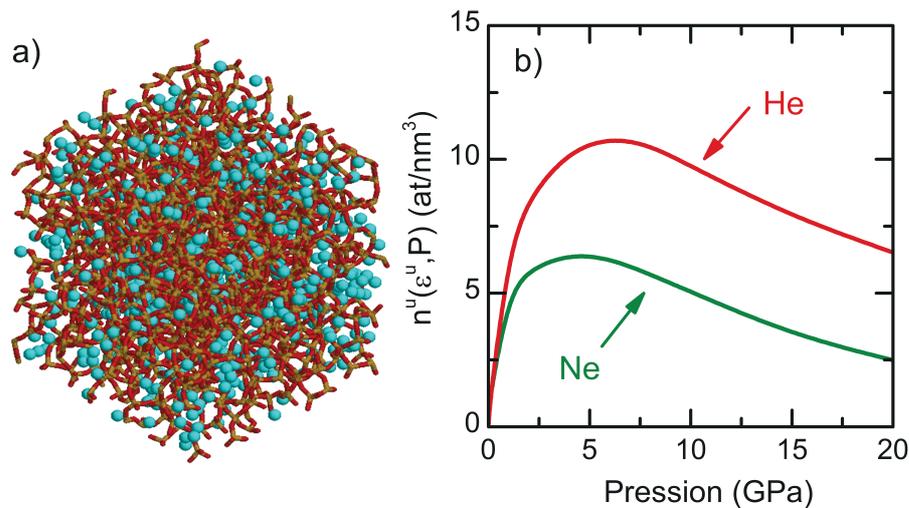


FIGURE 1.27: (a) Configuration atomique typique pour He adsorbé à température ambiante dans le verre de silice à $P = 6$ GPa et $\varepsilon = -0,03$ fixée. Pour souligner la grande quantité de fluide adsorbé, $\simeq 11$ at/nm^3 , seuls les atomes de He sont représentés (sphères bleues). Le réseau silicaté est représenté par des bâtonnets oranges du côté des atomes de Si et rouges du côté des O. La boîte de simulation est projetée selon sa diagonale $[x,y,z]$. – (b) Concentration de fluide adsorbé dans $v\text{-SiO}_2$, en fonction de la pression du fluide, prédite par le modèle poroélastique dans les conditions *unjacketted*.

Les concentrations adsorbées correspondantes $n^u(\varepsilon^u, P)$ sont représentées en fonction de la déformation dans la figure 1.25 (lignes rouges) pour expliciter la méthode et en fonction de P dans la figure 1.27-b. Une configuration atomique proche de la courbe rouge dans le cas de l'adsorption de He dans $v\text{-SiO}_2$ à $P = 6$ GPa et $\varepsilon = -0,03$ est représentée dans la figure 1.27a, elle illustre la grande quantité de gaz adsorbé, les atomes de He étant représentés par les sphères bleues. Dans ce cas, la concentration d'hélium est de 11 at/nm^3 , soit $0,53$ mole d'hélium par mole de SiO_2 , en accord qualitatif avec les

expériences (20 ± 4 at/nm³). A pression donnée, la concentration d'hélium adsorbé est presque deux fois plus grande que celle de néon, en accord avec les tailles respectives des deux atomes et avec les concentrations expérimentales obtenues à partir de l'indice de réfraction. Cependant, les $n^u(P)$ prédites par le modèle poroélastique ne varient pas de façon monotone entre la pression ambiante et 20 GPa. Elles augmentent rapidement pour atteindre un maximum vers 4 et 6 GPa pour le néon et l'hélium respectivement, et diminuent ensuite lorsque la contrainte mécanique exercée par le fluide à l'extérieur de l'échantillon provoque une réduction du volume de l'échantillon et donc l'expulsion des atomes de fluide. On peut noter qu'une dépendance en pression similaire a été mise en évidence récemment pour la solubilité de l'argon dans la silice liquide à 2600 K par des simulations de dynamique moléculaire du système complet équilibré à T et P fixées [75].

La capacité d'adsorption peut également être quantifiée grâce au coefficient de Biot tangent, $b^{tan}(\varepsilon, P) = V_b(P) \frac{\partial n(\varepsilon, P)}{\partial \varepsilon} = 1 - \frac{B}{B_{app}}$ dans le cas *unjacketted*. Les coefficients de Biot tangent dérivés des expériences sont $b^{tan} \simeq 0.7$ pour He et 0.6 pour Ne, en bon accord avec les valeurs obtenues par nos simulations moléculaires, $b^{tan} = 0,83$ et $b^{tan} = 0,74$ pour He et Ne respectivement. De si grands coefficients de Biot sont habituellement rencontrés pour des matériaux poreux comme les grès ou les roches calcaires [76, 77].

6 Résumé - Conclusion

Nous avons montré que le maximum anormal de compressibilité de la silice à 2 GPa était supprimé lors de la compression sous atmosphère de fluide pénétrant dans la matrice vitreuse (He et Ne). Ces atomes pénétrant dans les sites interstitiels de plus grande taille du réseau tétraédrique, nous avons ici une preuve expérimentale directe du lien entre cette anomalie élastique et le grand volume libre de la silice. L'estimation des quantités d'atomes de fluide adsorbées est près de dix fois supérieures à la limite prévue par un modèle d'adsorption physique de Langmuir dans une matrice rigide. Cela remet en cause l'applicabilité de ce modèle dans le cas de la silice sous haute pression. Nous avons aussi montré que la faible compressibilité apparente de la silice vitreuse

sous haute pression de He ou de Ne n'était pas due à un raidissement de la structure mais à une dilatation du réseau induite par l'adsorption de fluide. Dans le cas de la pressurisation sous He ou Ne, la mesure statique surestime le module de compression d'un terme dû à l'incorporation de fluide dans l'échantillon. Ce comportement est caractéristique des milieux poreux.

Ceci a permis de montrer que l'élasticité de v -SiO₂ sous adsorption de gaz rare pouvait être décrite par la théorie de la poromécanique généralisée. Cette théorie, développée pour décrire les propriétés mécaniques des solides microporeux sous adsorption, a été étendue ici au cas d'un solide amorphe ne présentant pas de micropores mais seulement des cavités interstitielles de dimensions subnanométriques. Ceci ouvre la voie à un grand nombre d'applications. On pense que des conclusions similaires pourraient être obtenues pour d'autres verres présentant un grand volume libre comme les verres GeO₂ ou B₂O₃. L'utilisation combinée des simulations Monte Carlo et de la poromécanique généralisée peut fournir une alternative efficace à d'autres approches théoriques [16, 75, 78, 79] décrivant le système complet équilibré dans les ensembles isotherme-isobare ou osmotique mais limités à des temps courts et par d'éventuels problèmes d'équilibrage. La poromécanique associée à des simulations Monte Carlo pourrait donc fournir la possibilité d'étendre ces études à des matériaux denses, pour lesquels les temps d'équilibrage sont longs, comme les verres et les liquides d'intérêt géologique ou les alliages métalliques irradiés.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude des modifications structurales induites par l'adsorption d'atomes de gaz rares dans le verre sous pression, par spectroscopie Raman.

Chapitre 2

Étude de la silice sous pression par spectroscopie Raman

Nous montrons dans ce chapitre comment les raies spectrales Raman de v -SiO₂ sont modifiées par l'application d'une pression hydrostatique sur l'échantillon dans la gamme 0 – 8 GPa. Deux fluides de pressurisation sont employés : l'hélium d'une part, et l'argon d'autre part qui sert de référence comme fluide ne pénétrant pas à l'intérieur de l'échantillon de silice à la température ambiante. Dans la première section, nous décrivons brièvement le spectre de vibration de la silice et l'origine des raies Raman en relation avec la structure tétraédrique du verre. Nous présentons ensuite dans la seconde section, les aspects les plus importants des conditions de mesure (configuration du spectrographe Raman, analyse de polarisation) et de l'analyse des données (contributions des diamants et du milieu transmetteur de pression). Enfin, nous discutons dans la troisième section les effets de la pression observés sur les bandes Raman en relation avec les évolutions structurales du verre sous pression.

1 Spectres de vibration de la silice

Nous présentons ici un résumé succinct des principaux résultats acquis en spectroscopies optiques vibrationnelles dans le cas de la silice à la pression ambiante [80–82]. La figure 2.1 extraite de [80] montre les spectres de vibrations de v -SiO₂ mesurés en absorption infrarouge, en diffusion Raman et hyper-Raman ainsi que la densité d'états vi-

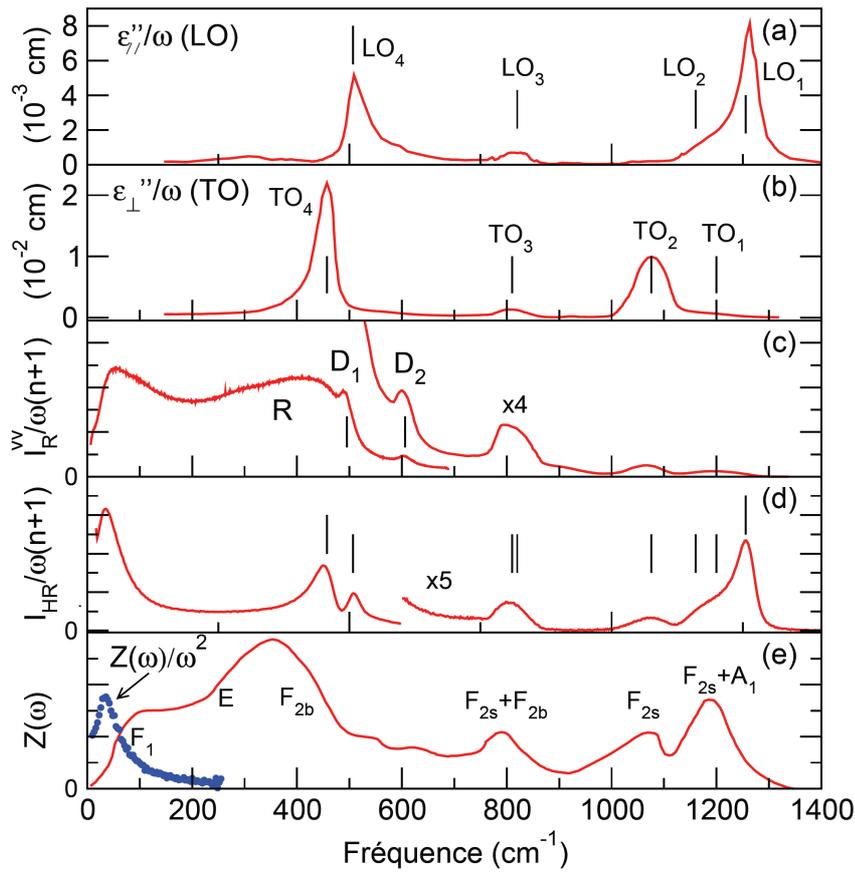


FIGURE 2.1: Spectroscopies vibrationnelles de v -SiO₂ à la pression ambiante. – (a) Infrarouge LO. – (b) Infrarouge TO. – (c) Raman VV. – (d) hyper-Raman (90°, V+H). – (e) densité d'états vibrationnels mesurée en diffusion de neutrons. Les vibrations sont indexées à partir d'une analyse locale des modes de tétraèdres. – figure extraite de [80]

brationnels mesurée en diffusion inélastique de neutrons. Chaque spectroscopie donne accès à des informations vibrationnelles différentes du fait de ses règles de sélection propres. On rappelle que pour une molécule soumise au champ local \mathbf{E} , le moment dipolaire électrique total s'écrit comme la somme de son moment dipolaire permanent $\boldsymbol{\mu}^{(0)}$ et du moment induit par le champ :

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\mu}^{(0)} + \alpha \mathbf{E} + \beta : \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots$$

où α et β sont les tenseurs de polarisabilité d'ordre 1 et d'ordre 2. Les vibrations faisant fluctuer $\boldsymbol{\mu}^{(0)}$ sont à l'origine de l'absorption IR (modes polaires). Les vibrations qui modulent le moment dipolaire induit de la molécule sont à l'origine de la diffusion Ra-

man (premier ordre) et hyper-Raman (second ordre). Dans le cas de $v\text{-SiO}_2$, la diffusion hyper-Raman permet une mesure directe des composantes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO) des modes polaires actifs en absorption IR [81]. On identifie quatre doublets TO-LO dont les positions sont indiquées dans la figure 2.1. Il ne faut pas associer la bande large notée R observée en diffusion Raman avec le doublet infrarouge $\text{TO}_4 - \text{LO}_4$. Leur coïncidence en fréquence est fortuite et n'apparaît pas dans les autres verres tétraédriques, GeO_2 et BeF_2 [83]. Les deux raies fines (D_1 et D_2) et la bande R observées en diffusion Raman ont une origine commune et correspondent à des modes inactifs en spectroscopie IR et hyper-Raman. Les bandes D_1 et D_2 sont associées au mouvement de *respiration* des atomes d'oxygène dans les anneaux de petites tailles présents dans la structure du verre ($(\text{SiO})_n$ avec respectivement, $n = 4$ et $n = 3$) [84, 85]. La bande R est associée à des mouvements de *bending* des oxygènes dans les anneaux de plus grande taille ($n > 4$) [86]. On explique la très large distribution spectrale de la bande R par la large distribution de l'angle inter-tétraèdre $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ dans le réseau silicaté. La densité d'états mesurée par diffusion de neutrons reproduit assez bien l'ensemble des bandes de phonons observées en spectroscopie optique comme l'illustre la figure 2.1-e.

L'indexation des modes de vibration observés en spectroscopie optique est décrite dans [81]. On peut considérer d'une part les modes normaux de vibration du motif moléculaire formé d'un oxygène pontant et de deux silicium, $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Il possède trois modes internes qui sont illustrés dans la figure 2.2-a, tous les trois actifs en Raman. Le mode A_{1b} est associé à un mouvement de déformation angulaire (*bending*) du motif $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ tandis que A_{1s} et B_{1as} correspondent à des mouvements d'élongation (*stretching*) de la liaison $\text{Si} - \text{O}$ respectivement symétrique (s) et asymétrique (as). Les bandes R , D_1 et D_2 observées en diffusion Raman sont associées aux modes de symétrie A_{1b} . Dans le cas de D_1 et D_2 , les mouvements des oxygènes sont en phase et correspondent à un mode de respiration de l'anneau pour lequel il n'y a pas de mouvement significatif des atomes de silicium. L'approche alternative consiste à considérer les modes de vibration moléculaire du tétraèdre (groupe ponctuel cubique T_d). L'avantage de cette description est que l'unité structurale tétraédrique SiO_4 est très bien définie dans le verre. Il y a 4 modes internes de vibration du tétraèdre illustrés dans la figure 2.2-b, tous actifs en

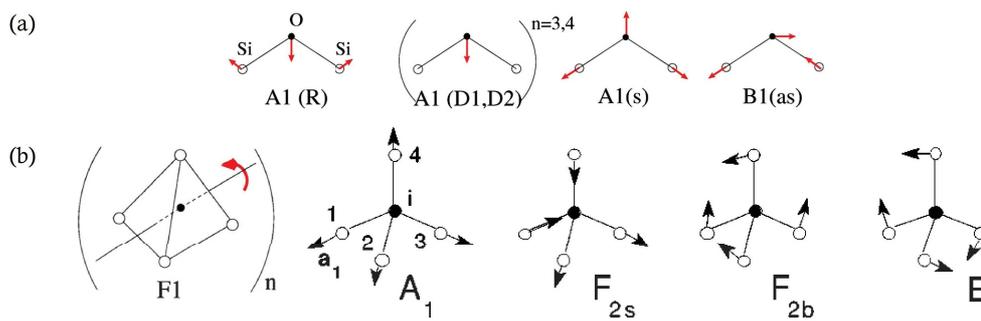


FIGURE 2.2: Décomposition des modes normaux de vibration en fonction du motif structural. - (a) Modes normaux du motif moléculaire Si – O – Si (groupe ponctuel C_{2v}), extrait de [81]. - (b) Modes normaux du tétraèdre SiO_4 (groupe ponctuel T_d). – figures extraites de [81, 87].

Raman, mais seuls les modes de symétrie F_2 modulent le moment dipolaire permanent du tétraèdre et sont donc actifs en infrarouge. On en déduit que les modes polaires actifs en Raman sont de symétrie F_2 . Le poids de chacun des modes dans la densité d'états a été calculé sur des modèles réalistes de silice obtenus par simulation numérique [87, 88]. On montre dans la figure 2.1-e l'indexation des bandes vibrationnelles de la densité d'états d'après S. N. Taraskin et S. R. Elliott [87]. Dans l'ordre décroissant des fréquences, on observe les modes d'élongation pure (*stretching*) puis les modes de déformation angulaire (*bending*) et aux plus basses fréquences les modes de rotation ou libration de tétraèdre rigide (symétrie F_1). Enfin, la figure 2.3 illustre les densités d'états partielles correspondant aux mouvements relatifs de type *stretching*, *bending* et *rocking* d'un oxygène pontant, d'après S. Ispas [89]. Cette décomposition confirme que les vibrations de plus haute fréquence (mode polaire $TO_{1,2}$) peuvent être exclusivement associées au mouvement de *stretching* de l'oxygène pontant alors que le mode polaire TO_3 est au contraire dominé par le mouvement *bending*.

En résumé, on distingue trois domaines de fréquence dans le spectre Raman de v - SiO_2 à la pression ambiante :

- A haute fréquence, les modes peuvent être associés à des modes polaires de symétrie F_2 du tétraèdre SiO_4 ou à des mouvements de *stretching* de l'unité Si – O – Si. Dans une analyse par le groupe ponctuel T_d , le doublet $TO_{1,2}$ au voisinage de

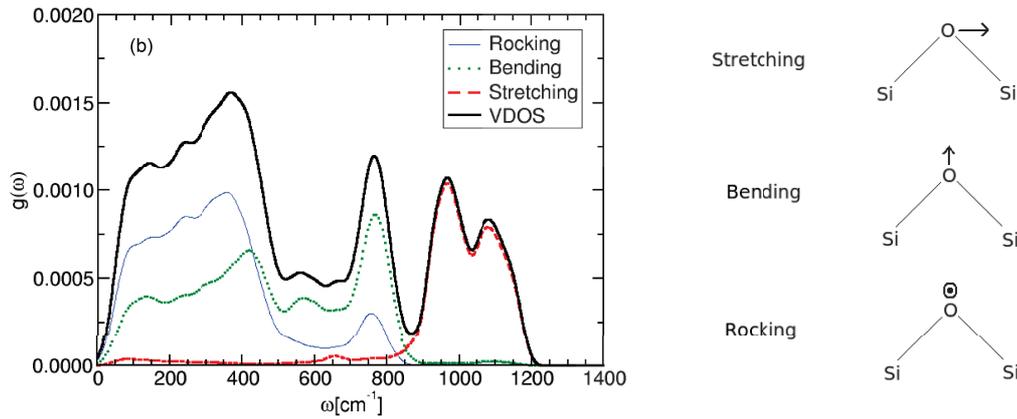


FIGURE 2.3: Décomposition de la densité d'états vibrationnels suivant les contributions des modes des oxygènes pontants illustrés à droite : stretching, bending et rocking.

1050 cm^{-1} correspond à des modes d'élongation pure (F_{2s}) tandis que TO_3 situé vers 800 cm^{-1} a un caractère mixte, bending et stretching.

- Aux fréquences intermédiaires existent deux raies fines D_1 et D_2 (respectivement à 490 cm^{-1} et à 606 cm^{-1}) et une bande large R , toutes les trois associées au mouvement de flexion de l'oxygène pontant dans le motif $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Ces raies sont très fortement polarisées (dans le cas de la bande R , $I^{\text{VH}}/I^{\text{VV}} \simeq 1/40$).
- La partie basse fréquence du spectre, en-dessous de 200 cm^{-1} , correspond à la région du pic de boson [82, 90]. Cette région du spectre ne sera pas discutée ici.

2 Conditions expérimentales et analyse des données

2.1 Spectrométrie Raman

Spectrographe à réseau

Les dispositifs de spectroscopie Raman utilise généralement des réseaux de diffraction optique pour analyser la longueur d'onde de la lumière diffusée par l'échantillon. Le signal diffusé par l'échantillon est envoyé vers un spectrographe généralement de type Czerny-Turner [34]. Il s'agit d'un spectrographe à réseau plan avec deux miroirs paraboliques : le premier, couplé à la fente d'entrée du spectrographe, constitue le collimateur et le second joue le rôle d'objectif en redirigeant le faisceau vers la fente de sortie et le

détecteur. Sa fonction de transmission $\mathcal{T}(\omega)$ résulte de la convolution de la fonction du réseau $\mathcal{R}(\omega)$ avec les fonctions de la fente $\mathcal{F}(\omega)$ et d'aberration $\mathcal{A}(\omega)$. La fonction fente peut être modélisée par la convolution des fonctions d'Heaviside propres à chacune des fentes du spectrographe [34], c'est-à-dire une fonction triangle de largeur à mi-hauteur et de hauteur égales à celles des fentes. La conception du spectrographe est telle que la fonction d'aberration est corrigée au maximum [34]. Les spectrographes à réseau sont caractérisés par une *dispersion linéique* D_ℓ (exprimée en μm). Il s'agit de la distance Δx , au foyer de la focale f du spectrographe, par unité de longueur d'onde $\Delta\lambda$ (en nm). Elle peut être écrite comme $\mathcal{D}_\ell = \frac{pf}{a \cos(\theta_p)}$, où a est le pas du réseau, θ_p est l'angle de diffraction et p est l'ordre de diffraction. Par conséquent, les spectrographes à réseau dispersent davantage quand f et p sont grands. Le pouvoir de résolution d'un réseau de diffraction $\mathcal{PR} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ est relié à son nombre de traits éclairés N tel que $\mathcal{PR} = Np$. Du fait que les miroirs ont leur focale au niveau des fentes d'entrée et de sorties, la longueur d'onde centrale d'observation est sélectionnée par une rotation du réseau d'un angle θ_p par rapport à sa normale. De cette manière, on procède au centrage du réseau autour d'une longueur d'onde λ_R . Les spectres Raman enregistrés représentent ainsi l'intensité diffusée en fonction du déplacement Raman par rapport à la longueur d'onde d'observation sur laquelle est réglé le réseau.

Description du dispositif

Nous avons utilisé un dispositif spécialement développé au laboratoire par Bernard Hehlen pour mesurer la diffusion hyper-Raman et Raman d'un échantillon sur le même instrument. Un schéma de principe est représenté dans la figure 2.4. La radiation incidente provient d'une source laser à impulsion Nd:YVO₄ qui émet à 1064 nm pour la diffusion hyper-Raman et sa seconde harmonique à 532 nm (obtenue par doublage de fréquence grâce à un cristal LiNbO₃) pour la diffusion Raman. Une deuxième source laser (laser solide pompé par diode) émettant un faisceau continu à 532 nm a été installée récemment pour faciliter les expériences Raman. Le faisceau source est focalisé dans l'échantillon par l'intermédiaire d'un microscope optique commercial spécialement adapté. On injecte le faisceau laser incident dans l'objectif du microscope et on recueille le faisceau diffusé au travers du même objectif. La profondeur de champ est ajustée par un trou confocal placé en sortie du microscope. Le faisceau diffusé est ensuite filtré

puis envoyé sur la fente d'entrée du spectrographe par un jeu de miroirs. Dans cette configuration, on recueille la diffusion Raman à 180° . On emploie soit un filtre *edge* passe-haut qui coupe la diffusion élastique et inélastique anti-Stokes, soit une succession de filtres interférentiels de Bragg passe-bande. On a, de plus, la possibilité d'ajouter un filtre spatial (doublet afocal au milieu duquel est placé un diaphragme). Enfin, l'analyse de polarisation est réalisée grâce à un montage constitué d'une lame demi-onde et d'un polariseur de Glan. Le spectrographe installé est le modèle FHR640 de chez Jobin-Yvon Horiba [80], de focale $f = 640$ mm et d'ouverture numérique $ON = \frac{f}{5,6}$. Deux réseaux de densité de traits différentes et de 108 mm de côté sont disponibles pour une utilisation du spectrographe dans deux modes différents. Le premier est dit de *haute luminosité* quand le spectrographe est équipé d'un réseau à 600 traits/mm et le second est dit de *haute résolution* pour le réseau à 1800 traits/mm. Un périscope amovible conçu au laboratoire est monté sur le bâti du spectrographe. Il permet d'imager la fente d'entrée sur un écran pour régler la position verticale du volume diffusant ainsi que la focalisation. Le détecteur est une caméra CCD refroidie avec de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique (sa taille est de 2048×512 px² pour des pixels de $13,5 \mu\text{m}$ de côté).

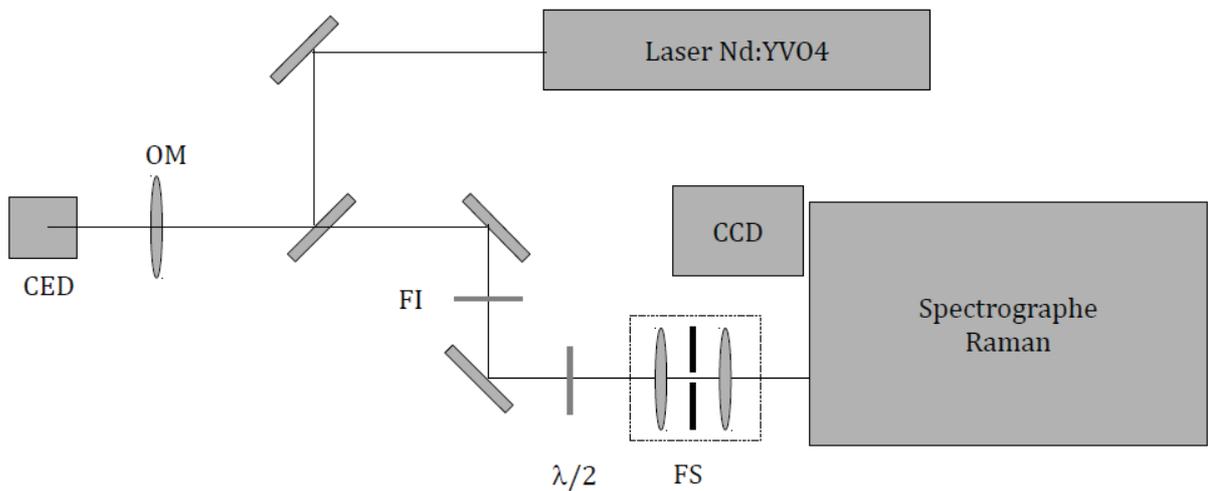


FIGURE 2.4: Schéma de principe du spectrographe Raman employé dans notre étude – CED : cellule à enclumes de diamant avec l'échantillon de $v\text{-SiO}_2$. – OM : microscope optique. – FI : filtre interférentiel. – $\lambda/2$: lame demi-onde. – FS : filtre spatial.

Conditions de mesures

Nous avons employé la source laser continue à 532 nm (avec une puissance 200 mW). Le microscope confocal est équipé du même objectif Mitutoyo $\times 20$ que celui utilisé dans les expériences Brillouin. Le trou confocal utilisé a un diamètre de 200 μm . Dans ces conditions, le diamètre de la tache de focalisation est d'environ 10 μm et la profondeur de champ est d'environ 200 à 300 μm . La CED contenant l'échantillon est fixée sur une platine inclinable, elle-même posée sur le plateau d'observation du microscope qu'on peut déplacer suivant les trois axes x, y et z. Dans la pratique, nous avons incliné l'axe de la CED d'environ 14° par rapport au faisceau incident dans le but de rejeter les réflexions spéculaires du faisceau incident hors du microscope. Le faisceau diffusé est filtré par la combinaison de 3 filtres interférentiels et du filtre spatial. Nous avons utilisé le réseau 600 traits/mm (positionné de telle sorte que son centre correspond à $\lambda_R = 540 \text{ nm}$) avec une fente d'entrée de largeur fixée à 100 μm . Dans ces conditions on atteint une résolution d'environ 6 cm^{-1} [80].

Analyse de polarisation

L'analyse de polarisation est rendue difficile par la biréfringence qui apparaît dans les diamants de la CED qui sont sous contrainte. En première approximation, on peut considérer que les diamants sont dans un état de compression uniaxiale suivant l'axe de la CED (axe de la poussée du piston). Le diamant appartenant au système cubique, il se comporte au point de vue optique comme un milieu uniaxe dont l'axe optique est l'axe de compression. La radiation laser incidente polarisée rectilignement peut donc être déformée par cette biréfringence. On compense alors cette déformation par l'introduction dans le montage en amont du microscope d'un compensateur de Soleil-Babinet¹ [92]. La position des lignes neutres et l'épaisseur de la lame compensatrice doivent être rajustées à chaque changement de pression. Dans la pratique, le critère employé pour cela a été l'optimisation du rapport de dépolarisation I_{VV}/I_{VH} de la bande R.

1. Nous remercions Mario Santoro pour ses conseils avisés dans cette étape [91].

Echantillons étudiés

Nous avons mesuré les spectres de diffusion Raman de la silice sous pression *in situ* dans la gamme 0-8 GPa à température ambiante. Les conditions expérimentales de pressurisation sont les mêmes que celles employées pour les mesures Brillouin. Pour rappel : nous avons utilisé des cellules à enclumes de diamant à membrane équipées de diamants de 800 μm de culasse. Les chambres échantillon étaient percées dans des joints en inox (pour les mesures à l'argon) ou en rhénium (pour les mesures à l'hélium) indentés à 200 μm d'épaisseur pour un diamètre de 400 μm . Nous avons étudié un échantillon de silice commerciale, Heraeus SF300, de 56 μm d'épaisseur. Deux fluides de pressurisation ont été employés : l'hélium et l'argon. La mesure de la pression a été faite grâce à la fluorescence d'un rubis.

2.2 Spectres typiques et analyse des données

Soustraction des signaux parasites

Pour évaluer l'intensité des signaux parasites dus à la CED on réalise, à chaque pression étudiée, deux mesures : l'une où l'on centre le volume diffusant sur l'échantillon et l'autre où l'on place le volume diffusant entre l'échantillon et le joint métallique de la CED, comme représenté dans la figure 2.5. Soient I_{Ech} et I_{CED} les intensités mesurées respectivement dans ces deux situations, toutes conditions expérimentales identiques par ailleurs. Soient :

- I_{SiO_2} : l'intensité Raman diffusée par l'échantillon de silice d'épaisseur e_{SiO_2} ,
- I_{fluide} : le signal Raman diffusé par l'épaisseur e de fluide de pressurisation dans la chambre à P ,
- I_{diam} : le signal Raman diffusé par la fraction des enclumes diamant contenue dans le volume diffusant.

Les intensités mesurées (préalablement soustraites du bruit électronique, ~ 84 coups) s'écrivent en fonction de ces grandeurs :

$$I_{\text{CED}} = I_{\text{diam}} + I_{\text{fluide}} \quad (2.1)$$

$$I_{\text{Ech}} = I_{\text{SiO}_2} + \gamma I_{\text{diam}} + \left(1 - \frac{e_{\text{SiO}_2}}{e}\right) I_{\text{fluide}} \quad (2.2)$$

Le coefficient γ proche de 1 est un facteur d'échelle qui traduit le fait que la fraction de diamant dans le volume diffusant n'est pas exactement la même dans I_{CED} que dans I_{Ech} à cause en particulier de l'inclinaison de la CED. Il vient alors :

$$I_{SiO_2} = I_{Ech} - \gamma I_{CED} + \left(\gamma - 1 + \frac{e_{SiO_2}}{e} \right) I_{fluide} \quad (2.3)$$

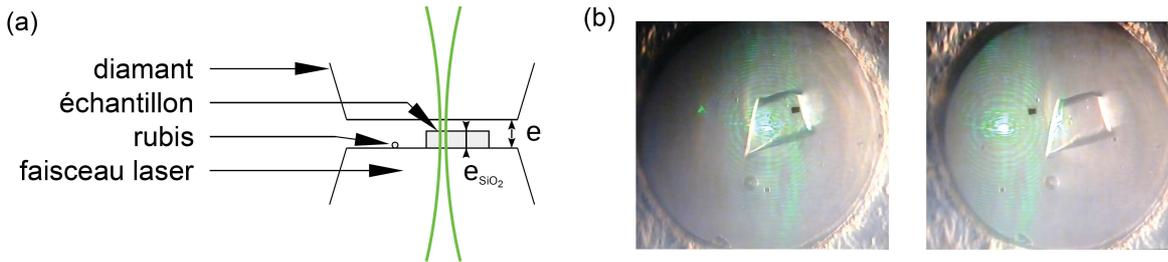


FIGURE 2.5: Schéma de la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon (a) et photos des positions du volume diffusant (b).

La figure 2.6 montre quelques spectres typiques illustrant l'importance de ces différentes contributions. Le signal diffusé par la CED (ligne verte en tirets) est principalement constitué du pic Raman très intense du diamant à 1332 cm^{-1} [93]) et d'une contribution multi-phonon large et peu intense à basse fréquence [94]. La forme de ce signal varie très peu avec la pression dans la gamme $0 - 10 \text{ GPa}$. Seul un faible durcissement de $3,2 \text{ cm}^{-1}$ par GPa est attendu pour le pic à 1332 cm^{-1} [95]. Le signal diffusé par l'épaisseur e de fluide de pressurisation à P , I_{fluide} , peut être estimé en retirant la contribution du diamant (mesuré par ailleurs à la pression ambiante²) au spectre de la CED mesuré à P . Le résultat de cette soustraction est montré dans les figures 2.7-a et 2.7-b. Dans le cas de l'hélium, on observe une contribution Raman à basse fréquence liée à la dynamique rapide du fluide monoatomique [96–98]. Dans le but de la soustraire nous l'avons ajustée avec une forme ad hoc, Lorentzienne. Ce signal du fluide reste très faible devant celui du diamant mais on ne peut pas complètement le négliger à basse fréquence. L'écart entre la ligne verte continue et celle en tirets dans la figure 2.6-b représente le signal qui serait diffusé par l'épaisseur $e_{SiO_2} = 56 \mu\text{m}$ d'hélium

2. On aurait pu améliorer l'estimation de I_{fluide} en effectuant à chaque pression étudiée une troisième mesure où l'on centre le volume diffusant dans l'un des diamants de la CED.

fluide à 7,0 GPa. Dans le cas de l'argon, cette même contribution est très intense du fait de la forte polarisabilité de l'atome d'argon. Cependant elle s'effondre à la cristallisation du fluide Ar qui survient au voisinage de 1,3 GPa (voir l'encart de la figure 2.7-b). Il en résulte que la partie basse fréquence des spectres Raman de l'échantillon sous pression d'argon est inexploitable aux pressions en deçà de la cristallisation. Au-delà de 1,3 GPa, l'argon est cristallisé dans la structure cfc et il subsiste un faible signal Raman du second ordre centré vers 130 cm^{-1} [98] que l'on peut considérer comme négligeable dans notre expérience. Enfin le facteur d'échelle γ est ajusté de façon à faire tendre I_{SiO_2} vers zéro au-delà du doublet haute fréquence $TO_{1,2}$. Cependant, l'intensité du diamant devient rapidement dominante au-delà de 1150 cm^{-1} , ce qui rend très difficile la détermination de γ . Dans la pratique nous avons trouvé γ dans l'intervalle $[0,65; 1,27]$.

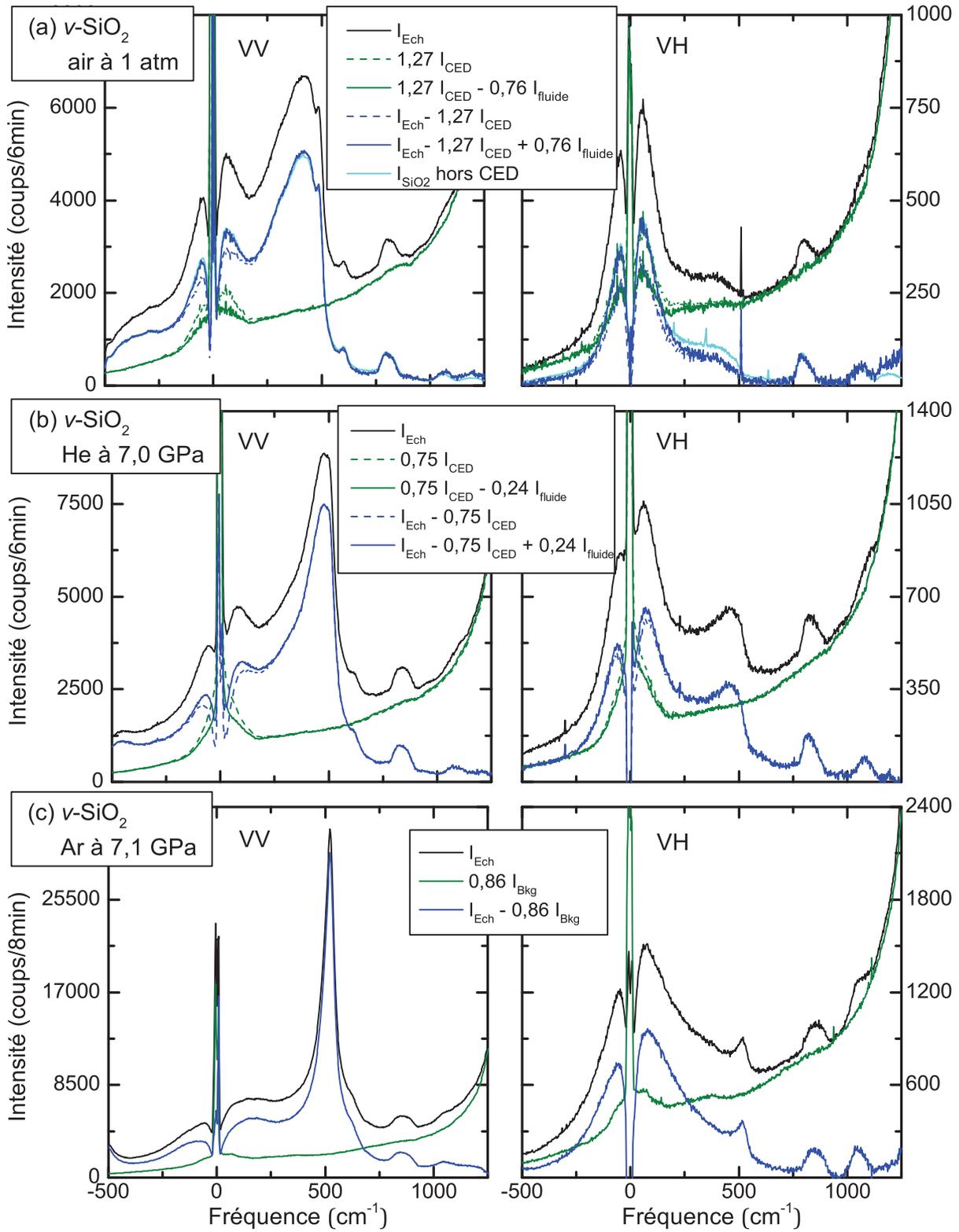


FIGURE 2.6: Spectres Raman typiques VV et VH de $v\text{-SiO}_2$ placé dans une CED : avec 1 atm d'air (a), avec 7,0 GPa d'hélium (b) et avec 7,1 GPa d'argon (c).

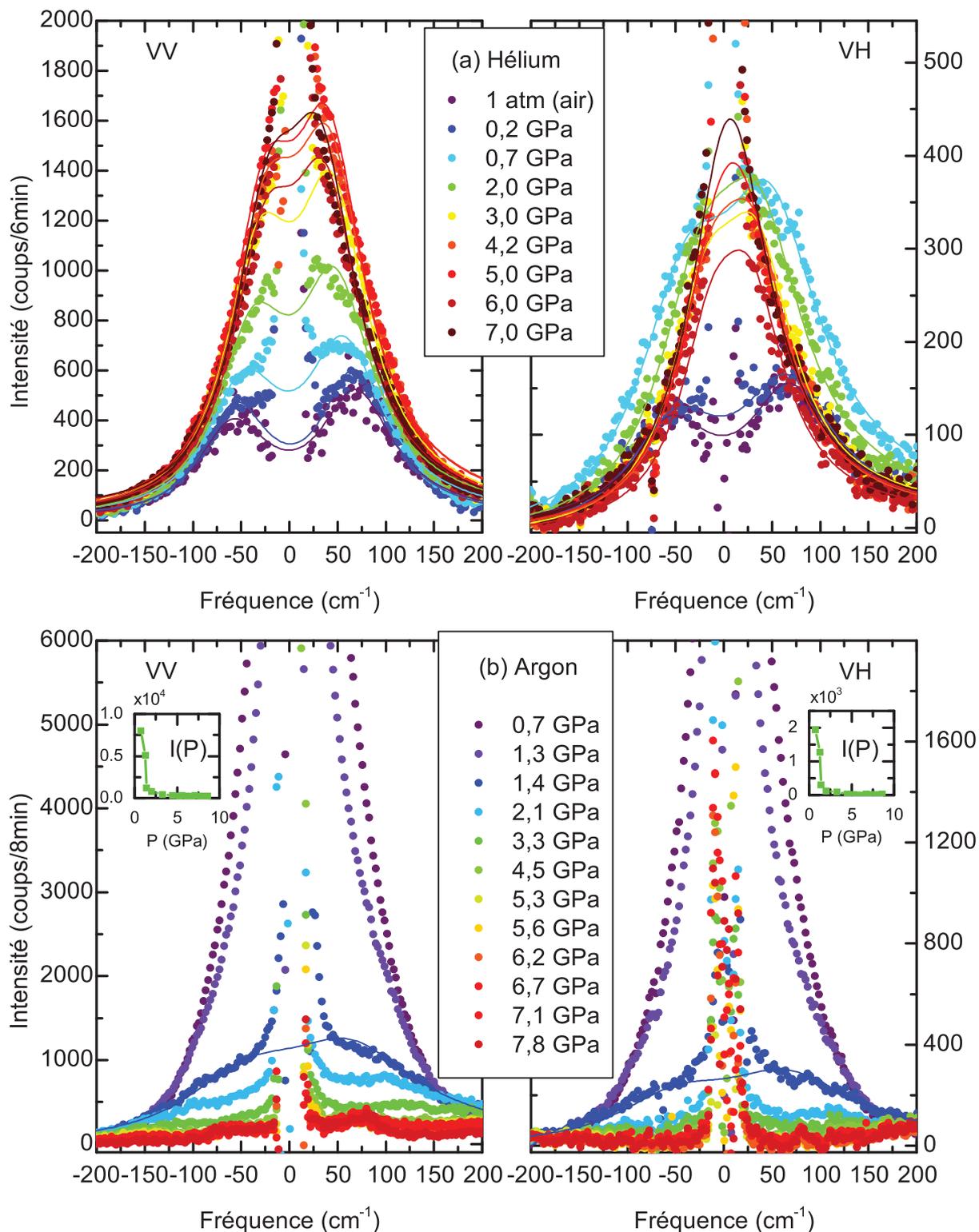


FIGURE 2.7: Intensité Raman VV et VH des fluides de pressurisation (I_{fluide}) : hélium (a) et argon (b). Dans le cas de l'argon, les encarts montrent l'évolution de l'intensité mesurée à 50 cm^{-1} en fonction de la pression, illustrant la cristallisation qui survient vers 1,3 GPa.

Transmission du spectrographe

Nous montrons dans la figure 2.8-a l'intensité mesurée par le spectrographe quand l'échantillon est remplacé par une source spectrale calibrée. Les symboles représentent les intensités mesurées avec le réseau 600 traits/mm centré à différentes longueurs d'onde λ_R : 500 nm, 540 nm, 580 nm et 620 nm. La ligne continue est la courbe de calibration de la source fournie par le constructeur. On observe que globalement le spectrographe est plus lumineux dans le rouge que dans le vert. On déduit de cette mesure la courbe de transmission globale du spectrographe $T_{540}(\lambda)$ dans la configuration employée dans notre travail. On montre $T_{540}(\lambda)$ dans l'encart de la figure 2.8. La ligne est un ajustement avec une forme ad hoc. Nous comparons dans la figure 2.8-b, les spectres Raman VV et VH de ν -SiO₂ acquis à la pression ambiante et corrigés de $T_{540}(\lambda)$ avec des spectres de référence issus des travaux de F. L. Galeener [83]. On obtient globalement un bon accord. Toutefois, le pic boson semble être un peu plus intense (d'environ 8%) dans le cas de notre mesure. Tous les spectres Raman montrés dans la suite sont corrigés de la transmission du spectrographe ainsi mesurée.

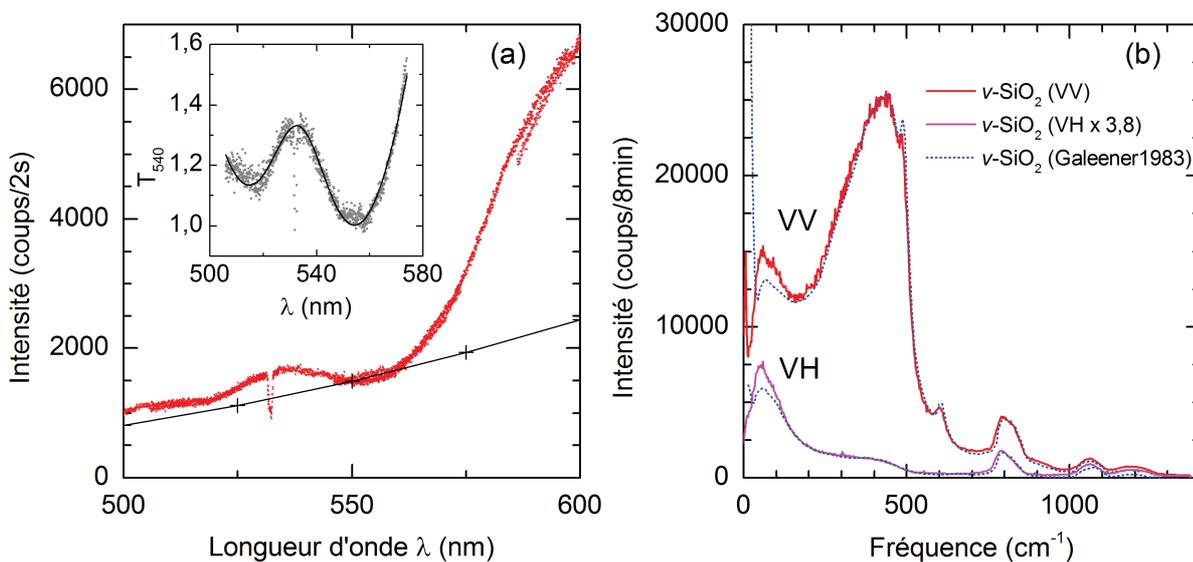


FIGURE 2.8: (a) Intensité spectrale (.) transmise par le spectrographe dans le cas où l'on positionne à la place de l'échantillon une source lumineuse calibrée dont l'intensité spectrale est représentée par la ligne continue (—). L'encart montre la transmission globale du spectrographe. – (b) Spectres Raman VV et VH corrigés de $T_{540}(\lambda)$ de ν -SiO₂ à 1 atm (—) et spectres Raman HH et HV de références extraits de [83] (- -).

Intensité Raman normalisée et intensité réduite

La section efficace de diffusion Raman au premier ordre par une vibration moléculaire de fréquence ω_σ s'écrit pour un processus Stokes [33] :

$$I^{RS}(\omega) = \frac{\hbar\omega_i\omega_s^3V_S}{2c^4\omega_\sigma}C_\sigma(n(\omega_\sigma) + 1)g_\sigma(\omega) \quad (2.4)$$

où ω_i et $\omega_s = \omega_i - \omega_\sigma$ sont les fréquences des radiations respectivement incidente et diffusée, c est la vitesse de la lumière, V_S est le volume diffusant, $n(\omega_\sigma) = 1/(e^{\hbar\omega_\sigma/k_B T} - 1)$ est le facteur de population de Bose-Einstein, $g_\sigma(\omega)$ est la fonction de réponse du mode σ normalisée à 1 et C_σ est le coefficient de couplage du mode σ à la lumière. Le couplage traduit la modulation de la polarisabilité de la molécule induite par le mode de vibration. A l'ordre 1, le couplage est lié à la dérivée première du tenseur de polarisabilité α_σ associé au mode σ de coordonnée normale Q , $C_\sigma \propto \left(\frac{\partial\alpha_\sigma}{\partial Q}\right)_0^2$. Dans les verres, du fait du désordre structural, les vibrations ne peuvent plus être décrites en terme de modes normaux et la réponse Raman d'un mode donné σ est une raie spectrale élargie de manière inhomogène. Toutefois, il a été montré que [99, 100] l'équation (2.4) restait valable pour une bande d'états vibrationnels σ en assimilant la fonction de réponse $g_\sigma(\omega)$ à la densité d'états vibrationnels de la bande σ et en remplaçant ω_σ par la fréquence spectrale ω . Pour comparer les spectres Raman d'un même échantillon à différentes pressions, nous avons normalisé les intensités par la densité $\rho(P)$ de l'échantillon plutôt que par le volume diffusant³. L'intensité Raman normalisée [83] est alors définie comme :

$$I_N^{RS}(\omega) = \frac{1}{\rho} \frac{1}{\omega_s^3} \frac{\omega I^{RS}(\omega)}{[n(\omega) + 1]} \propto C(\omega)g(\omega) \quad (2.5)$$

Ainsi normalisées les intensités Raman deviennent *relatives* d'une pression à l'autre sans avoir besoin de recourir à une normalisation par l'aire totale du spectre. Dans la suite, on présente la grandeur I_N^{RS}/ω^2 (appelée intensité Raman réduite) plutôt que I_N^{RS} . La division par ω^2 a pour but de montrer une grandeur représentative de la densité d'états vibrationnels des modes pour lesquels $C(\omega) \propto \omega^2$ [101].

Les intensités Raman réduites VV et VH de v -SiO₂ dans le cas où le fluide de pressurisation est Ar sont montrées dans la figure 2.9. Le recouvrement des côtés Stokes et

3. L'épaisseur de l'échantillon étant inférieure à la profondeur de champ collectée, la normalisation se fait dans la pratique par $\rho^{2/3}$.

anti-Stokes est obtenu avec comme température, $T = (320 \pm 3)$ K. L'intensité intégrée entre 25 cm^{-1} et 950 cm^{-1} , $I_{\text{tot}} = \int_{25}^{950} (I_{\text{N}}^{\text{RS}}/\omega^2)d\omega$, est montrée en encart. L'intensité $I_{\text{tot}}^{\text{VV}}$ est pratiquement constante (à 10% près) dans la région 0-8 GPa. Elle est environ quatre fois plus forte que l'intensité $I_{\text{tot}}^{\text{VH}}$. Il faut remarquer que $I_{\text{tot}}^{\text{VH}}$ est très sensible à la qualité de l'analyse de polarisation (liée au réglage du compensateur de Babinet) et de ce fait peut contenir un résidu de la bande R qui est très fortement polarisée et très intense. On montre dans la figure B.1 de l'annexe B, la grandeur $\frac{I_{\text{N}}^{\text{RS}}/\omega^2}{I_{\text{tot}}^{\text{VV}}}$ pour tous les spectres mesurés avec Ar.

Les intensités Raman réduites VV et VH de $v\text{-SiO}_2$ dans le cas où le fluide de pressurisation est He sont montrées dans la figure 2.10. Dans ce cas, nous sommes contraints d'effectuer la normalisation par $I_{\text{tot}}^{\text{VV}}$. En effet, l'intensité réduite est anormalement élevée à certaines pressions comme l'illustre l'encart de la figure 2.10. On voit que $I_{\text{tot}}^{\text{VV}}$ est environ 50% plus grand à 0,3 GPa et 0,8 GPa qu'aux autres pressions étudiées. Nous pensons que cela est dû à des fluctuations des conditions de mesures involontaires et difficiles à maîtriser. On montre dans la figure B.2 de l'annexe B, la grandeur $I_{\text{N}}^{\text{RS}}/\omega^2$ pour tous les spectres mesurés avec He.

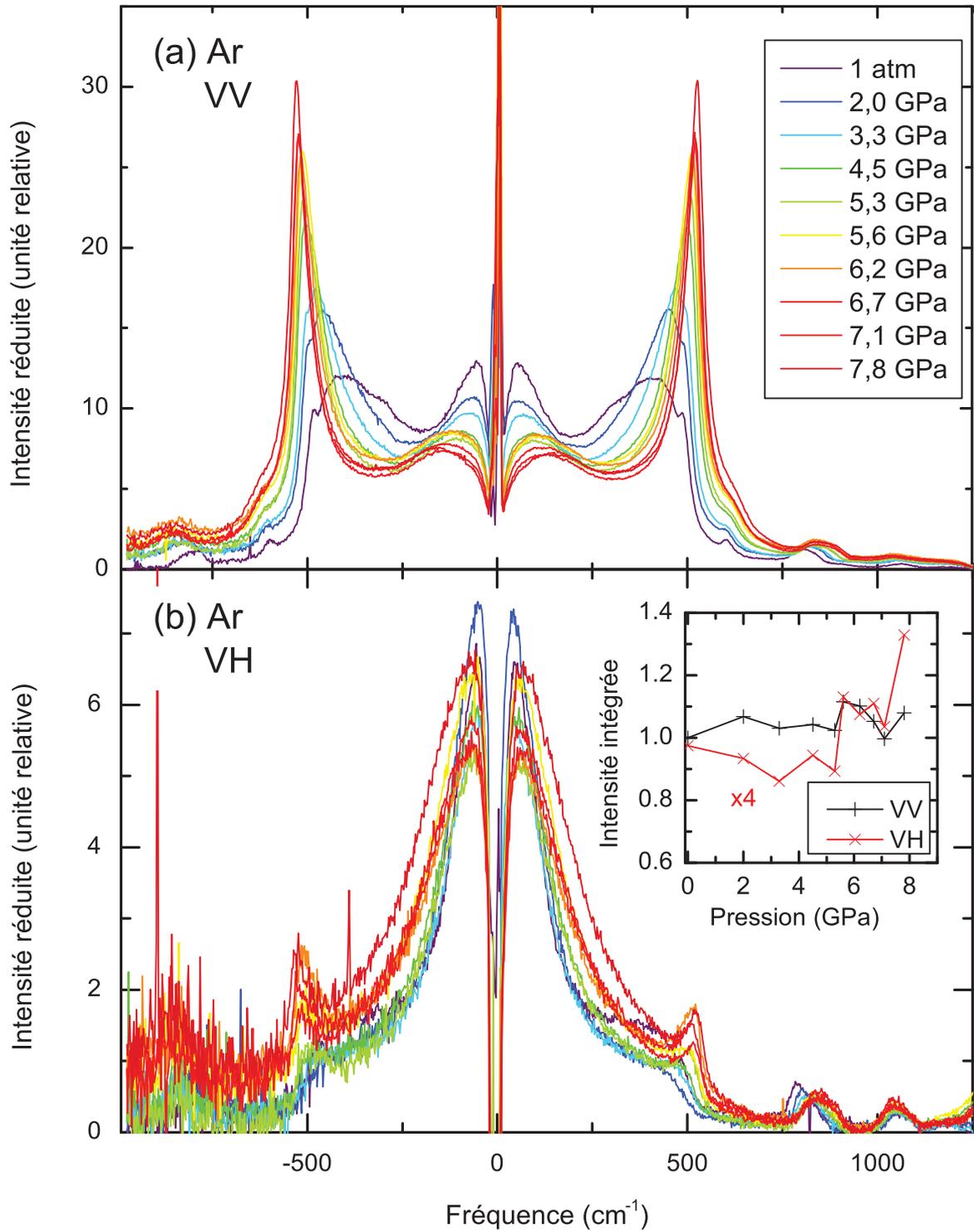


FIGURE 2.9: Intensité Raman réduite VV et VH (I_N^{RS}/ω^2) de v -SiO₂ sous pression d'argon. L'encart montre les intensités intégrées I_{tot}^{VV} et I_{tot}^{VH} en fonction de la pression.

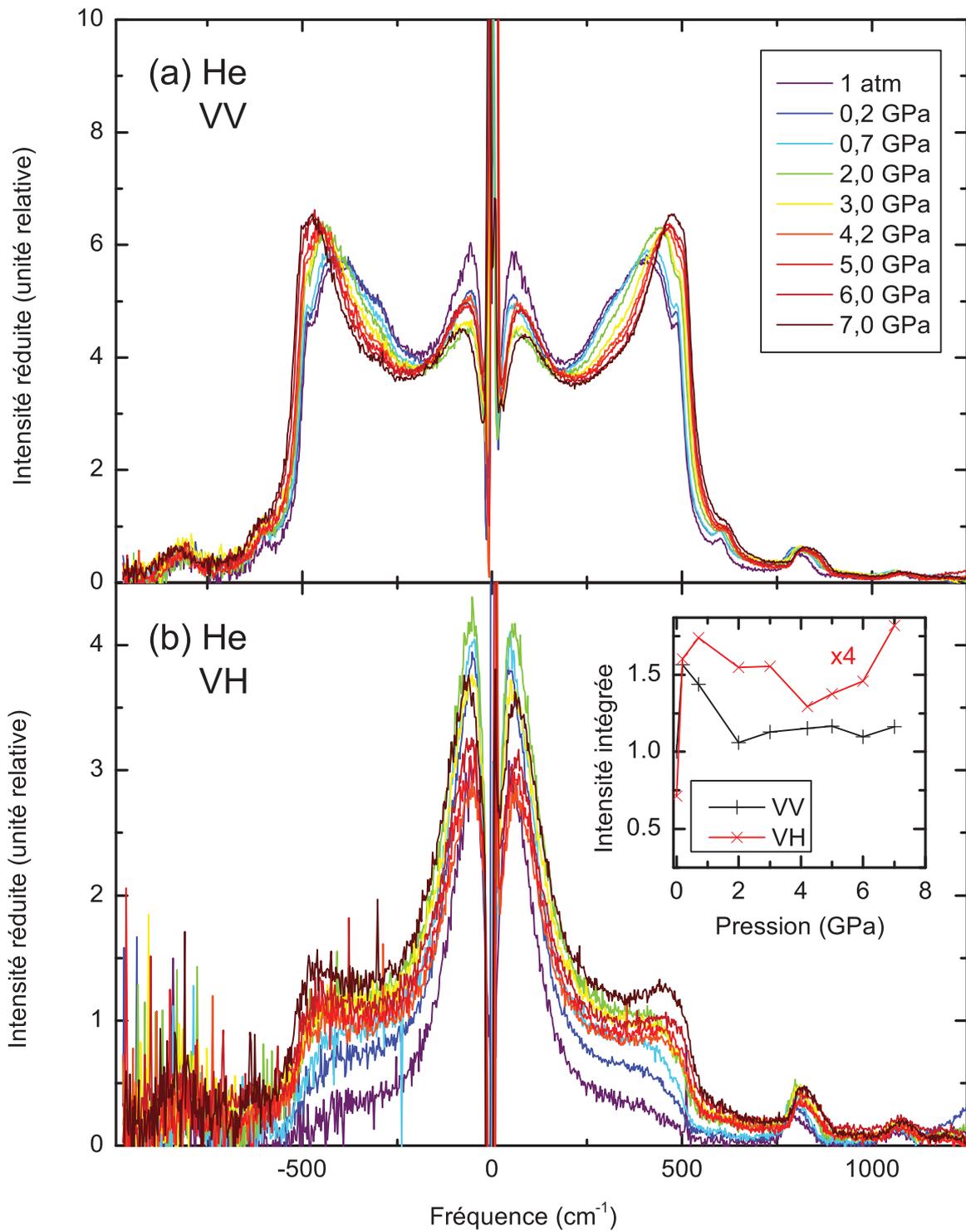


FIGURE 2.10: Intensité Raman réduite VV et VH, normalisée à l'aire ($(I_N^{RS}/\omega^2)/I_{tot}^{VV}$) de v -SiO₂ sous pression d'hélium. L'encart montre les intensités intégrées I_{tot}^{VV} et I_{tot}^{VH} en fonction de la pression.

3 Résultats et discussion

3.1 Bande R et distribution de l'angle inter-tétraèdre

On observe que l'évolution du spectre Raman de v -SiO₂ en fonction de la pression est très différente suivant le milieu de pressurisation. Dans le cas de l'argon, la bande R, principalement associée aux mouvements de bending des oxygènes pontants Si – O – Si, voit sa largeur fortement diminuer et son maximum se déplacer vers les hautes fréquences, en accord avec [102, 103]. On montre dans les figures 2.11-a et 2.11-b la fréquence du maximum et la largeur à mi-hauteur $\delta\omega_R = \omega_+ - \omega_-$ de la bande R en fonction de la pression de fluide pour les deux milieux de pressurisation, Ar et He. On observe dans le cas de Ar, une très forte réduction de la largeur et de l'asymétrie de la bande R avec l'accroissement de P . Les composantes de plus basse fréquence de la bande disparaissent au profit de composantes à plus haute fréquence, la densité de modes restant globalement constante. L'évolution de la bande R avec P est très différente dans le cas de l'hélium. D'une part, la largeur se réduit légèrement au début de la compression et devient rapidement constante, d'autre part l'asymétrie est très peu modifiée.

On peut comprendre cette évolution à partir d'un modèle très simple décrivant les vibrations couplées du motif A-X-A dans les structures tétraédriques AX₂ en fonction de l'angle inter-tétraèdre θ (cf. figure 2.12-a). C'est un modèle très ancien proposé dans les années 1970 par P. Sen et M. Thorpe [104] et sur lequel F. Galeener s'est appuyé à l'époque pour comprendre les positions des bandes vibrationnelles dans les verres SiO₂, GeO₂ et BeF₂ [83, 86]. On considère le réseau tétraédrique schématisé dans la figure 2.12-a montrant deux tétraèdres voisins partageant un sommet et représentés dans le plan A-X-A. Les axes x et y indiquent les mouvements possibles respectivement de *stretching* et de *bending*, de l'atome X pontant. On suppose que toutes les constantes de force sont nulles sauf celle associée à l'élongation de la liaison A-X. Sen et Thorpe ont étudié sur ce modèle très simple comment les vibrations propres du tétraèdre isolé AX₄ se transforment en bandes larges du fait du couplage entre les tétraèdres. La figure 2.12-b illustre les zones des fréquences permises en fonction de l'angle θ . Les fréquences

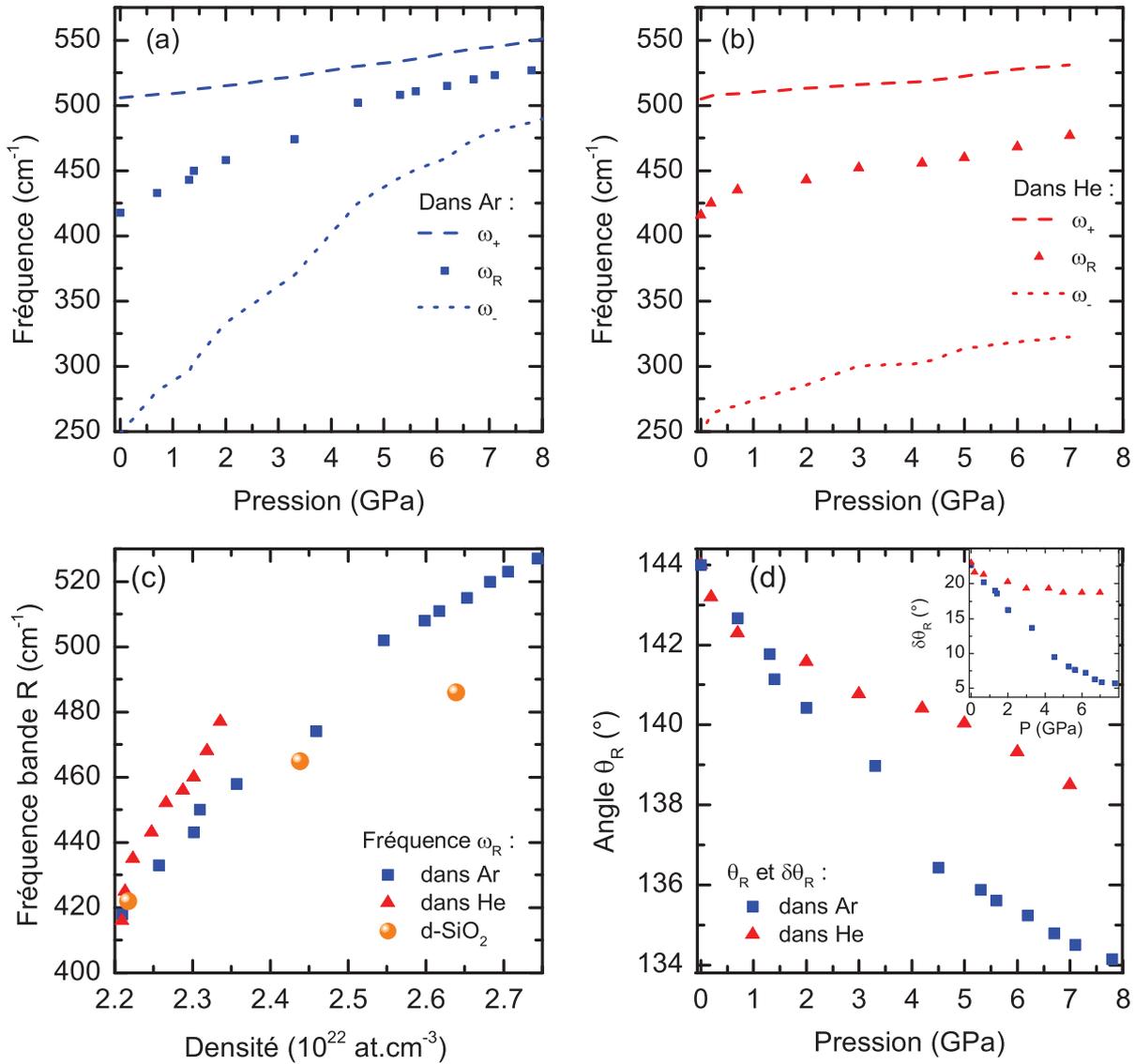


FIGURE 2.11: (a) et (b) : Fréquence, ω_R , et largeur à mi-hauteur, $\delta\omega_R = \omega_+ - \omega_-$, de la bande R en fonction de la pression pour la silice sous pression d'argon (a) et d'hélium (b). ω_R est la position du sommet de la bande R, ω_- et ω_+ sont les fréquences de la bande R à mi-hauteur. (c) : Evolution de la fréquence ω_R en fonction de la densité atomique pour la silice sous pression de Ar et He, et pour des silices densifiées [101]. (d) : Angle θ_R associé au maximum de la bande R, ω_R , en fonction de la pression. Inset : évolution de la largeur à mi-hauteur de la distribution d'angle $\delta\theta_R$ en fonction de la pression.

limites sont données par les expressions :

$$\omega_1^2 = (\alpha/m) 2 \cos^2(\theta/2), \quad \omega_2^2 = (\alpha/m) 2 \sin^2(\theta/2) \quad (2.6)$$

$$\omega_3^2 = \omega_1^2 + 4\alpha/3M, \quad \omega_4^2 = \omega_2^2 + 4\alpha/3M \quad (2.7)$$

où m et M sont les masses atomiques respectivement de X et de A et α est la constante de force. Le caractère dominant des modes, *stretching* ou *bending* de l'atome pontant X, est indiqué dans la figure 2.12-b. Le modèle prévoit que lorsque l'angle θ diminue, la fréquence des modes de bending augmente alors que celle des modes de stretching diminue.

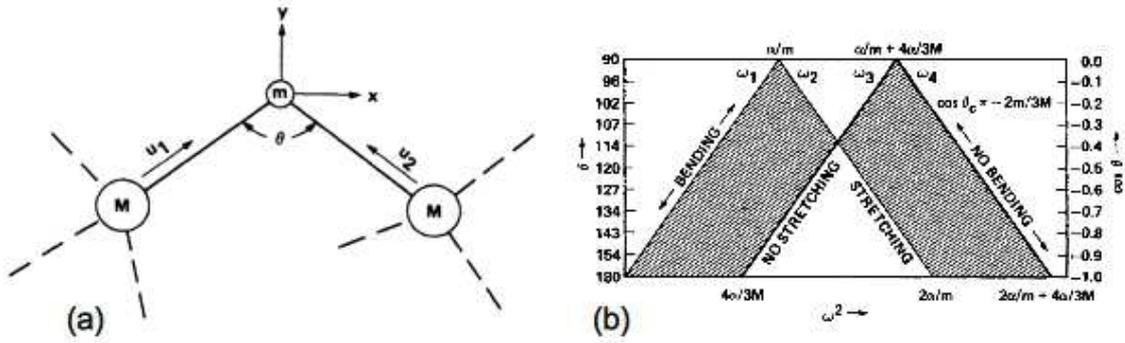


FIGURE 2.12: (a) : Liaison A-X-A présentant l'angle θ et les différents déplacements possibles de l'atome X. (b) : Représentation des équations (2.6) et (2.7) montrant la dépendance des bandes spectrales en fonction de l'angle θ (figures (a) et (b) tirées de [104]).

En associant la bande R du spectre Raman de v -SiO₂ aux modes de *bending* du modèle de Sen et Thorpe, on obtient une relation simple entre la distribution des fréquences du mode et la distribution de l'angle inter-tétraèdre [101]. Des calculs par simulation numérique ont en effet montré que le couplage Raman pour les mouvements de *bending* de l'oxygène dépend de l'angle Si-O-Si, $C_b \propto \cos^2(\theta/2)$ [105]. Il vient alors, en faisant l'hypothèse que la fréquence de ces modes évolue comme $\omega \propto \cos(\theta/2)$, que le spectre Raman réduit de la bande R est proportionnel à la densité d'états des modes de *bending* :

$$\frac{I_N^{RS}(\omega)}{\omega^2} \propto g_b(\omega) \quad (2.8)$$

En associant la fréquence du sommet de la bande R du spectre réduit déterminée ici, $\omega_0 \sim 417 \text{ cm}^{-1}$, à l'angle moyen Si-O-Si $\theta_0 \sim 144^\circ$ extrait des expériences de diffraction [105], on peut convertir la distribution des états en fréquence $g_b(\omega)$ en distribution de l'angle inter-tétraèdre θ . On interprète alors la réduction de la largeur et de l'asymétrie de la bande R comme un resserrement de la distribution de l'angle θ (inset figure 2.11-d). Cet effet est très fort dans le cas de l'argon. La largeur à mi-hauteur de la distribution se réduit d'environ 20° et est accompagnée d'un déplacement du maximum d'environ -10° dans la gamme de pression étudiée (cf. figure 2.11-d). Dans le cas de l'hélium, le resserrement de la distribution est empêché par l'insertion des atomes d'hélium dans le réseau qui a pour effet de bloquer la réduction de l'angle inter-tétraèdre. On peut se demander si les caractéristiques de la bande R associées à la distribution angulaire suivent une loi unique ne dépendant que de la densité du réseau SiO_2 quelle que soit la méthode de compression. Pour cela on a représenté dans la figure 2.11-c l'évolution de la position du maximum, ω_R , en fonction de la densité atomique du réseau (nombre de tétraèdre SiO_2 par unité de volume). Les carrés bleus et triangles rouges correspondent aux compressions avec respectivement Ar et He. Les ronds oranges correspondent à des échantillons de silice ayant subi une densification permanente par pression à chaud, qui ont été étudiés antérieurement par B. Hehlen [101]. On remarque d'une part, qu'à densité équivalente, le déplacement de ω_R est en fait plus grand dans la compression avec He que dans celle avec Ar, à l'opposé de ce que suggère la représentation en fonction de la pression de fluide. D'autre part, on observe que les paramètres des échantillons de silice densifiée s'écartent aussi de ceux associés à la compression dans l'argon. Cela montre qu'il n'existe probablement pas de loi unique pour l'évolution de la distribution de l'angle inter-tétraèdre en fonction de la densité du réseau. Au contraire, on peut conclure que les caractéristiques structurales du verre $v\text{-SiO}_2$ dépendent de son *histoire mécanique*.

3.2 Modes polaires TO_2 et TO_3

Nous présentons dans la figure 2.13 les fréquences caractéristiques des modes optiques TO_2 et TO_3 en fonction de la pression de fluide d'une part (panneaux de gauche) et en fonction de la densité atomique du réseau SiO_2 (panneaux de droite) d'autre part.

Nous ne pouvons analyser que le mode de plus basse fréquence du doublet $TO_{1,2}$ situé entre 1000 et 1200 cm^{-1} . Les modes du doublet sont associés à des mouvements de *stretching* [85,87,106]. Dans le groupe ponctuel T_d , TO_2 correspond au mode F_{2s} du tétraèdre [87]. Le mode TO_3 à 806 cm^{-1} correspond aussi à des vibrations de symétrie F_2 dont les vecteurs propres présentent un caractère mixte de *stretching* et de *bending* [80].

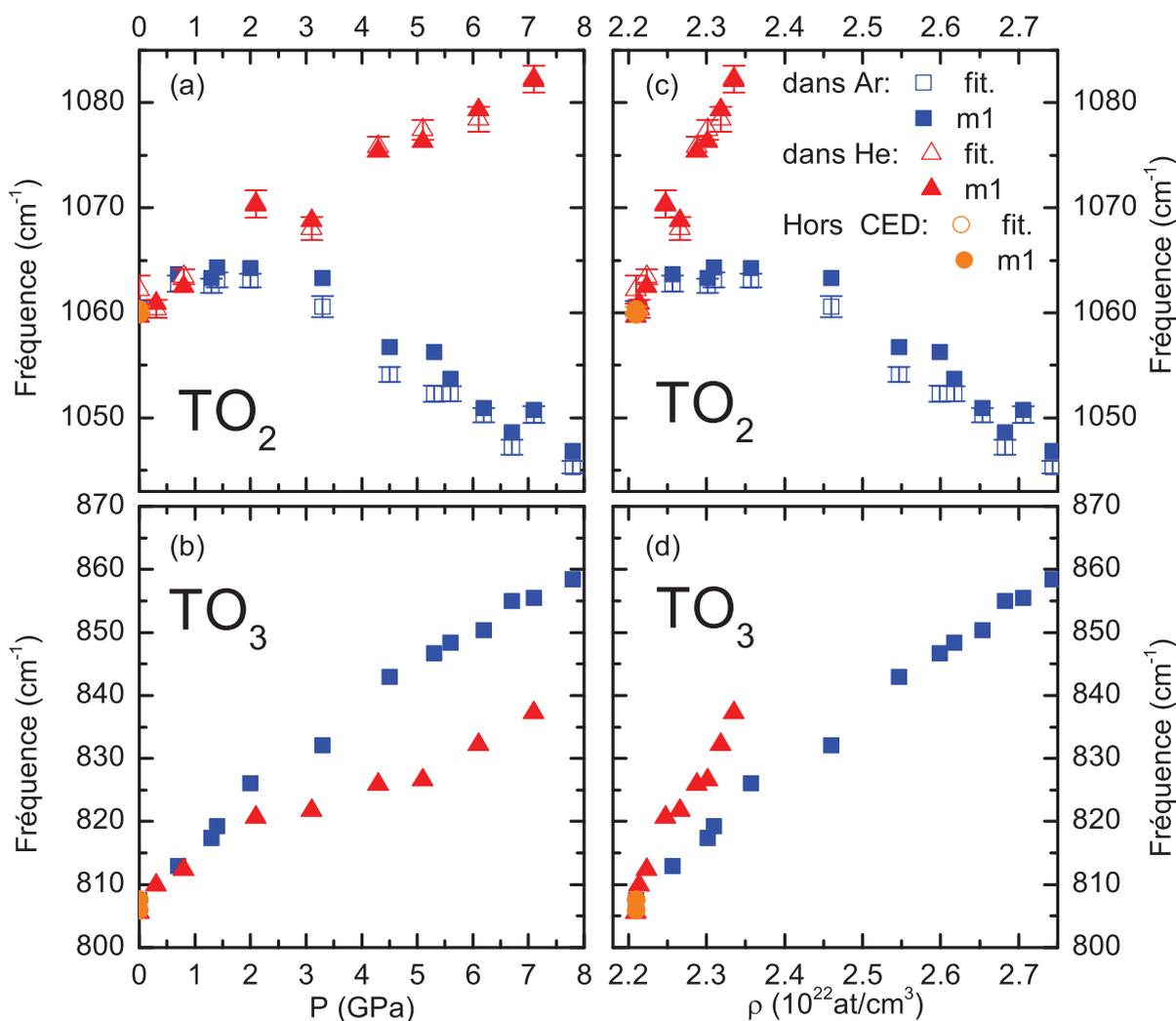


FIGURE 2.13: Fréquence des modes TO_2 et TO_3 en fonction de la pression, (a) et (b), et en fonction de la densité atomique, (c) et (d). Les symboles ouverts représentent les fréquences obtenues par un ajustement Gaussien (noté *fit.* dans la légende) des bandes TO_2 et TO_3 ; les symboles pleins représentent les fréquences obtenues en calculant leur moment d'ordre 1 (noté *m1* dans la légende).

On observe dans la figure 2.13 que la fréquence TO_2 décroît avec l'augmentation de la pression d'argon alors qu'au contraire, la fréquence TO_3 augmente quand P s'accroît. R. J. Hemley avait déjà fait cette observation dans [102]. De même, B. Hehlen retrouve ce comportement dans [101] pour des échantillons de silice densifiée d - SiO_2 en fonction de leur densité. On pense que ce déplacement opposé des modes TO_2 et TO_3 est à nouveau une signature de la fermeture de l'angle inter-tétraédrique avec l'augmentation de pression. Le modèle de Sen et Thorpe décrivant les vibrations couplées de Si-O-Si prévoit en effet que la fréquence des modes de *stretching* décroît quand l'angle θ diminue (cf. figure 2.12-b). Ce résultat est une indication supplémentaire que les mouvements mis en jeu dans TO_2 et TO_3 sont de nature différente, TO_3 étant plutôt dominé par des mouvement de *bending* que par des mouvements de *stretching* en accord avec des travaux par simulation numérique [88].

On observe aussi dans la figure 2.13 que la fréquence TO_2 semble passer par un maximum au voisinage de 2 GPa, pression à laquelle les modules élastiques étudiés en Brillouin passent aussi par un extremum. L'analyse des spectres VH, présentée dans la figure B.3 de l'annexe B, montre la même tendance. Enfin, dans le cas de la compression avec l'hélium on observe que la fréquence TO_2 évolue avec P de manière opposée à celle observée dans l'argon. Ces derniers résultats sont en cours d'analyse.

4 Résumé

En résumé, nous illustrons dans ce chapitre, à travers une étude par spectroscopie Raman, la nature des modifications structurales induites par la pression dans le verre de silice. Dans le cas où la pressurisation est effectuée avec un fluide non-pénétrant comme l'argon (dans la gamme 0-8 GPa), la pression a pour effet principal de modifier l'angle inter-tétraèdre Si – O – Si. L'angle moyen se ferme d'environ 10° et sa distribution au sein du réseau, initialement très large, se resserre. Cela entraîne une réduction du volume des espaces interstitiels (volume libre) dans la structure sans affecter l'ordre à courte distance (tétraèdre) du réseau vitreux. On observe que les évolution de toutes les bandes Raman (bande R et modes polaires TO_2 et TO_3) sont dominées par cet effet structural. Dans le cas de la compression avec l'hélium, l'incorporation d'atomes de gaz

rare dans les espaces interstitiels bloque ce processus de restructuration microscopique.

Enfin, on réalise ici pour la première fois l'analyse de la polarisation des spectres Raman de la silice sous pression *in situ*. Elle révèle que dans la région en dessous de 200 cm^{-1} correspondant au pic boson, les composantes VV et VH du spectre Raman évoluent différemment avec la pression (voir la figure 2.9). C'est un résultat expérimental original en cours d'analyse.

Conclusion

Nous avons exploré dans ce travail les propriétés élastiques et la structure de la silice vitreuse $v\text{-SiO}_2$ sous pression des gaz rares : hélium, néon et argon. Des expériences par spectroscopie Brillouin et Raman ainsi que des mesures macroscopiques de variation de volume en fonction de la pression hydrostatique de fluide ont été réalisées *in situ* en cellule à enclumes de diamant dans la zone de pression 0-8 GPa. Deux résultats principaux ont été obtenus.

L'ensemble des mesures Brillouin *in situ* montre d'une part que l'hélium et le néon sous pression sont adsorbés dans les espaces interstitiels formant le volume libre de la silice. On trouve des concentrations adsorbées cinq à dix fois supérieures à la limite prévue par un modèle d'adsorption physique de Langmuir pour les atomes de fluide dans les sites interstitiels d'une matrice rigide. A 6 GPa, on estime que près d'un atome d'hélium est adsorbé par tétraèdre SiO_4 . L'imprégnation du verre par le fluide sous pression est réversible si la pression est relâchée mais les temps caractéristiques des phases d'adsorption et de désorption apparaissent différents. Dans le cas du néon, la dynamique moyenne d'avancement du front d'adsorption observée par microscopie optique est de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$ à la pression de fluide constante de 2 GPa. Enfin, l'adsorption induit une déformation volumique macroscopique du réseau silicaté que nous avons mesurée en fonction de la pression de fluide. Suivant une idée originale de B. Coasne, nous montrons que la poromécanique généralisée fournit un cadre théorique à la description quantitative de cette déformation. En particulier, on observe que l'expansion du réseau induite par l'adsorption d'hélium est plus importante que celle induite par le néon, en accord avec les données expérimentales. C'est la première fois que la mécanique des milieux poreux est appliquée avec succès à un solide ne présentant pas de micropores

mais seulement des cavités interstitielles de dimension sub-nanométrique.

Les travaux par spectroscopie Brillouin et Raman révèlent d'autre part que certaines anomalies élastiques de la silice sont supprimées par l'incorporation des atomes de gaz rares dans le verre sous pression. La silice possède une structure tétraédrique dans laquelle les tétraèdres SiO_4 forment un réseau tridimensionnel, aléatoire et continu en étant liés entre eux par les atomes d'oxygène. L'angle inter-tétraèdre $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ est très largement distribué avec un maximum de la distribution proche de 145° . Les mesures spectroscopiques montrent que sous pression d'argon, la distribution angulaire se resserre fortement et l'angle correspondant au sommet de la distribution est diminué d'environ 10° à 8 GPa. Cette restructuration, en supprimant le volume libre au sein du réseau, entraîne une augmentation de la densité du verre de près de 20%. Le processus s'accompagne d'une augmentation de la compliance du réseau qui passe par un maximum vers 2 GPa comme l'illustrent les mesures Brillouin. Le mécanisme est complètement réversible dans la zone 0-8 GPa. Dans le cas d'une compression avec l'hélium ou le néon, l'incorporation d'atomes de gaz rare dans le volume libre du verre inhibe ce processus microscopique de restructuration sous pression. Notre travail met ainsi en lumière l'origine structurale des anomalies élastiques de la silice sous pression.

Ces travaux suggèrent au moins deux perspectives directes. La première porte sur le mécanisme qui pilote l'avancée du front de pénétration du fluide dans l'échantillon. Les observations par microscopie optique semblent montrer que le front d'imprégnation est très abrupt. L'écoulement du fluide dans le verre est probablement piloté par un fort gradient de contrainte qu'il serait intéressant d'étudier (dynamique intermittente, effets d'avalanche, etc.). La seconde perspective porte sur la compréhension de la partie basse fréquence du spectre de vibration de la silice sous pression observée en spectroscopie Raman. L'analyse de polarisation effectuée ici révèle que les composantes VV et VH du spectre Raman dans la région associée au « pic boson », ne suivent pas la même évolution en fonction de la pression. C'est un résultat qui reste à comprendre.

Annexe A

Effets cinétiques dans le néon observés à différentes pressions

Nous avons réalisé plusieurs expériences d'adsorption et de désorption de néon dans la silice pour différents incréments de pression ΔP . Ici sont présentés les résultats obtenus pour des incréments de 1,2 GPa, 2,0 GPa et 4,2 GPa à l'aide de mesures Brillouin réalisées en rétrodiffusion avec le SHR dans les mêmes conditions expérimentales que les expériences réalisées à l'équilibre. Les résultats qui suivent sont donc uniquement des mesures des fréquences LA dans la silice sous pression de néon.

1 Adsorption-désorption à 1,2 GPa

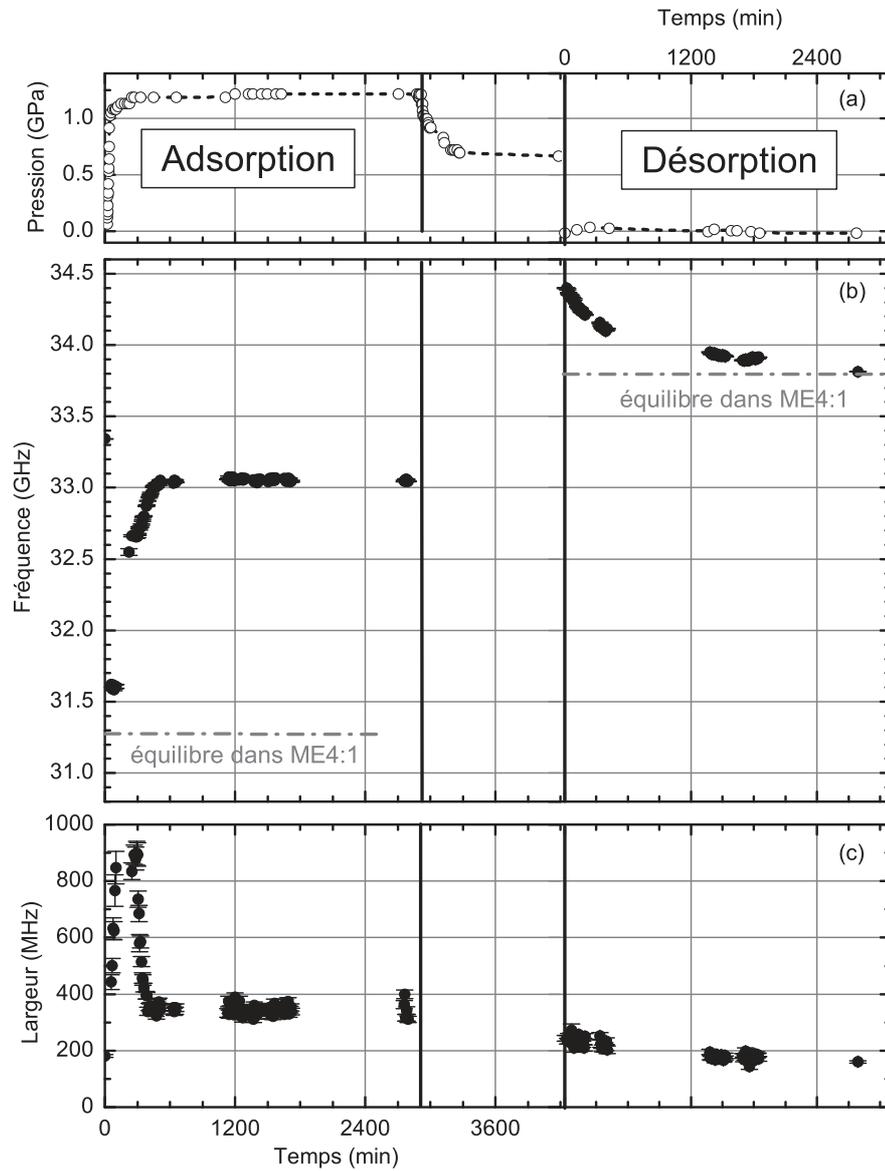


FIGURE A.1: Évolution de la largeur à mi-hauteur (c) et de la fréquence (b) du pic Brillouin LA (mesuré en rétrodiffusion) d'un échantillon de v -SiO₂ soumis aux variations de pression de néon montrées en (a). La ligne en pointillés dans (a) est un guide pour les yeux.

2 Adsorption à 2,0 GPa

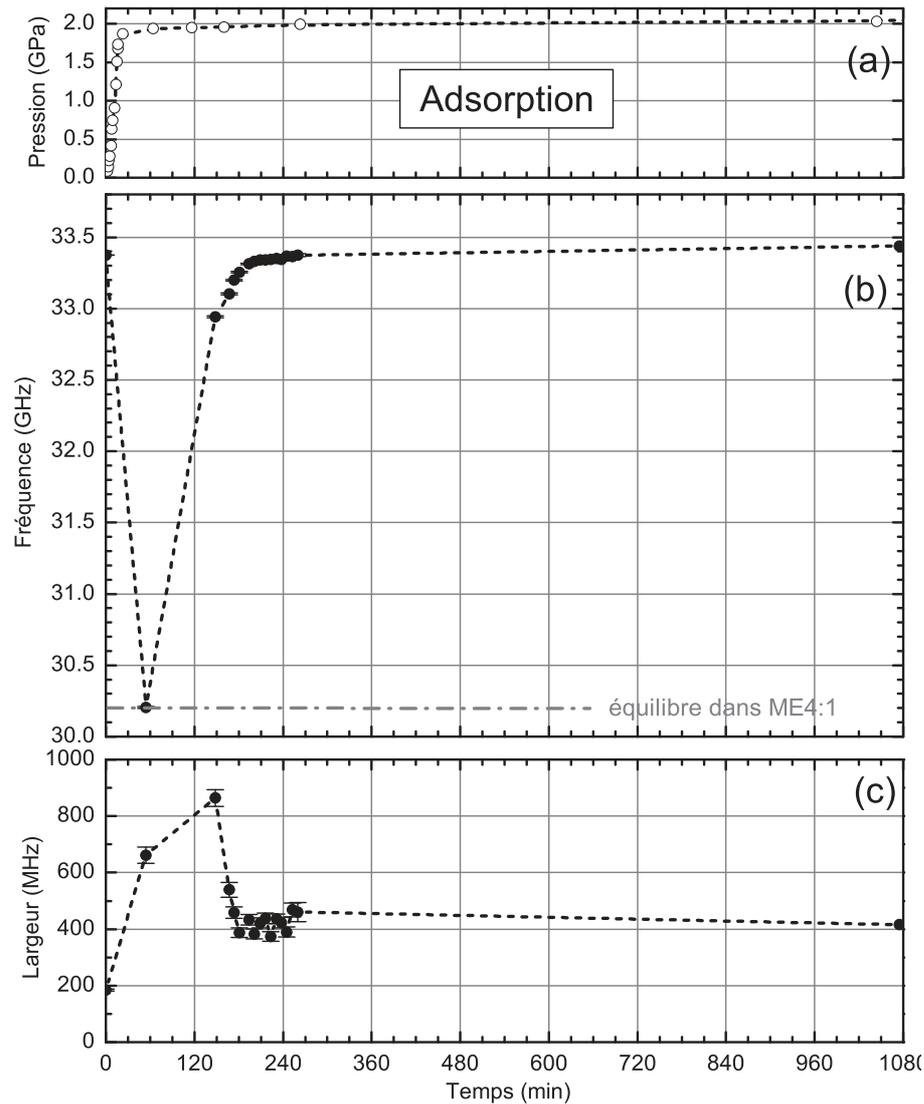


FIGURE A.2: Évolution de la largeur à mi-hauteur (c) et de la fréquence (b) du pic Brillouin LA (mesuré en rétrodiffusion) d'un échantillon de ν -SiO₂ soumis aux variations de pression de néon montrées en (a). Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

3 Adsorption-désorption à 4,2 GPa

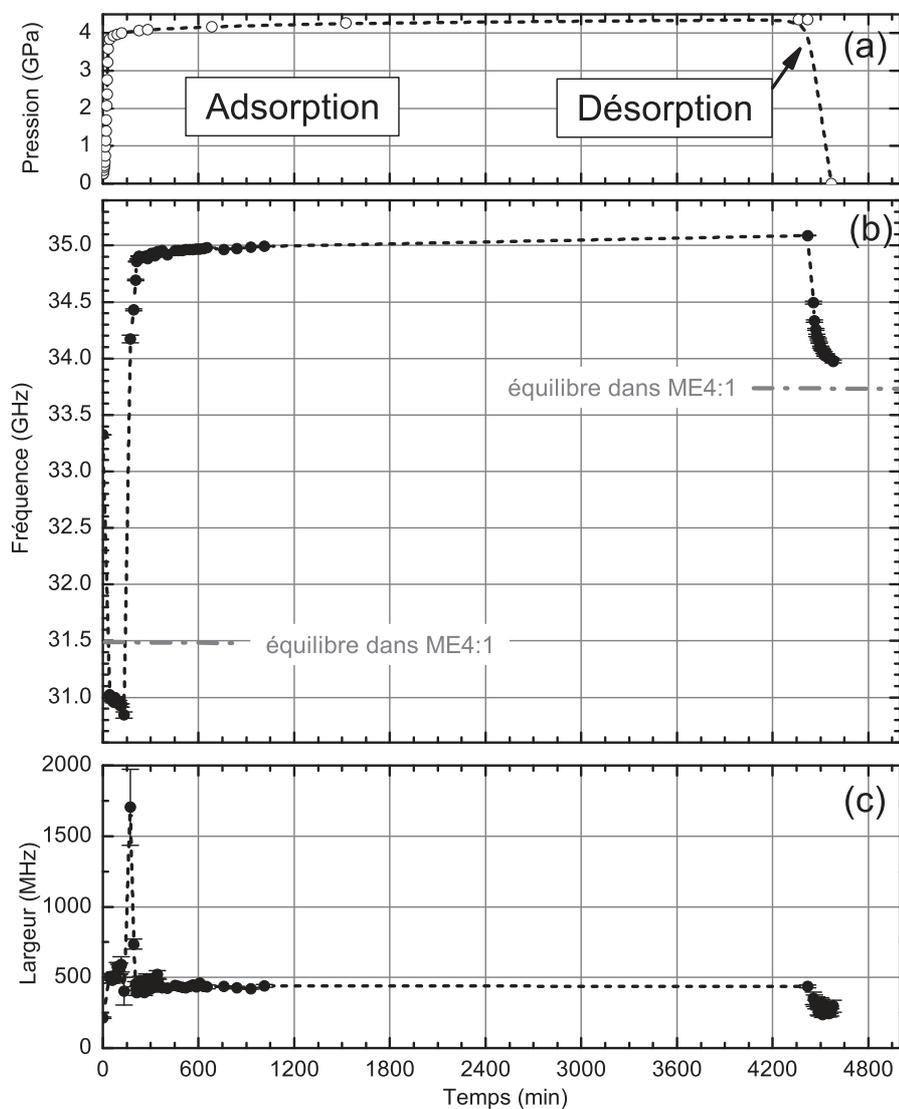


FIGURE A.3: Évolution de la largeur à mi-hauteur (c) et de la fréquence (b) du pic Brillouin LA (mesuré en rétrodiffusion) d'un échantillon de v -SiO₂ soumis aux variations de pression de néon montrées en (a). Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

Annexe B

Spectres Raman réduits de ν -SiO₂ sous pression d'argon et d'hélium

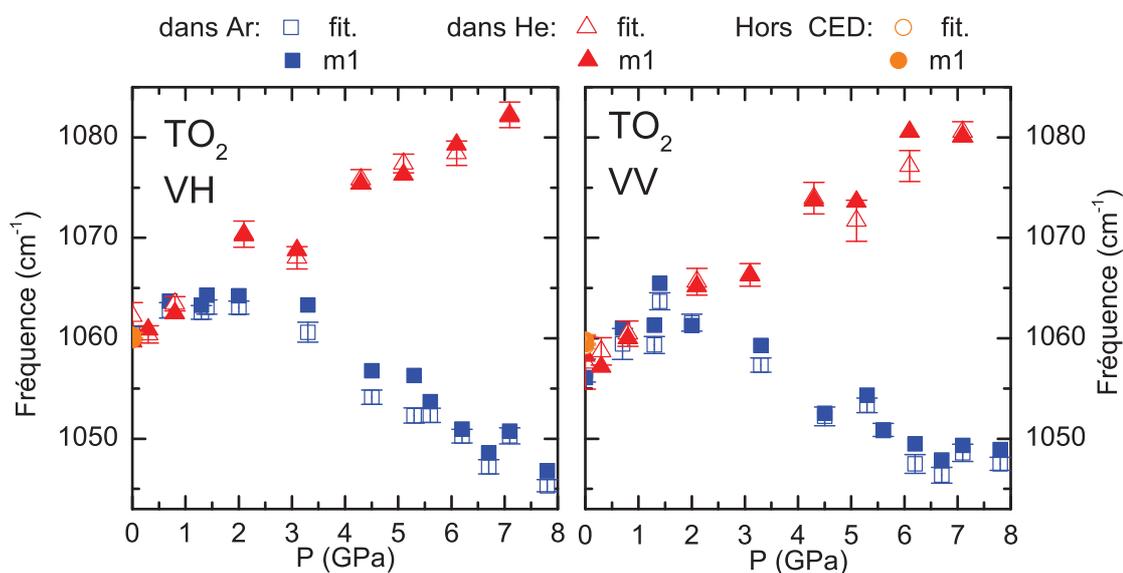


FIGURE B.1: Fréquence du mode TO₂ en fonction de la pression d'après les spectres VV à droite et VH à gauche. Les symboles ouverts représentent les fréquences obtenues par un ajustement Gaussien (noté *fit.* dans la légende) de la bande TO₂ ; les symboles pleins représentent les fréquences obtenues en calculant leur moment d'ordre 1 (noté *m1* dans la légende).

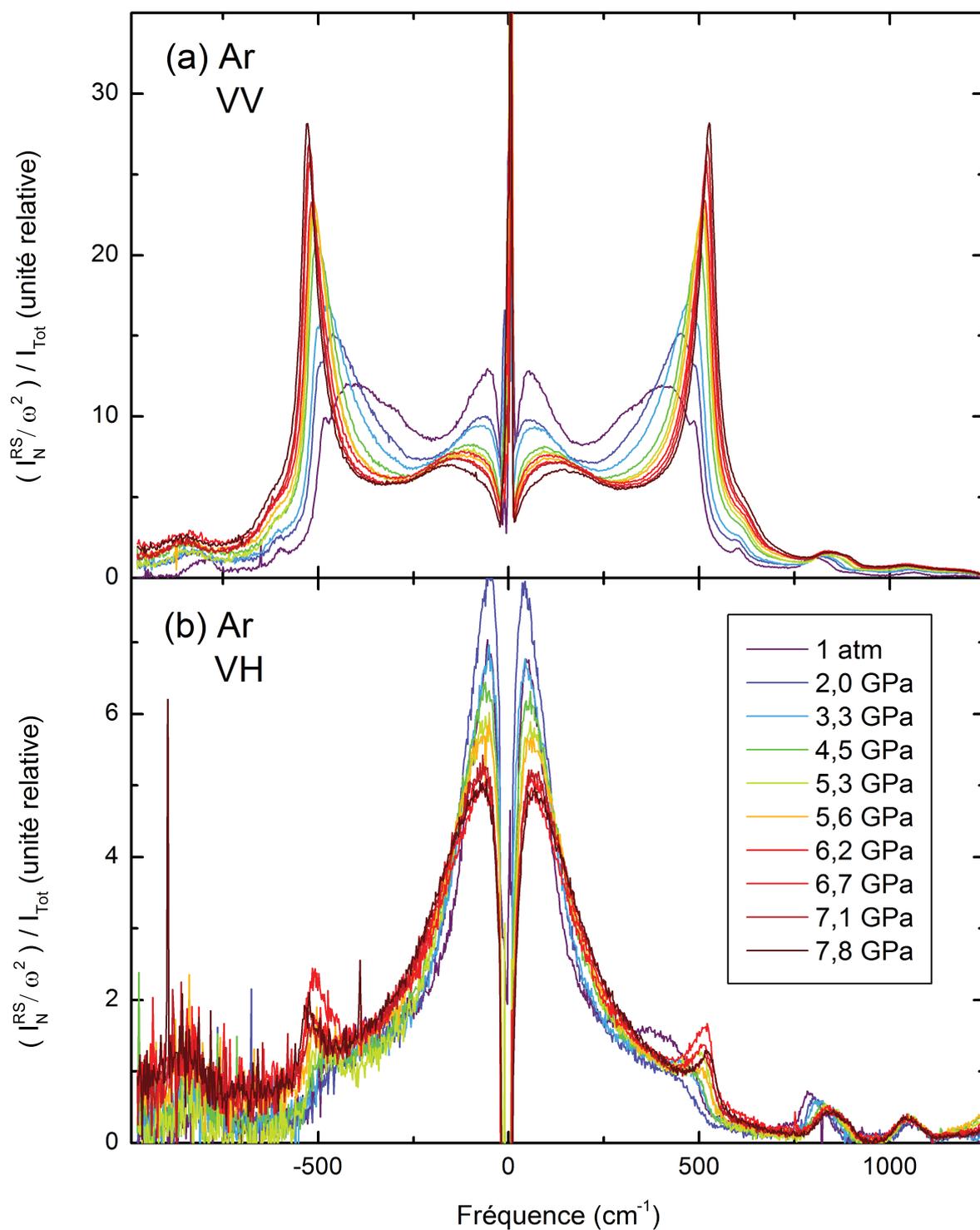


FIGURE B.2: Intensité Raman réduite VV et VH, normalisée à l'aire $((I_N^{RS}/\omega^2)/I_{\text{tot}}^{VV})$ de v - SiO_2 sous pression d'argon.

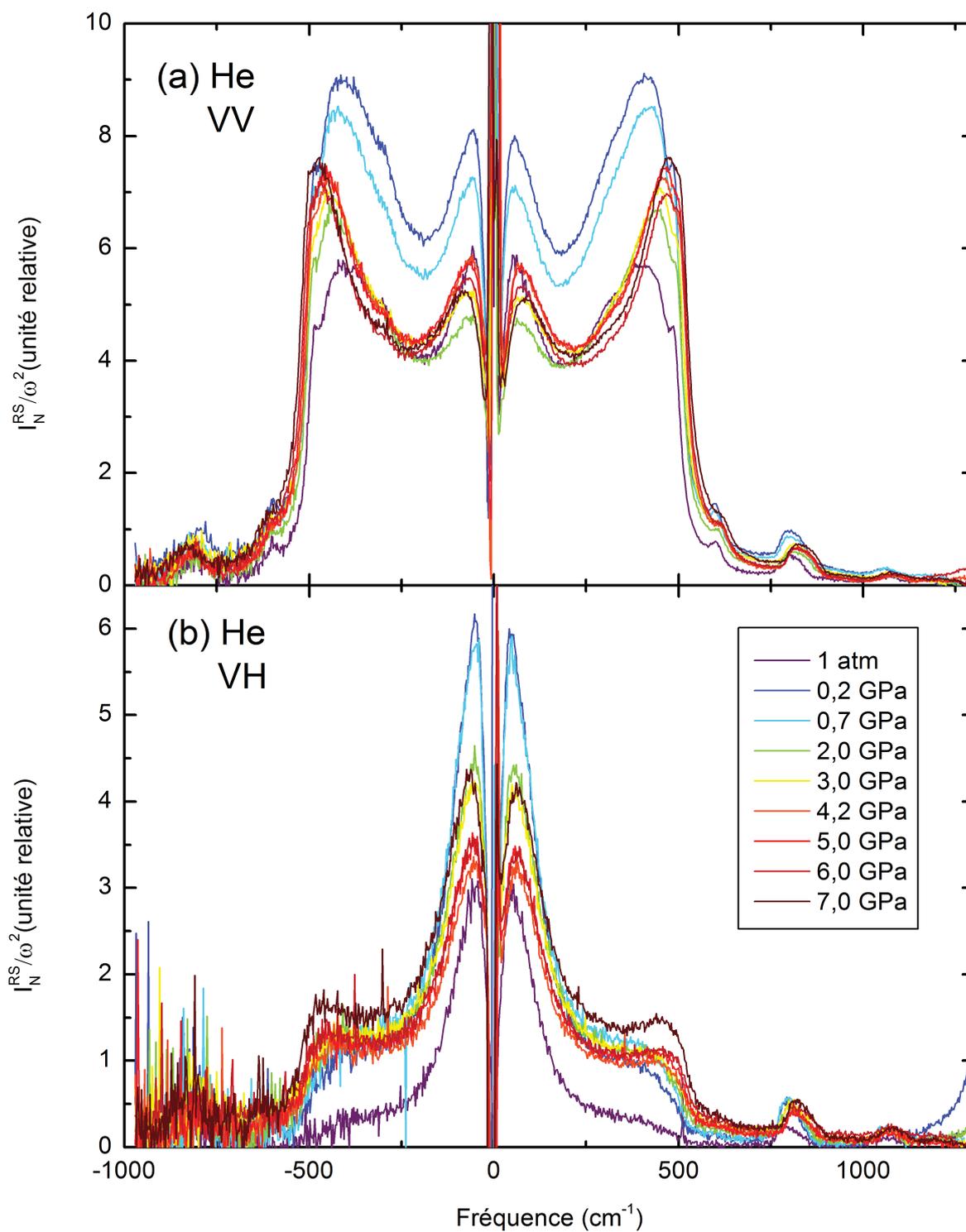


FIGURE B.3: Intensité Raman réduite VV et VH ((I_N^{RS}/ω^2)) de v -SiO₂ sous pression d'hélium.

Table des figures

1	Quelques exemples d'utilisation du verre.	5
2	Schémas de la structure du verre de silice à courte et moyenne distance.	8
3	Anomalies en température et pression de la silice vitreuse.	9
4	Anomalie en pression de la silice vitreuse comparée à celle de la cristobalite.	10
5	Variation du volume de v -SiO ₂ sous pression d'hélium.	13
6	Concentration d'hélium pouvant entrer dans la silice vitreuse.	14
1.1	Processus de diffusion Stokes et anti-Stokes.	19
1.2	Fonction de transmission d'un interféromètre de Fabry-Pérot et schémas des cavités FPP et FPS.	22
1.3	Schéma fonctionnel du spectromètre Brillouin de très haute résolution.	25
1.4	Schéma de principe d'une cellule à enclumes de diamant à membrane	26
1.5	Exemples de chargement de la CED, de spectre de fluorescence du rubis et de chargement par cryogénie.	27
1.6	Géométries de diffusion couramment utilisées.	29
1.7	Spectre Brillouin typique mesuré avec le Sandercock	30
1.8	Spectre Brillouin typique mesuré avec le SHR.	31
1.9	Résultats d'analyse des spectres Brillouin en fonction de la pression.	35
1.10	Configuration de diffusion en géométrie plaquette.	37
1.11	Indice de réfraction de la silice sous pression d'hélium en fonction de la pression.	38
1.12	Vitesses du son dans la silice sous pression d'hélium et de ME4:1.	39
1.13	Variations relatives de volume	41
1.14	Adsorption de l'hélium dans la silice vitreuse sous pression.	43

1.15 Modules élastiques et masse volumique de v -SiO ₂ sous pression d'hélium et de ME4:1.	44
1.16 Variations volumiques de la silice vitreuse en fonction de la pression et différents milieux transmetteurs de pression	47
1.17 Vitesses du son de v -SiO ₂ comprimée dans He, Ne et Ar et ME4:1.	48
1.18 Modules élastiques de v -SiO ₂ sous pression de néon et concentration de néon	50
1.19 Variations du volume relatif de v -SiO ₂ en fonction du temps à pression constante.	51
1.20 Propagation du front de diffusion de néon dans un échantillon de v -SiO ₂	52
1.21 Courbes d'adsorption et de désorption de néon à 2,1 GPa.	54
1.22 Extrapolation des courbes de fréquences aux pressions négatives.	56
1.23 Variations à l'équilibre et cinétique de la fréquence Brillouin LA de v -SiO ₂ en fonction de la pression.	57
1.24 Dépendance en pression du module de compression du modèle de silice.	61
1.25 Isothermes d'adsorption à température ambiante dans v -SiO ₂ obtenues par simulations GCMC en fonction de la pression du fluide.	63
1.26 Déformation volumique de v -SiO ₂ en fonction de la pression exercée par des fluides pénétrants.	64
1.27 Concentration de fluide adsorbé dans v -SiO ₂ obtenues par simulations numériques.	65
2.1 Spectroscopies vibrationnelles de v -SiO ₂ à pression ambiante.	70
2.2 Modes de vibration Raman.	72
2.3 Densités d'états vibrationnels de v -SiO ₂	73
2.4 Schéma de principe du spectrographe Raman employé dans notre étude – CED : cellule à enclumes de diamant avec l'échantillon de v -SiO ₂ . – OM : microscope optique. – FI : filtre interférentiel. – $\lambda/2$: lame demi-onde. – FS : filtre spatial.	75
2.5 Positionnement du volume diffusant dans les expériences de diffusion Raman.	78
2.6 Spectres Raman typiques VV et VH de v -SiO ₂	80

2.7	Intensité Raman VV et VH des fluides de pressurisation.	81
2.8	Intensité spectrale transmise par le spectrographe et spectres Raman VV et VH corrigés	82
2.9	Intensité Raman réduite VV et VH (I_N^{RS}/ω^2) de v -SiO ₂ sous pression d'argon.	85
2.10	Intensité Raman réduite VV et VH (I_N^{RS}/ω^2) de v -SiO ₂ sous pression d'hélium.	86
2.11	Fréquence de la bande R avec la densité (a) et comparaison de deux spectres Raman VV obtenus pour v -SiO ₂ sous pression d'argon et d'hélium	88
2.12	Modèle simple des vibrations couplées du motif $A - X - A$ dans les struc- tures tétraédriques AX ₂ en fonction de l'angle inter-tétraédrique.	89
2.13	Fréquence des modes TO ₂ et TO ₃ en fonction de la pression et de la densité atomique.	91
A.1	Courbes d'adsorption et de désorption de néon à 1,2 GPa.	98
A.2	Courbes d'adsorption et de désorption de néon à 2 GPa.	99
A.3	Courbes d'adsorption et de désorption de néon à 4,2 GPa.	100
B.2	Intensité Raman réduite VV et VH (I_N^{RS}/ω^2) de v -SiO ₂ sous pression d'argon.	102
B.3	Intensité Raman réduite VV et VH (I_N^{RS}/ω^2) de v -SiO ₂ sous pression d'hélium.	103

Bibliographie

- [1] J. ZARZYCKI : *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [2] W.H.F. ZACHARIASEN : The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 3841:3841–3851, 1932.
- [3] S.V. KING : Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica. *Nature*, 213:1112–1113, 1967.
- [4] R.L. MOZZI et B.E. WARREN : Structure of vitreous silica. *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969.
- [5] L. STIXRUDE et M.S.T. BUKOWINSKI : Atomic structure of SiO₂ glass and its response to pressure. *Phys. Rev. B*, 44, 2523:2523–2534, 1991.
- [6] S. AYRINHAC : *Propagation et atténuation du son dans la silice – étude par spectroscopie Brillouin et acoustique picoseconde*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2008.
- [7] M.R. VUKCEVICH : A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 11:25–63, 1972.
- [8] R. VACHER, E. COURTENS et M. FORET : Anharmonic versus relaxational sound damping in glasses. II. Vitreous silica. *Phys. Rev. B*, 72:214205, 2005.
- [9] J.T. KRAUSE et C.R. KURKJIAN : Vibrational Anomalies in Inorganic Glass Formers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51:226–227, 1968.
- [10] R.J. WANG, W.H. WANG, F.Y. LI, L.M. WANG, Y. ZHANG, P. WEN et J.F. WANG : The Grüneisen parameter for bulk amorphous materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15:603608, 2003.
- [11] P.W. BRIDGMAN et I. SIMON : Effects of Very High Pressures on Glass. *J. Appl. Phys.*, 24:405–413, 1953.

- [12] J. SCHROEDER, T.G. BILODEAU et X. ZHAO : Brillouin and raman scattering from glasses under high pressure. *High Press. Res.*, 4:531–533, 1990.
- [13] L. HUANG et J. KIEFFER : Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies. *Phys. Rev. B*, 69:224203, 2004.
- [14] L. HUANG et J. KIEFFER : Amorphous-amorphous transitions in silica glass. II. Irreversible transitions and densification limit. *Phys. Rev. B*, 69:224204, 2004.
- [15] Y. LIANG, C.R. MIRANDA et S. SCANDOLO : Mechanical strength and coordination defects in compressed silica glass : Molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 75:024205, 2007.
- [16] A.M. WALKER, L.A. SULLIVAN, K. TRACHENKO, R.P. BRUIN, T.O.H. WHITE, M.T. DOVE, R.P. TYER, I.T. TODOROV et S.A. WELLS : The origin of the compressibility anomaly in amorphous silica : a molecular dynamics study. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19:275210, 2007.
- [17] K. TRACHENKO, M.T. DOVE, V. BRAZHKIN et F.S. EL'KIN : Network Rigidity and Properties of SiO₂ and GeO₂ Glasses under Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 93:135502, 2004.
- [18] M.T. DOVE, M.J. HARRIS, A.C. HANNON, J.M. PARKER, I.P. SWAINSON et M. GAMBHIR : Floppy Modes in Crystalline and Amorphous Silicates. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1070–1073, 1997.
- [19] T. SATO, N. FUNAMORI et T. YAGI : Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility. *Nature Commun.*, 2 :345, 2011.
- [20] C. MEADE et R. JEANLOZ : Frequency dependent equation of state of fused silica to 10 GPa. *Phys. Rev. B*, 35:236–244, 1987.
- [21] O.B. TSIOK, V.V. BRAZHKIN, A.G. LYAPIN et L.G. KHVOSTANTSEV : Logarithmic kinetics of the amorphous-amorphous transformations in SiO₂ and GeO₂ glasses under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 80:9991002, 1998.
- [22] G. SHEN, Q. MEI, V.B. PRAKAPENKA, P. LAZOR, S. SINOGEIKIN, Y. MENG et C. PARK : Effect of helium on structure and compression behavior of SiO₂ glass. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108:6004–6007, 2011.

- [23] J.E. SHELBY : Pressure dependence of helium and neon solubility in vitreous silica. *J. Appl. Phys.*, 47:135–139, 1976.
- [24] J.F. SHACKELFORD et J.S. MASARYK : The interstitial structure of vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 30:127–139, 1978.
- [25] J.F. SHACKELFORD : Gas solubility in glasses - principles and structural implications. *J. Non-Cryst. Solids*, 253:231–241, 1999.
- [26] S.L. CHAN et S.R. ELLIOTT : Theoretical study of the interstice statistics of the oxygen sublattice in vitreous SiO₂. *Phys. Rev. B*, 43:4423–4432, 1991.
- [27] G.S. NAKAYAMA et J.F. SHACKELFORD : Solubility and diffusivity of argon in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 126:249–254, 1990.
- [28] R.P. FEYNMAN, R. LEIGHTON et M. SANDS : *Cours de physique – Mécanique 2*. Dunod, édition de 2011.
- [29] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*. Dunod, 8^eédition, 2007.
- [30] R. VACHER et L. BOYER : Brillouin Scattering A Tool for the Measurement of Elastic and Photoelastic Constants. *Phys. Rev. B*, 6:639–673, 1972.
- [31] R. VACHER et E. COURTENS : *International Tables Of Crystallography, Physical Properties Of Crystals*, volume D, pages 329–335. Wiley, 2003.
- [32] D. HEIMAN, D.S. HAMILTON et R.W. HELLWARTH : Brillouin scattering measurements on optical glasses. *Phys. Rev. B*, 19:6583–6592, 1979.
- [33] W. HAYES et R. LOUDON : *Scattering of Light by Crystals*. Dover, éditions de 1978 et 2004.
- [34] P. BOUSQUET : *Spectroscopie instrumentale*. Dunod, 1968.
- [35] R. TAILLET : *Optique ondulatoire*. de Boeck, 2011.
- [36] M. HERCHER : The Spherical Mirror Fabry-Perot Interferometer. *Appl. Opt.*, 7:951–966, 1968.
- [37] J.R. SANDERCOCK : Simple stabilization scheme for maintenance of mirror alignment in a scanning Fabry-Perot interferometer. *J. Phys. E*, 9:566–569, 1976.
- [38] B. HEHLEN : *Particularités des vibrations de basse fréquence dans les oxydes para-électriques quantiques*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 1995.

- [39] R. VIALLA : *Optique Instrumentale*, volume 5, pages 181–183. EDP Sciences, 1997.
- [40] R. VACHER, H. SUSSNER et M. SCHICKFUS : A fully stabilized Brillouin spectrometer with high contrast and high resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 51:288–291, 1980.
- [41] H. SUSSNER et R. VACHER : High precision measurements of Brillouin scattering frequencies. *Appl. Opt.*, 18:3815–3818, 1979.
- [42] P. GILLET : La cellule à enclumes de diamant. Planet-Terre, ENS de Lyon, <http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml>, 2004 (page visitée le 27 mai 2014).
- [43] S. KLOTZ, J.-C. CHERVIN, P. MUNSH et G. LE MARCHAND : Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 42:075413, 2009.
- [44] H.K. MAO, J. XU et P.M. BELL : Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.*, 91:4673–4676, 1986.
- [45] F. DATCHI, A. DEWAELE, P. LOUBEYRE, R. LE TOULLEC, Y. LE GODEC et B. CANNY : Optical pressure sensors for high-pressure-high-temperature. *High Press. Res.*, 27:447–463, 2007.
- [46] HERAEUS : Quartz Glass for Optics : Data and Properties. http://heraeus-quarzglas.com/en/downloads/heraeusquarzglas_1/Downloads.aspx, (page visitée en 2012, 2013 et 2014).
- [47] A. POLIAN : Brillouin scattering at high pressure : an overview. *J. Raman Spectrosc.*, 38:633–637, 2003.
- [48] W.F. OLIVER, C.A. HERBST, S.M. LINDSAY et G.H. WOLF : A general method for determination of Brillouin linewidths by correction for instrumental effects and aperture broadening : Application to high-pressure diamond anvil cell experiments. *Rev. Sci. Instrum.*, 63:1884–1895, 1992.
- [49] J.R. SANDERCOCK : Brillouin-Scattering Measurements on Silicon and Germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 28:237–240, 1972.
- [50] J.R. SANDERCOCK : Structure in the Brillouin Spectra of Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 29:1735–1738, 1972.

- [51] E. ALBUQUERQUE, R. LOUDON et D. TILLEY : Theory of normal-incidence Brillouin scattering by acoustic phonons in a supported thin film. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 12:5297–5310, 1979.
- [52] H.T. TRAN : *Élasticité des verres silicatés sous pression – étude par diffusion Brillouin*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2010.
- [53] C.S. ZHA, R.J. HEMLEY, H.K. MAO, T.S. DUFFY et C. MEADE : Acoustic velocities and refractive index of SiO₂ glass to 57,5 GPa by Brillouin scattering. *Phys. Rev. B*, 50:13105–13112, 1994.
- [54] C. WEIGEL, A. POLIAN, M. KINT, B. RUFFLÉ, M. FORET et R. VACHER : Vitreous silica distends in helium gas : Acoustic versus static compressibilities. *Phys. Rev. Lett.*, 109:245504, 2012.
- [55] A. POLIAN et M. GRIMSDITCH : Sound velocities and refractive index of densified α -SiO₂ to 25 GPa. *Phys. Rev. B*, 47:13979–13982, 1993.
- [56] M. GRIMSDITCH et A. POLIAN : Brillouin scattering and three-body forces in argon at high pressures. *Phys. Rev. B*, 33:7192–7200, 1986.
- [57] R.K. COOK : Variation of Elastic Constants and Static Strains with Hydrostatic Pressure : A Method for Calculation from Ultrasonic Measurements . *J. Acoust. Soc. Am.*, 29:445–449, 1957.
- [58] R. LE TOULLEC, P. LOUBEYRE et J.P. PINCEAUX : Refractive Index measurements of dense helium up to 16GPa. *Phys. Rev. B*, 40:2368–2378, 1989.
- [59] A. DEWAELE, J.H. EGGERT, P. LOUBEYRE et R. LE TOULLEC : Measurement of refractive index and equation of state in dense He, H₂, H₂O and Ne under high pressure in diamond anvil cell. *Phys. Rev. B*, 67:094112, 2003.
- [60] F. BIRCH : Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.*, 71:809–824, 1947.
- [61] J.-P. COCQUEREZ et S. PHILIPP : *Analyse d'images : filtrage et segmentation*. Masson, 1995.
- [62] V.S. EFIMCHENKO, V.K. FEDOTOV, M.A. KUZOVNIKOV, A.S. ZHURAVLEV et B.M. BULYCHEV : Hydrogen Solubility in Amorphous Silica at Pressures up to 75kbar. *J. Phys. Chem. B*, 117:422–425, 2013.

- [63] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD : *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [64] B. COASNE, J. HAINES, C. LEVELUT, O. CAMBON, M. SANTORO, F. GORELLI et G. GARBARINO : Enhanced mechanical strength of zeolites by adsorption of guest molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(45):20096–20099, 2011.
- [65] M. A. BIOT : General Theory of Three Dimensional Consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12(2):155–164, 1941.
- [66] O. COUSSY : *Mechanics and Physics of Porous Solids*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [67] L. BROCHARD, M. VANDAMME et R. J. M. PELLENQ : Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(4):606–622, 2012.
- [68] K. I. KONDO, S. IIO et A. SAWAOKA : Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa. *Journal of Applied Physics*, 52(4):2826–2831, 1981.
- [69] J. SCHROEDER, T. G. BILODEAU et X. S. ZHAO : Brillouin and raman scattering from glasses under high pressure. *High Pressure Research*, 4(1-6):531–533, 1990.
- [70] C. MEADE, R. J. HEMLEY et H. K. MAO : High-pressure x-ray diffraction of SiO₂ glass. *Physical Review Letters*, 69(9):1387, 1992.
- [71] B. MANTISI, A. TANGUY, G. KERMOUCHE et E. BARTHEL : Atomistic response of a model silica glass under shear and pressure. *The European Physical Journal B*, 85(9):1–13, 2012.
- [72] A. CARRÉ, J. HORBACH, S. ISPAS et W. KOB : New fitting scheme to obtain effective potential from Car-Parrinello molecular-dynamics simulations : Application to silica. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(1):17001, 2008.
- [73] S. LEE et P. ROSSKY : A Comparison of the Structure and Dynamics of Liquid Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces - a Molecular-Dynamics Simulation Study. *Journal of Chemical Physics*, 100(4):3334–3345, 1994.
- [74] B. E. POLING, J. M. PRAUSNITZ et J. P. O'CONNELL : *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 2001.

- [75] B. GUILLOT et N. SATOR : Noble gases in high-pressure silicate liquids : A computer simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80:51–69, 2012.
- [76] M. BOUTECA et Y. GUEGUEN : Mechanical properties of rocks : Pore pressure and scale effects. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*, 54(6):703–714, décembre 1999.
- [77] J. RICE et M. CLEARY : Some Basic Stress Diffusion Solutions for Fluid-Saturated Elastic Porous-Media with Compressible Constituents. *Reviews of Geophysics*, 14(2):227–241, 1976.
- [78] F.-X. COUDERT, M. JEFFROY, A. H. FUCHS, A. BOUTIN et C. MELLOTT-DRAZNIKS : Thermodynamics of Guest-induced Structural Transitions in Hybrid Organic-Inorganic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 130(43): 14294–14302, 2008.
- [79] G. Y. GOR et A. V. NEIMARK : Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids. *Langmuir*, 26(16):13021–13027, 2010.
- [80] G. SIMON : *Vibrations des verres d'oxydes observées par diffusion hyper-Raman*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2007.
- [81] B. HEHLEN et G. SIMON : The vibrations of vitreous silica observed in hyper-Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.*, 43:1941–1950, 2012.
- [82] E. COURTENS, M. FORET, B. HEHLEN et R. VACHER : The vibrational modes of glasses. *Solid State Comm.*, 117:187–200, 2001.
- [83] F. L. GALEENER, A. J. LEADBETTER et M. W. STRINGFELLOW : Comparison of the neutron, Raman, and infrared vibrational spectra of vitreous SiO₂, GeO₂ and BeF₂. *Phys. Rev. B*, 27(2):1052–1078, 1983.
- [84] F.L. GALEENER, R. A. BARRIO, E. MARTINEZ et R. J. ELLIOTT : Vibrational Decoupling of Rings in Amorphous Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2429, 1984.
- [85] J. SARNTHEIN, A. PASQUARELLO et R. CAR : Origin of the high-frequency doublet in the vibrational spectrum of vitreous SiO₂. *Science*, 275(5308):1925–1927, 1997.
- [86] F. L. GALEENER : Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Physical Review B*, 19(8):4292–4297, 1979.

- [87] S. N. TARASKIN et S. R. ELLIOTT : Nature of vibrational excitations in vitreous silica. *Physical Review B*, 56(14):8605–8622, 1997.
- [88] M. MATSUBARA, S. ISPAS et W. KOB : à paraître. 2015.
- [89] T. FAJOUX : Modélisation *ab initio* des spectres Raman des verres de silice. Mémoire de D.E.A., Université de Montpellier 2, 2014.
- [90] B. HEHLEN, E. COURTENS, R. VACHER, A. YAMANAKA, M. KATAOKA et K. INOUE : Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5355–5358, 2000.
- [91] F. GRAZZI, M. SANTORO, M. MORALDI et L. ULIVI : Anisotropic Interactions of Hydrogen Molecules from the Pressure Dependence of the Rotational Spectrum in the Ar(H₂)₂ Compound. *Physical Review Letters*, 87(12):125506, 2001.
- [92] G. BRUHAT : *Optique*. Dunod, 1970.
- [93] S.A. SOLIN et A.K. RAMDAS : Raman Spectrum of Diamond. *Phys. Rev. B*, 1:1687–1698, 1970.
- [94] G.H. WATSON et W.B. DANIELS : Raman scattering from solid argon at high pressure. *Phys. Rev. B*, 37:2669–2673, 1988.
- [95] M. HANFLAND, K. SYASSEN, S. FAHY, G. LOUIE et M.L. COHEN : Pressure dependence of the first-order Raman mode in diamond. *Phys. Rev. B*, 31:6896–6899, 1985.
- [96] J.P. MCTAGUE, P.A. FLEURY et D.B. DUPRÉ : Intermolecular Light Scattering in Liquids. *Phys. Rev.*, 188:303–308, 1969.
- [97] P.A. FLEURY, J.M. WORLOCK et H.L. CARTER : Molecular Dynamics by Light Scattering in the Condensed Phases of Ar, Kr, and Xe. *Phys. Rev. Lett.*, 30:591–594, 1973.
- [98] G.H. WATSON et W.B. DANIELS : Raman scattering from dense helium and argon. *Physica*, 139 & 140B:472–474, 1986.
- [99] R. SHUKER et R. W. GAMMON : Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 25(4):222–225, 1970.

-
- [100] F. L. GALEENER et P. N. SEN : Theory for the first-order vibrational spectra of disordered solids. *Physical Review B*, 17(4):1928–1933, 1978.
- [101] B. HEHLEN : Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their raman spectra. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(2):025401, 2010.
- [102] R.J. HEMLEY, H.K. MAO, P.P.M. BELL et B.O. MYSEN : Raman Spectroscopy of SiO₂ Glass at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 57:747–750, 1986.
- [103] T. DESCHAMPS, C. MARTINET, D. de LIGNY et B. CHAMPAGNON : Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure : In-situ Raman study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(18):1095–1098, 2009.
- [104] P. N. SEN et M. F. THORPE : Phonons in AX₂ glasses : From molecular to band-like modes. *Physical Review B*, 15(8):4030–4038, avril 1977.
- [105] P. UMARI, X. GONZE et A. PASQUARELLO : Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the raman spectrum. *Physical Review Letters*, 90(2):027401, 2003.
- [106] M. WILSON, P. A. MADDEN, M. HEMMATI et C. A. ANGELL : Polarization Effects, Network Dynamics, and the Infrared Spectrum of Amorphous SiO₂. *Physical Review Letters*, 77(19):4023–4026, 1996.

Elasticité de la silice sous pression de gaz rares

Nous présentons une étude *in situ* du verre de silice $v\text{-SiO}_2$ sous pression hydrostatique de gaz rares par spectroscopie Brillouin et Raman. Les échantillons sont pressurisés avec de l'hélium, du néon et de l'argon dans une cellule à enclume de diamant, dans la gamme 0 - 8 GPa. Les atomes d'hélium et de néon pénètrent dans la structure du verre sous pression. On estime qu'environ un atome d'hélium par tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{2-}$ et qu'environ deux fois moins dans le cas du néon sont adsorbés à 6 GPa. Les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression de fluide sont obtenus à partir des mesures des vitesses acoustiques longitudinales et transverses. L'anomalie de comportement du module de compression de $v\text{-SiO}_2$ (minimum à 2 GPa) est supprimée par l'adsorption de He et de Ne, les réarrangements structuraux liés à cette anomalie étant empêchés par l'occupation des sites interstitiels par les atomes d'hélium et de néon. En présence d'hélium et de néon, l'équation d'état $V(P)$ ne permet pas de retrouver le module de compression car la silice se comporte comme un milieu poreux ouvert. La simulation Monte-Carlo des isothermes d'adsorption combinée à la théorie généralisée de la poromécanique permet de décrire les déformations volumiques et les quantités de fluide adsorbées en accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas du néon, la cinétique d'adsorption-désorption est observée par spectroscopie Brillouin. Les spectres Raman VV et VH de $v\text{-SiO}_2$ ont été mesurés en fonction de la pression de fluide. La réduction de la distribution des angles Si-O-Si est empêchée par l'insertion d'hélium.

mots clés : silice vitreuse, gaz rares, poromécanique, haute pression, spectroscopie Brillouin haute résolution, spectroscopie Raman.

Elasticity of silica under rare gases pressure

We present an *in situ* study of vitreous silica $v\text{-SiO}_2$ under hydrostatic noble gases pressure by Brillouin and Raman spectroscopy. Samples are pressurized in helium, neon and argon in a diamond anvil cell, in the range 0 - 8 GPa. Helium and neon atoms penetrate in the pressurized glass structure. We estimate that about one atom of helium per $[\text{SiO}_4]^{2-}$ tetrahedron and about half in the neon case are adsorbed at 6 GPa. Bulk and shear moduli as a function of fluid pressure are obtained from measurements of the longitudinal and transverse acoustic velocities. The behaviour anomaly of the bulk modulus of $v\text{-SiO}_2$ (minimum at 2 GPa) is suppressed by He and Ne adsorption, structural rearrangements associated with this anomaly being prevented by the occupation of interstitial sites by helium and neon atoms. In the presence of helium and neon, the $V(P)$ equation of state does not allow to recover bulk modulus because silica behaves like an open porous medium. Monte-Carlo simulation of adsorption isotherms combined with the generalized theory of poromechanics allows to describe volume deformations and adsorbed fluid amount in agreement with experimental results. In the neon case, adsorption-desorption kinetics is observed by Brillouin spectroscopy. Measurements of VV and VH Raman spectra of $v\text{-SiO}_2$ are made as function of fluid pressure. The reduction of Si-O-Si angles distribution is prevented by the insertion of helium.

key words : vitreous silica, rare gases, poromechanics, high pressure, high resolution Brillouin spectroscopy, Raman spectroscopy.
