

Table des Matières

Introduction Générale	1
Chapitre 1 Quartz et Silicate	
1.1 Introduction	4
1.2 Généralités sur les polymorphes SiO ₂	4
1.3 Polymorphes quartz- α	6
1.3.1 Introduction	6
1.3.2 Structure cristalline	6
1.3.3 Les transitions de phase	7
1.3.4 Distorsion structurale et stabilité thermique	9
1.4 Effet de la température & de la pression « ANHARMONICITE »	10
1.5 Généralités sur les verres	11
1.6 Généralités sur les verres de silicate de sodium	14
1.7 Généralités sur les silicates de sodium cristallin	16
1.8 Travaux antérieurs sur les silicates d'alcalins	19
Chapitre 2 Méthodes de Calculs Théoriques	
2.1 Introduction	21
2.2 Outils numériques	23
2.2.1 Equation de Schrödinger	24
2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	24
2.2.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	25
2.2.4 Théorèmes de Hohenberg et Khon	27
2.2.5 Les équations de Kohn-Sham	28
2.3 Pseudopotentiels	30
2.3.1 Méthode de Phillips et Kleinman	31
2.3.2 Les pseudopotentiels à norme conservée	32
2.4 La base d'ondes planes	35
2.5 Dynamique moléculaire ab initio	38
2.6 L'algorithme de Verlet	42
2.7 Verlet aux vitesses	43
2.8 Ensemble canonique NVT	44
2.9 La fonction de la distribution radiale	46
2.10 Déplacement quadratique moyen	48
2.11 Coefficient de diffusion	48
2.12 Analyse vibrationnelle	49
2.12.1 Spectre vibrationnel	49
2.12.2 Spectre infrarouge	50

Chapitre 3 Etude par Spectroscopie Raman in-situ du Quartz et du système binaire Na₂O-2SiO₂

3.1 Introduction	51
3.2 Spectroscopie de diffusion Raman	51
3.2.1 Principe de l'effet Raman	52
3.2.2 Dispositif expérimental	54
3.3 Etude du Quartz	55
3.3.1 Protocole expérimental	55
3.3.2 Analyse par spectroscopie Raman du quartz	56
3.4 Etude du Na ₂ Si ₂ O ₅	58
3.4.1 Protocole expérimental	58
3.4.2 Traitements et ajustements des spectres bruts	59
3.4.3 Attribution des modes de vibrations du spectre Raman	62
3.4.4 Résultats et discussion	63

Chapitre 4 Etude du quartz par dynamique moléculaire 'AIMD'

4.1 Introduction	72
4.2 Présentation de la structure du quartz α	72
4.3 Méthodes de calculs	73
4.4 Résultats de la dynamique moléculaire CP	74
4.4.1 Propriétés structurales 'Fonction de distribution radiale g (r)'	75
4.4.2 Propriétés dynamiques MSD et coefficient de diffusion	77
4.5 Résultats & discussion sur les propriétés structurales & vibrationnelles par dynamique moléculaire ab initio	79

Chapitre 5 Etude du système binaire Na₂O-2SiO₂ par dynamique moléculaire 'AIMD'

5.1 Introduction	86
5.2 Présentation de la structure	86
5.3 Paramètres de simulation de la dynamique moléculaire ab initio	87
5.4 Progression des énergies au cours de la dynamique moléculaire ab initio type Car-Parinello	87
5.5 Propriétés structurales	91
5.5.1 Fonction de distribution radiale RDF	91
5.5.2 Effet de la température sur la fonction de distribution radiale RDF	93
5.6 Variations des distances	96
5.7 Variation des angles de Valence	100
5.8 Propriétés dynamiques	102
5.9 Propriétés vibrationnelles des systèmes binaires Na ₂ O-2SiO ₂	106

Conclusion générale

Références

Introduction Générale

L'important rôle que joue le SiO_2 , et ses différentes formes tels que le Quartz et les silicates dans la composition de plusieurs matériaux, nous a conduits à chercher une description quantitativement exacte des propriétés qui pourrait conduire à de nombreuses applications technologiques et industrielles. Ces matériaux de structures cristallines dérivent généralement du verre et présentent une similitude de leurs structures dans l'ordre à courte distance qui regroupe à la fois l'échelle à courte distance et l'échelle à moyenne distance. Par contre, diffère complètement dans l'échelle à longue distance (structure d'ordre à longue distance). Cette notion d'échelle permet la description des paramètres correspondants en vue d'une détermination de différents types de propriétés. De ce fait, l'ordre local, dominée par les interactions quantiques qui dictent l'environnement chimique et la coordinence de chaque atome, définit par l'échelle à courte distance décrit les liaisons interatomiques et leurs longueurs ainsi que les angles intrapolyédraux (intra-tétraédriques). Les angles interpolyédraux (inter-tétraédriques) et les angles de torsion sont les paramètres qui décrivent le type connexion entre les unités structurales dans l'échelle à moyenne distance. Par conséquent, l'étude de l'organisation structurale sera basée sur le calcul de ces paramètres pour la compréhension du comportement de ces systèmes à hautes températures des structures cristallines qui représentent des modèles et outils utiles pour comprendre et manipuler l'ordre à des échelles intermédiaires.

D'autres part, les simulations numériques permettent d'étudier un système à un niveau microscopique, voire atomique. Parmi ces méthodes, on peut distinguer celles utilisant les lois de la mécanique classique et celles utilisant les approches quantiques. Ces dernières permettent d'acquérir des données proches de l'expérimentation directe, mais sont très couteuses en temps de calcul et limite le nombre de molécules (taille du système). De nos jours, le développement des algorithmes numériques et les moyens de calculs performants ouvrent la voie vers des travaux de recherches dans un vaste domaine d'applications.

Par ailleurs, l'apport des techniques expérimentales est essentiel pour valider les données et les résultats théoriques. Dans le cadre d'un projet de coopération PICS entre notre laboratoire 'LCPM' et en collaboration avec le laboratoire 'CEMHTI' d'Orléans, il nous a été offert une opportunité de réaliser une partie expérimentale par la méthode de spectroscopie Raman in-situ à hautes températures.

L'objectif de ce travail de recherche consiste à étudier le comportement à hautes températures de deux types de matériaux à savoir le polymorphe SiO_2 'quartz α ' et le système binaire de silicates de sodium $(\text{Na}_2\text{O})\cdot 2(\text{SiO}_2)$. A cet effet, ce manuscrit se concentre sur deux approches, la première est l'étude expérimentale à l'échelle microscopique en utilisant la spectroscopie Vibratoire Raman et la deuxième repose sur l'étude théorique par simulation de dynamique moléculaire ab initio type Car-parinello. Dans ce contexte, il importe donc de tester les méthodes DFT sur des solides covalents, afin de savoir quelle(s) méthode(s) utiliser dans des conditions appropriées et éventuellement généraliser pour d'autres systèmes similaires ayant lieu dans des conditions identiques, sachant que la richesse du polymorphisme SiO_2 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en fait un candidat.

De l'évolution de ces matériaux en fonction du principal facteur 'température', en découle plusieurs propriétés : structurales, thermodynamiques, vibrationnelles, dynamiques et de transport qui seront déterminées à partir de la dynamique moléculaire ab initio 'CP' et ensuite comparées aux spectres vibrationnels expérimentaux Raman et Infrarouge.

Cette thèse sera structurée de la manière suivante :

- Le premier chapitre est un descriptif général des matériaux étudiés et aborde à travers une recherche bibliographique des sujets tant expérimentaux que théoriques entrepris sur ces matériaux ;
- Le second chapitre aborde les différentes méthodes de calculs théoriques de base nécessaires utilisées pour entreprendre une simulation de dynamique moléculaire ;
- Le troisième chapitre présente d'abord la partie descriptive de la technique expérimentale utilisée, à savoir la spectroscopie par diffusion Raman, qui a été réalisée au niveau du laboratoire CEMHTI à Orléans. L'analyse des résultats des matériaux étudiés (quartz et disilicate de sodium) est ensuite présentée dans la deuxième partie de ce chapitre ;
- Le chapitre quatre est consacré à l'étude par dynamique moléculaire ab initio type Car-Parinello du quartz- α puis à une étude comparative des résultats obtenus entre les deux approches théorique et expérimentale présentée sous forme d'article publié dans la littérature scientifique ;
- Le chapitre cinq concerne l'étude du système binaire de disilicate de sodium par la même méthode de dynamique moléculaire adopté pour le cas du quartz, au vue de la confrontation avec les résultats expérimentaux de spectroscopie Raman ;

- Enfin, un récapitulatif de l'ensemble des résultats recueillis par la simulation de dynamique moléculaire AIMD type CP ainsi qu'à travers le coté expérimental de la diffusion Raman, est présenté sous forme d'une conclusion générale.

Les deux derniers chapitres portent sur l'exposition des résultats, leur discussion et leur apport à la compréhension du désordre dynamique en fonction de la variation croissante de la température par les deux approches spectroscopie vibrationnelle et dynamique moléculaire ab initio 'CP'. La démarche mise en place démontre l'importance de l'approche d'investigation couplée (spectre expérimental et spectre théorique) et l'extrapolation aux températures non élucidées expérimentalement.

Chapitre 1

Quartz et silicate de sodium

1. 1 INTRODUCTION

Ce premier chapitre présente des généralités sur les structures cristallines étudiées dans ce manuscrit à savoir les systèmes de type SiO_2 et $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ d'un grand intérêt fondamental dans différents domaines de recherche scientifiques en physique, en chimie, en géologie (environ 90% des minéraux sont à base de silicium) et bien d'autres, en raison de leurs nombreuses applications industrielles et technologiques.

La première partie présente une revue générale sur les principaux polymorphes du SiO_2 où le quartz- α sera défini un peu plus en détails par rapport aux autres, en s'étalant sur quelques points nécessaires à la compréhension de son comportement à hautes températures, telle que la transition de la phase α vers la phase β .

Une comparaison du quartz- α avec la famille des isotopes sera également présentée pour mettre en évidence l'intérêt du choix de ce matériau pour l'étude par simulation dynamique moléculaire *ab initio*, par spectroscopie Raman et de l'importance qu'offre ce matériau dans un grand champ d'applications dans divers domaines technologiques.

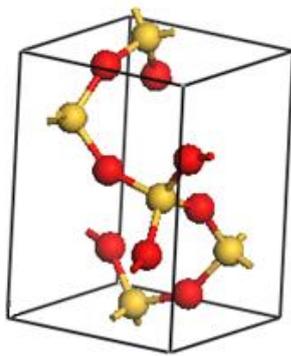
La deuxième partie est consacrée aux systèmes binaires, d'une importance économique considérable, lesquels représentent les matières premières des industries du bâtiment, de la verrerie, de la céramique et constituants des laitiers métallurgiques. A partir d'une description de la structure du verre, on passera aux verres silicatés puis aux structures cristallines des polymorphes de silicates de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

En parallèle, on présentera quelques travaux antérieurs réalisés sur les mêmes matériaux avec différents méthodes théoriques et/ou expérimentales afin d'enrichir nos connaissances sur leurs comportements et les propriétés qui en découlent.

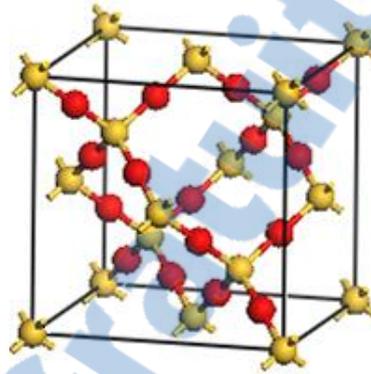
2. GENERALITES SUR LES POLYMORPHES SiO_2

Le dioxyde de silicium SiO_2 est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre, appelé silice lorsqu'il est considéré comme un verre, il se trouve, en majorité, à l'état naturel sous des formes cristallines très variées telles que le quartz par exemple qui est présent dans le sable, le

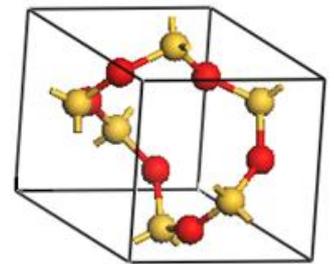
gré, le granit, les roches magmatiques, etc. cet oxyde de silicium est composé d'unités structurales des tétraèdres SiO_4 ou des octaèdres SiO_6 , reliées entre elles par des oxygènes pontants, et peuvent générer ainsi un grand nombre de structures en fonction de leurs arrangements. Généralement, le quartz, la cristobalite et la stishovite sont l'ensemble représentatif de ses polymorphes SiO_2 et en intermédiaire on peut citer la coésite et la tridymite. On présentera brièvement ces structures cristallines à l'exception du quartz qui fera l'objet d'une étude expérimentale et de simulation dans ce manuscrit.



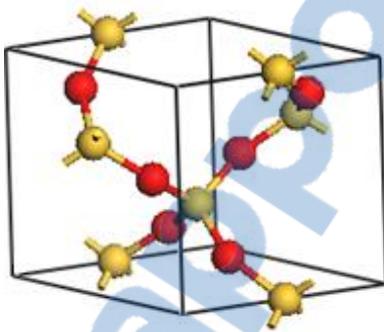
Cristobalite low



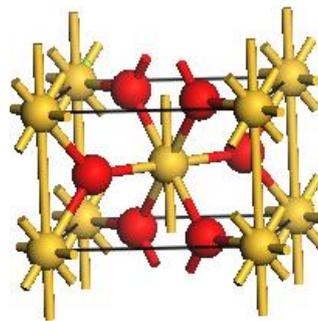
Cristobalite high



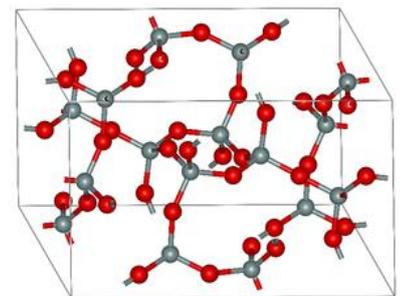
Quartz alpha



Quartz beta



Stishovite



Coésite

Figure 1. 1 : Mailles unitaires de quelques polymorphes de SiO_2 .

La cristobalite est une phase haute température de SiO_2 , de groupe d'espace $P 4_12_12$ et dont la cellule unitaire comporte 12 atomes [1]. Alors que la coésite et la stishovite sont toutes les deux des phases hautes pressions.

La stishovite est stable au-delà de 80 Kbar et le premier minéral à coordinance octaédrique du silicium connu et de ce fait diffère des autres polymorphes. Sa structure orthorhombique est celle du rutile, de groupe d'espace $P4_2/mnm$, avec six atomes dans la maille unitaire.

La phase dense de la coésite a une maille unitaire contenant 48 atomes du groupe d'espace $C12/c1$.

La phase tridymite comporte beaucoup de polymorphes de basse pression [2], la tridymite- β (tridymite-HP) appartient au système hexagonal : $P63/mmc$.

1. 3. POLYMORPHE QUARTZ- α

1. 3. 1 Introduction

Le quartz est un matériau de premier choix pour diverses applications et présente un grand intérêt pour l'industrie dû à son faible coût. Pour son caractère piézoélectrique, il est utilisé dans la vie courante, en télécommunication, dans l'horlogerie de précision, les ordinateurs, les smartphones et presque tous les appareils technologiques. En électronique, ces propriétés piézoélectriques remarquables permettent d'obtenir des fréquences d'oscillation très précises et très stables et utilisé dans la réalisation d'oscillateurs, de capteurs ou encore de filtres de fréquence. Il est également utilisé en optique pour sa bonne transmission de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge et ses propriétés biréfringentes pour la confection de lames d'ondes.

Cependant, ces applications nécessitent des cristaux de bonne qualité et non maclés difficilement trouvables en quantité à l'état naturel, aboutissant à l'industrialisation des premiers cristaux de synthèses en 1946 aux Etats-Unis. Depuis et jusqu'à nos jours l'augmentation de la production industrielle de quartz de synthèse, de haute qualité par plusieurs techniques, telle que la cristallogenèse, a connu un développement conséquent aux USA, en Asie, en Russie et en Europe, pour pallier le manque de quartz naturel de qualité suffisante pour diverses applications.

1. 3. 2 Structure cristalline

Le quartz α est la phase allotropique de SiO_2 stable (de plus basse énergie) dans des conditions normales de température et de pression, très abondant dans la croûte terrestre (20 à 40% des roches granitiques et de 12% de toute la lithosphère). Il appartient à la classe 32 et au groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$ (pour son énantiomorphe) du système trigonal.

L'énantiomorphe définit par le sens d'enroulement des tétraèdres autour de l'axe ternaire, est appelé gauche pour le $P3_121$ et pour le $P3_221$ droit pour tous les matériaux type $Y^{IV}O_2$ ($Y = Si$ ou Ge). La structure du quartz- α est alors décrite comme un enroulement d'enchaînement hélicoïdal de tétraèdres SiO_4 autour d'un axe d'ordre 3 confondu avec l'axe c . Ces tétraèdres sont liés entre eux par les sommets où l'atome commun entre chaque deux tétraèdres est l'atome d'oxygène de rayon ionique $0,66 \text{ \AA}$ et leur centre est occupé par l'atome de Silicium de rayon ionique $0,39 \text{ \AA}$. Tous les oxygènes étant de coordination, il n'y a aucune valence libre.

La maille élémentaire du quartz- α comporte trois entités chimiques SiO_2 contenant 9 atomes figure (1.2).

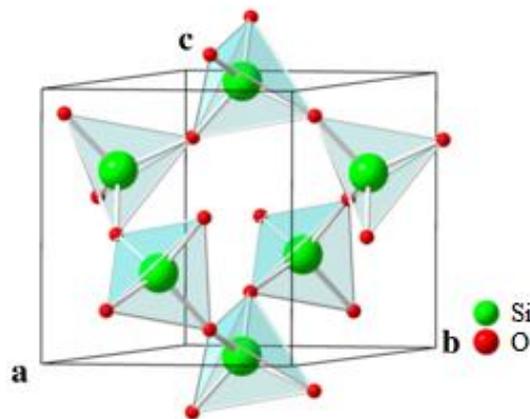


Figure 1. 2 : Structure cristalline du quartz- α SiO_2 .

Le tableau suivant présente les paramètres relatifs à la structure du quartz- α d'après les références [3, 4], les angles θ et δ sont définies sur la figure (1. 4).

Tableau 1. 1 : Paramètres de la structure du quartz- α .

	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	θ (°)	δ (°)
SiO₂	4.913	5.405	113.2	143.6	16.2

1. 3. 3 Les transitions de phase

Les trois principales formes de la silice présentent chacune une forme à basse température α et une forme à haute température β avec deux types de transformations, paramorphiques ou displacives, n'entraînant aucune rupture de liaisons chimiques comme les transformations

α en β ou à l'inverse reconstructives, avec rupture des liaisons et réarrangement atomique comme la transformation du quartz en tridymite. La transition quartz- β - tridymite-HP (tridymite β) se déroule à $\sim 867^\circ$ C avec une conversion solide–solide (quartz β – tridymite β) très facile. La tridymite est métastable à P et T atmosphérique mais la transformation en quartz est très longue car elle implique la rupture de liaisons et le réarrangement des atomes (transformation reconstructive)] [5].

Le diagramme de phases de SiO₂ simplifié [6] contient diverses structures cristallines illustrées dans la figure (1.3).

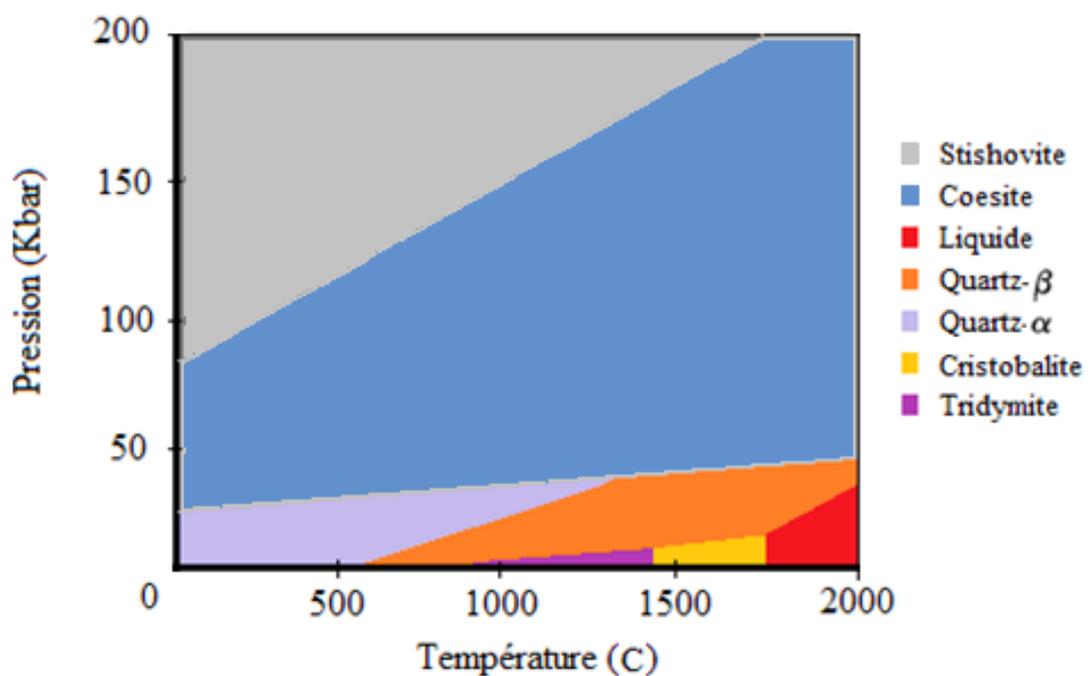


Figure 1. 3 : Diagramme d'équilibre (P, T) des polymorphes SiO₂ [6].

Les transitions de phases à pression ambiante du quartz- α s'effectuent à des températures différentes comme indiquée dans le tableau (1. 2).

Tableau 1. 2 : Les transitions de phases du quartz- α [7].

Composé	Transitions de phase (K)				
SiO ₂	Q α \rightarrow 846	Q β \rightarrow 870	T β_2 \rightarrow 1673	C β \rightarrow 1983	Liquide
	T α \rightarrow 390	T β_1 \rightarrow 436	T β_2	C α \rightarrow 493-543	C β

Q : Quartz, T : Tridymite, C : Cristobalite.

La transformation displacive du quartz- α (low-quartz) en quartz- β (high-quartz) se produit à la température 573 °C à pression atmosphérique. Cette conversion solide–solide du quartz est réversible et rapide.

Le comportement du quartz au voisinage de la transition α - β (573 °C) a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. Des prédictions théoriques de physiciens russes au début des années 1980, ont établi la présence d'une phase incommensurable (inc) dans un domaine de température de 1,5 °C entre les phases classiques α et β . Cependant ce modèle théorique a été remis en cause par Aslanyan et al., reliant l'origine expérimental de la transition α - β à l'opalescence du quartz, c'est-à-dire , une intense diffusion de la lumière qui apparaît à la transition.

A haute pression (au-delà de 20 à 30 Kbar) la phase quartz- α se transforme en une phase de type rutile 'Stishovite'.

1. 3. 4 Distorsion structurale et stabilité thermique

Depuis plus de 25 ans, les auteurs [8] se basent sur la distorsion structurale du réseau cristallin pour expliquer les propriétés (performances) piézoélectriques et la stabilité thermique du quartz- α et des matériaux de la même famille 'homéotypes' de type $Y^{IV}O_2$ et de types $M^{III}X^VO_4$ ($M = B, Al, Ga, Fe$; $X = P, As$). Cette distorsion provient de la taille des ions au centre des tétraèdres qui, lorsqu'elle augmente, a pour effet d'augmenter la distorsion du réseau. La description de cette distorsion est traduite par la variation de deux types d'angles cristallographiques au sein du réseau :

- Angle de rotation (ou d'inclinaison) δ des tétraèdres autour de leur axe binaire (d'ordre 2) vis-à-vis de la structure idéale du quartz- β , figure (1. 4) défini par l'angle que forme un tétraèdre par rapport à la position qu'il aurait dans la structure du quartz- β , structure non distordue ($\delta = 0$) ;
- Angle de pont inter-tétraédrique θ 'Si-O-Si' entre à des tétraèdres successifs.



Figure 1. 4 : (a) Angle δ de rotation des tétraèdres, (b) Angle θ de pont inter-tétraèdres.

Cette distorsion structurale est définie par rapport à la structure idéale du quartz- β ($\theta=154^\circ$ et $\delta=0^\circ$) [8, 9], c'est-à-dire, une distorsion nulle.

Ce mécanisme expliqué par une distorsion structurale, implique une rotation des tétraèdres qui devient plus difficile lorsque la structure est très distordue. Ceci permet de visualiser la transition de phase de type displacive α - β en suivant l'évolution de l'angle d'inclinaison inter-tétraédrique δ en fonction de la température, figure (1. 5).

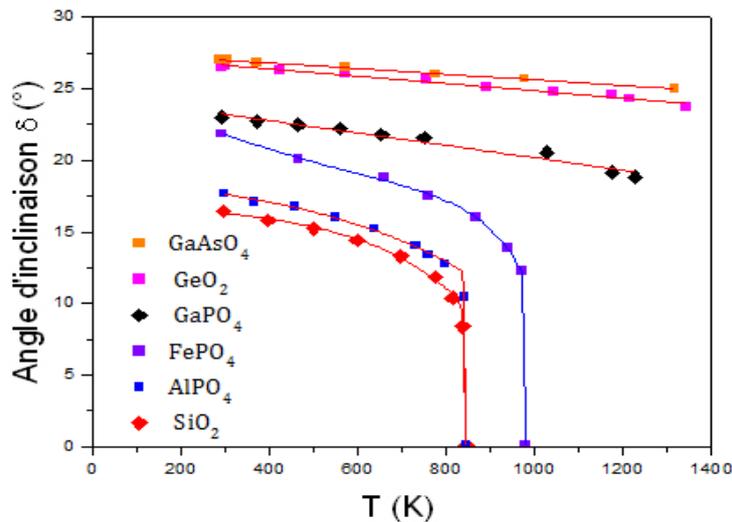


Figure 1. 5 : Evolution de l'angle de rotation en fonction de la température [10].

On remarque une diminution progressive en fonction de la température de l'angle d'inclinaison du SiO₂ composé moins distordu puis une chute brutale à l'approche de T_c (température de Curie) pour s'annuler à la phase quart- β . Par contre, pour le cas du GeO₂ composé plus distordu, l'angle δ diminue légèrement jusqu'à sa fusion. La transition α - β n'est donc plus observée (énergétiquement impossible), ce qui se traduit par un faible changement au niveau structural (positions atomiques, distances inter atomique). Les valeurs limites de transition dans ce type de matériaux sont: $\delta \geq 22^\circ$ et $\theta \leq 137^\circ$ à pression et température ambiante.

1. 4 EFFET DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION 'ANHARMONICITE'

L'effet de l'anharmonicité, étroitement lié à l'effet de la température et la pression, pour être responsable sur les propriétés telles que la dilatation, les variations du nombre d'onde et de la demi-largeur des bandes Raman et peut être également impliqué fortement dans la transition de phase [11].

Dans des conditions de haute pression et haute température ces minéraux ne se comportent

pas comme des solides harmoniques : Les spectres Raman enregistrés sous pression montrent que la fréquence de certaines bandes varie de façon sensible avec P, ce qui permet de calculer l'effet de l'anharmonicité [12].

Les cristaux à hautes températures sont également bien connus pour donner lieu à un élargissement des bandes de vibration. Il est important de se rendre compte que les largeurs de raies infrarouges trouvées dans la silice vitreuse, par exemple, sont du même ordre de grandeur que celles du quartz cristallin chauffé à 1000 K [13].

1. 5 GENERALITES SUR LE VERRE

« Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux » d'après Zarzycki [14]. A haute température, il se trouve dans l'état liquide et une fois refroidi à une température inférieure à la température de fusion T_f , il peut subir soit une cristallisation ou une vitrification, figure (1. 6). L'obtention d'un cristal due à une faible vitesse de refroidissement est caractérisée par une discontinuité à la température de fusion T_f des variables thermodynamiques du système, telles que l'enthalpie H et le volume spécifique (diminution brutale du volume indiqué dans la figure (1. 6)). A la température de fusion T_f , l'enthalpie de l'état liquide est plus grande que celle du cristal qui est thermodynamiquement plus stable.

L'état vitreux est marqué par un changement progressif de la pente dans la région de transition vitreuse en passant par l'état de liquide surfondu avec une diminution du volume avec la température jusqu'à la formation d'un verre amorphe d'une structure désordonnée avec un volume supérieur à celui du composé cristallisé [15]. La cristallisation s'accompagne d'un changement structural important caractérisé par un arrangement périodique suivant un ordre à longue distance. Le même type de variation pour l'enthalpie H en fonction de la température est constaté pour ces deux processus.

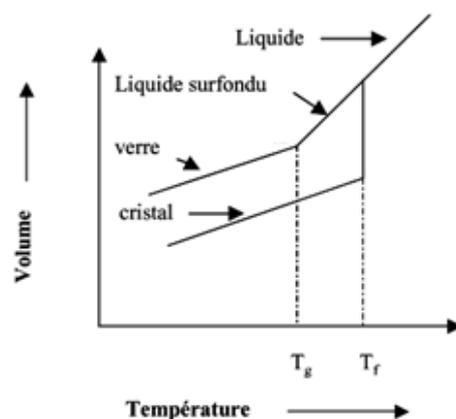


Figure 1. 6 : Comparaison de la variation du volume spécifique du verre et du cristal en fonction de la température [15].

On s'intéressera dans cette étude, plus particulièrement, aux verres d'oxydes qui sont plus répandus et présentant beaucoup d'applications courantes : vitrages, flacons..., etc. Les verres d'oxydes constituant ce type de verres ont été classés en trois catégories [16] et dont les composés sont regroupés dans le tableau (1. 3).

- **Les oxydes formateurs** : Les cations formateurs de réseau sont les éléments métalliques (Si, Ge, B ...) de valence assez élevée (3.4 et dès fois 5) formant des liaisons mi- covalentes, mi- ioniques avec les atomes d'oxygène ;
- **Les oxydes modificateurs** : Les cations modificateurs sont essentiellement les alcalins et les alcalino-terreux, ils dépolymérisent le réseau en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres formés par les oxydes formateurs du réseau ;
- **Les oxydes intermédiaires** : Dans ce cas, les cations intermédiaires peuvent avoir un rôle formateur ou modificateur de réseau.

Tableau 1. 3 : Classifications des oxydes selon [16].

Oxydes formateurs	Oxydes intermédiaires	Oxydes modificateurs
SiO ₂		Li ₂ O
B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
P ₂ O ₅	PbO	K ₂ O
GeO ₂	ZnO	Rb ₂ O
As ₂ O ₅	CdO	Cs ₂ O
As ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
V ₂ O ₅		La ₂ O ₃

Dans le composé SiO₂, une même unité de base est observée quelle que soit sa forme, Figure (1. 7) :

- Cristalline représentée par enchainement ordonné et périodique de ces unités formant un réseau à trois dimensions telle que les polymorphes SiO₂ : quartz, tridymite, cristobalite, coésite, stishovite ;
- Vitreuse ou amorphe appelée silice présentant une structure désordonnée avec une distribution des angles Si-O-Si et des longueurs de liaisons Si-O beaucoup plus large que dans leurs analogues cristallins.

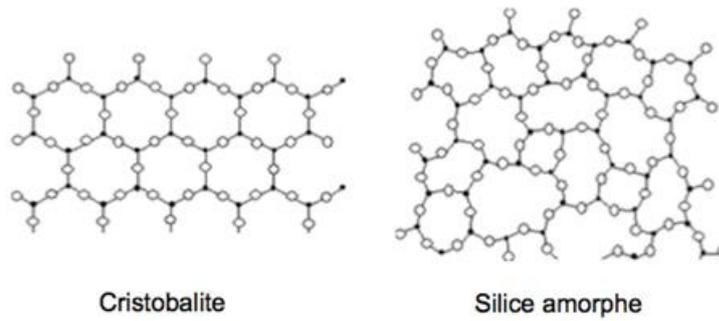


Figure 1. 7 : Exemple de structure ordonnée et désordonnée.

1. 5. 1 Travaux antérieurs sur le verre SiO₂

Les études du verre à courte distance ont été réalisées par plusieurs techniques et méthodes pour déduire les informations structurales à savoir la nature et la longueur de la liaison interatomique et les angles intrapolyédriques. Dans cette échelle locale, le verre peut être similaire à des phases cristallisées correspondantes, par exemple la silice, qui est décrite par une unité structurale tétraédrique. Les premières données sur la structure à courte distance du verre SiO₂ ont été mesurées par diffraction des rayons X [17] et vérifiées par plusieurs techniques telles que :

- Diffraction des rayons X et des neutrons [18-20].
- Spectroscopie Infrarouge [13, 21-23].
- Spectroscopie Raman [24-26].
- RMN [27, 28].
- Simulation [29, 30].

Le tableau (1. 4) représente les distances interatomiques Si-O, Si-Si et O-O qui sont très proches de celles de la silice cristalline obtenues par différentes mesures [31-33].

Tableau 1. 4 : Paramètres décrivant l'échelle à courte distance pour la silice.

Liaison	Distance (Å)	Coordinnence	Technique	Référence
Si-O	1.608 ± 0.004	3.85 ± 0.16	Neutrons	[33][Wright 1994]
Si-Si	3.077 ± 0.111	4		
O-O	2.626 ± 0.006	5.94 ± 0.23		
Si-O	1.626 ± 0.004	3.77 ± 0.12	Neutrons	[31][Hulme 1991]
Si-Si	3.077 ± 0.111	4		
O-O	2.657 ± 0.012	6.15 ± 0.38		

1. 6 GENERALITES SUR LES VERRES DE SILICATE DE SODIUM

La différence d'un verre et d'un verre de silicates réside dans la composition chimique de ses composés, alors que le verre est constitué de la silice SiO_2 pure (quartz), les silicates contiennent de plus d'autres atomes. Ces derniers sont constitués par la même unité de base que la silice (SiO_4)⁴⁻. Ce groupement prend la forme d'une pyramide dont les sommets étant formés par les atomes d'oxygènes en raison de leurs rayons ioniques. La pyramide, ou tétraèdre, de SiO_4 va s'associer de différentes manières en formant des structures différentes.

Ces types de verres sont classés dans la famille des verres des silicates d'alcalins $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{M}_2\text{O})_x$ où M (Li, Na, K, Rb, Cs et Fr) en formant un oxyde type cation-oxygène. Les liaisons oxygène-silicium sont fortes de type iono-covalente, par contre, la liaison entre oxygène-sodium (modificateur de réseau) est une liaison faible à caractère ionique. Dans la figure (1. 8), la structure reliant les différents tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (principal formateur de réseau) est initialement polymérisée. Ce tétraèdre représente également l'unité de base de tous les silicates. La jonction entre deux tétraèdres voisins Si-O-Si assurée par un atome d'oxygène pontant BO (Bridging Oxygen) est alors rompue par l'ajout de Na_2O provoquant la dépolymérisation du réseau avec la formation de deux oxygènes non pontant NBO (No-Bridging Oxygen), figure (1. 8).

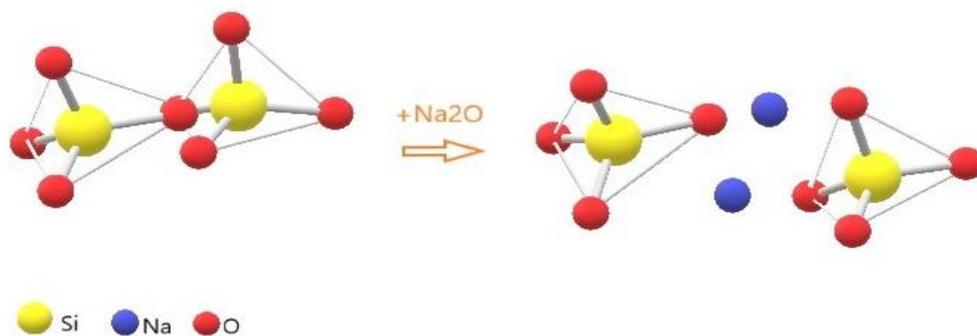


Figure 1. 8 : Effet de l'ajout du l'élément modificateur du réseau [34].

Le degré global de polymérisation ou d'inter-connectivités des sites tétraédriques est décrit par le nombre d'oxygène non pontant par un tétraèdre (NBO/T, [35]). D'une manière général, une terminologie est définit par les entités structurales nommées Q_n , soit en fonction du nombre d'oxygène pontant, soit du nombre d'oxygène non pontant.

Par rapport au premier cas des 'oxygènes pontants (BO)', on obtient les cinq unités tétraédriques suivantes :

- $Q_0 : ([SiO_4]^{4-})$
- $Q_1 : ([Si_2O_7]^{6-})$
- $Q_2 : ([SiO_3]^{2-})$
- $Q_3 : ([Si_2O_5]^{2-})$
- $Q_4 : (SiO_2)$

La terminologie sera donc inversée si on définit les entités structurales par rapport aux oxygènes non pontants NBO, on utilisera la première notation dans ce manuscrit, figure (1. 9). La distribution de ces sites évolue avec la concentration en ions modificateurs.

En raison de la relation entre les liaisons à l'échelle microscopique et ses propriétés physiques et chimiques à l'échelle macroscopique du verre silicaté, l'étude de sa microstructure à température ambiante et à haute température révèle un important intérêt.

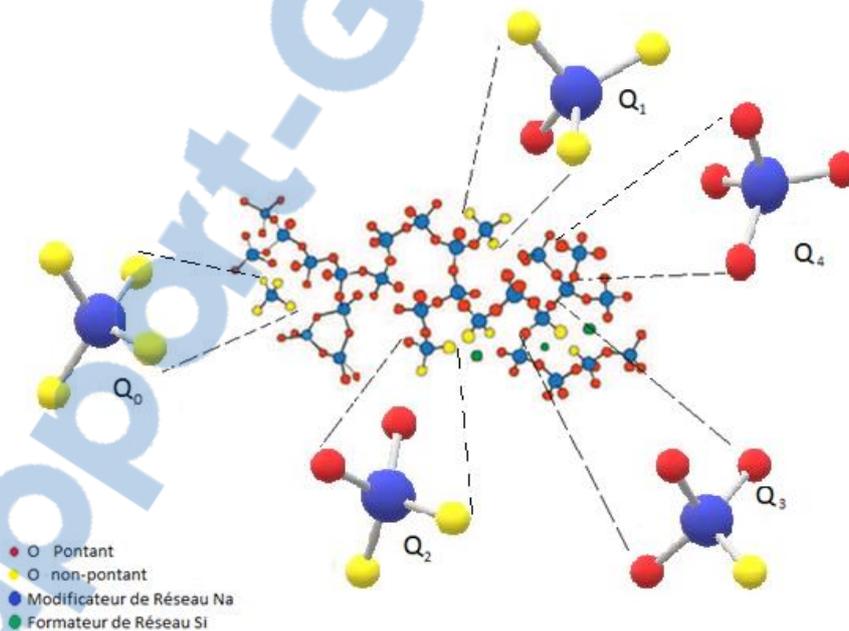


Figure 1. 9 : Les cinq types d'arrangements tétraédriques (Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4) d'un verre de silicate.

1. 6. 1 Elaboration d'un verre silicaté

Le verre est un liquide refroidi et non cristallisé formé par le chauffage d'un mélange dit vitrifiable qui est constitué d'un ensemble de matière premières solides. Dans ce paragraphe, nous présentons une méthode classique et standard utilisée généralement pour la fabrication des verres de silicates.

Le principal constituant d'un verre à usages courants (fenêtres, ...) est le quartz formant ainsi la matrice du verre final qui sera transformé en phase amorphe.

L'ajout d'un fondant comme le carbonate de sodium Na_2CO_3 a pour rôle d'abaisser la température de fusion du quartz (1723°C). Un autre composant 'carbonate de calcium' est ajouté à ces deux matières premières afin de fixer le sodium au réseau silicaté et de rendre ainsi le verre non soluble dans l'eau. En fonction des applications appropriées du verre, d'autres constituants comme l'oxyde de magnésium MgO , du potassium K_2O , l'oxyde de fer Fe_2O_3 , de l'alumine Al_2O_3 peuvent être également introduits dans le mélange vitrifiable pour modifier les différentes propriétés du verre :

- Mécanique : résistance aux chocs et à la chaleur.
- Optique : couleur et transparence.
- Chimique : stabilité du réseau aux radiations pour les verres utilisés comme matériau de stockage des déchets nucléaires par exemple.

1. 7 GENERALITES SUR LES SILICATES DE SODIUM CRISTALLIN

Dans le domaine de la recherche fondamentale, le système binaire d'oxyde de sodium-dioxyde de silicium ' $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ' contient simultanément un formateur de réseau classique (SiO_2) et un modificateur de réseau (Na_2O). Par conséquent, il a été fréquemment utilisé comme un système de modèle simple pour comprendre les processus beaucoup plus complexes des silicates fondus et des verres [36-38].

Dans ce contexte, il est important de noter que les structures cristallines de plusieurs silicates de sodium n'ont été déterminées que récemment, bien que dans certains cas, leurs existences soient connues depuis plus de quatre-vingts ans [39]. Depuis les premières recherches sur le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ de nombreuses études ont été axées sur l'élucidation des relations de phase entre les composés cristallins [40-42].

Le diagramme de phase $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ représente l'état à l'équilibre thermodynamique du système et illustre l'influence de Na sur les relations de phase, figure (1. 10).

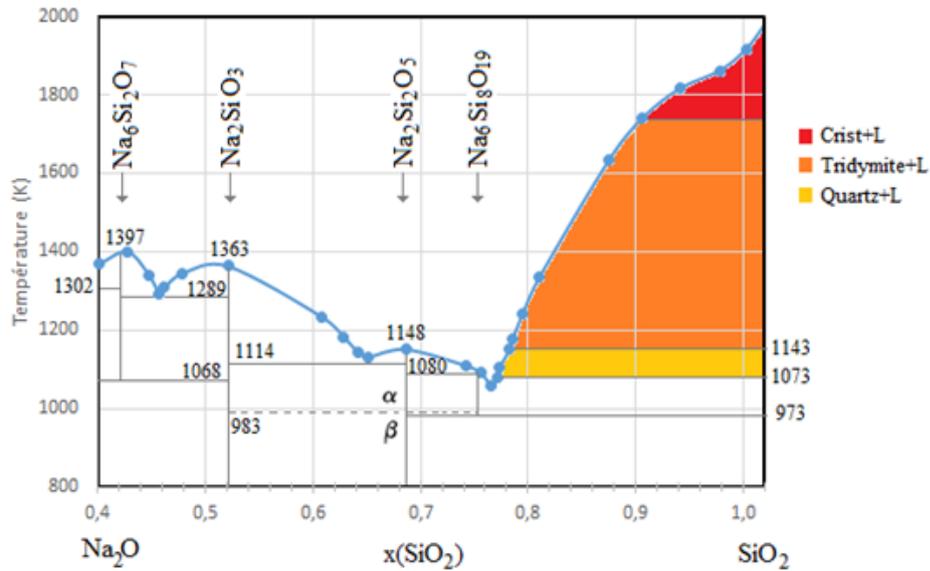


Figure 1. 10 : Diagramme de phase du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [40-42].

Contrairement à leur chimie relativement simple comme oxydes du groupe principal des éléments, des problèmes cristallographiques difficiles ont été observés, y compris le polymorphisme, la pseudo-symétrie, des transitions de phase dépendant de la température et/ou de la pression, ... etc. Par exemple, le disilicate de sodium peut cristalliser en au moins sept différentes formes, contenant le plus grand nombre de polymorphes qui ont été signalés pour un matériau inorganique.

A cet effet, les disilicates de sodium ont été largement étudiés en raison de leur polymorphisme complexe. A la pression ambiante, jusqu'à quatre formes de modifications apparaissent comme fonction de la température et / ou dans des conditions de synthèse (phases α , β , γ , δ) possédant plusieurs orientations de mailles cristalline [43-46]. Cependant, le $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ a également été trouvé dans la nature (péninsule de Kola en Russie et Mont Saint-Hilaire au Canada).

À partir des expériences de cristallisation de verres synthétiques de silicate de sodium, il a été établi que seuls les polymorphes α et β ont une plage de stabilité thermodynamique réelle [47]. Une transformation de la β à la phase α est observable à environ 983 K. Puisque la transformation $\beta \leftrightarrow \alpha$ est plutôt lente, il est possible de préserver la forme α dans les conditions ambiantes. La phase $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est une structure stable entre 873 – 937 K pour une pression à 1bar. Après chauffage, $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ subit deux transitions réversibles à 951 K et 980 K [47].

Les monocristaux métastables de γ - et δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ peuvent être obtenus par dévitrification à des températures plus basses (773-873 K). De plus de ses phases à haute température, trois formes de structures à haute pression résistant à la chaleur, ont été reporté dans les conditions de synthèse [39, 48] suivante:

- C- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: 1023 K / 0,1 GPa
- κ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: 973K / 0,3 GPa
- ε - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: 1373 K / 7 GPa

L'ensemble de paramètres de maille des différents polymorphes du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à haute températures et hautes pressions est résumé dans le tableau (1. 5) et présentés dans la figure (1. 11).

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c(Å)	β [°]
α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [46]	<i>Pnca</i>	15.422	6.409	4.896	
β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [45]	<i>P112₁/b</i>	12.329	4.848	8.133	104.2
γ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (RT) [44]	<i>C12/c1</i>	33.326	14.146	26.206	108.6
γ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (HT) [44]	<i>I4₁/a</i>	11.869	11.869	7.176	
δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [43]	<i>P12₁/n1</i>	8.393	12.038	4.843	90.37
ε - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [48]	<i>P2₁ca</i>	8.356	5.58	9.441	
κ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [39]	<i>Pna2₁</i>	8.128	11.977	4.832	
C- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [39]	<i>P12₁/a1</i>	8.141	23.979	4.852	90.15

Tableau 1. 5 : Paramètres de mailles des polymorphes extraits des références.

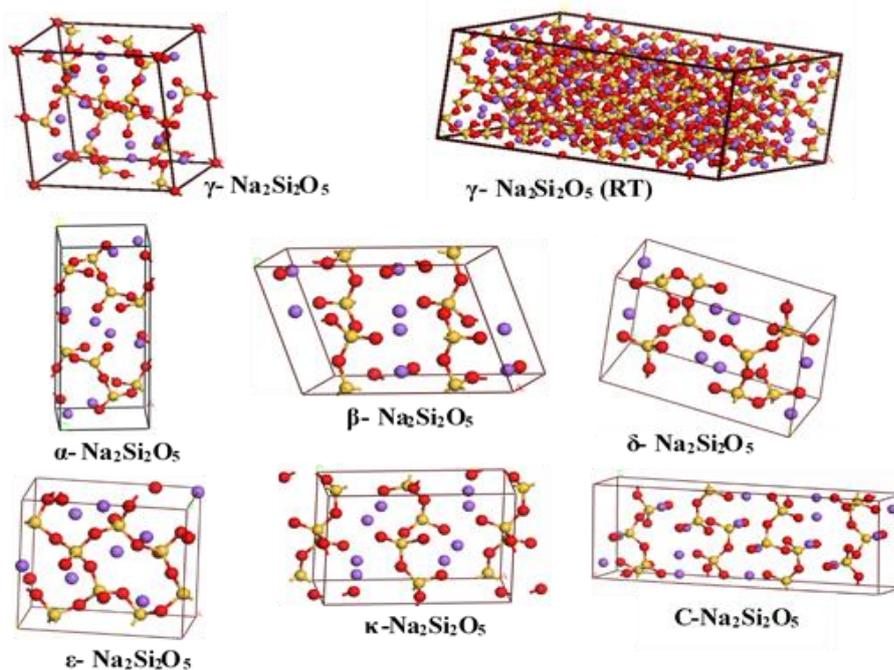


Figure 1. 11 : Mailles élémentaires des polymorphes du système binaire $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$.

1. 8 TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES SILICATES D'ALCALINS

La détermination des structures de verres silicatés d'alcalins (sodium Na, potassium K, cesium Cs, rubidium Rb) ont fait l'objet de nombreux travaux [24, 25, 49-51] par des techniques expérimentales et/ou par des méthodes de simulation.

Le paramètre nécessaire à la description de l'ordre à courte distance des verres silicatés est le nombre de plus proches voisins, autour de l'atome d'oxygène.

L'étude par corrélation de plusieurs techniques spectroscopiques, de diffraction et des simulations numériques de cet ordre structurale a été réalisée par [52] à différentes concentrations de Na₂O (5, 15 et 30%).

Les distances Si-O, Si-Si, O-O ou bien Na-O dans un échantillon à 20% de Na₂O ont été obtenus à partir des calculs de simulations par dynamique moléculaire et expériences de diffraction des neutrons [53, 54].

La simulation numérique de dynamique moléculaire [53] a montré que le pic de diffraction Si-O s'élargit lorsque la concentration en oxyde modificateur Na₂O augmente et se divise en deux pics distincts à 30 % molaire de Na₂O :

- Le premier pic est égal ou légèrement inférieur à 1,6 Å
- Le deuxième pic avoisine 1,65 Å.

Cet élargissement dû à la différence des distances qui peut être expliqué par un recouvrement des Si-NBO et Si-BO, est en accord avec les résultats obtenus par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [55].

La structure des verres de silicates d'alcalins a été examinée par spectroscopie vibrationnelle Raman [24, 51, 56] et Infrarouge [21, 57].

McMillan et B.O. Mysen [26, 58] ont attribué les principaux pics dans les spectres Raman de ces verres aux vibrations d'étirement antisymétrique de la liaison Si-NBO/BO dans les espèces structurales Q_n n= 4, 3, 2 où n représente le nombre d'oxygènes pontants, ainsi qu'aux vibrations de déformation de l'angle de liaison Si-O-Si.

Malfait [59] a réalisé des études quantitatives par spectroscopie Raman et RMN sur une série de verres des systèmes M₂O-SiO₂ avec M= Na, K, Rb, et Cs, par une méthode de déconvolution (distribution des entités Q_n en fonction de la concentration en oxyde alcalin) des spectres Raman basée sur des calculs statistiques, figure (1. 12).

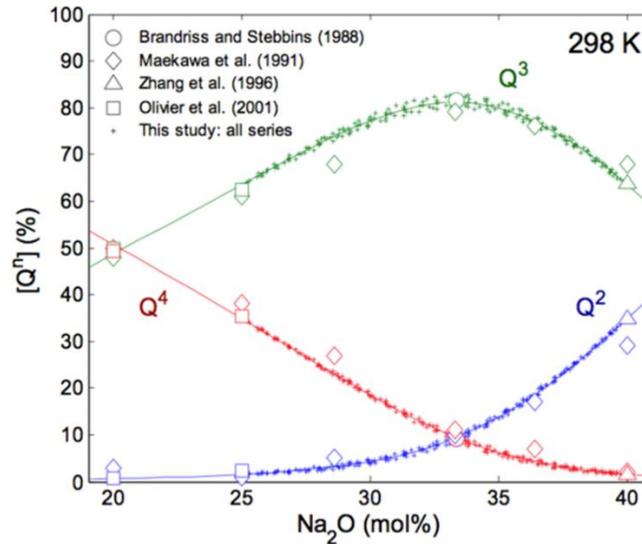


Figure 1. 12 : Quantification des entités Q_n dans le système du verre Na_2O-SiO_2 à la température ambiante [59].

La variation des espèces Q_n varie en fonction de l'état du matériau, il est généralement admis dans le cas d'un silicate fondu, que l'abondance relative de ces entités est essentiellement fonction de la température mais aussi de la nature des cations formateurs et modificateurs de réseau [25, 60-62] et de la pression [55, 63].

Des silicates de sodium verres et cristallins tel que les composés $Na_2Si_2O_5$ ont été étudiés pour leurs capacités élevées d'échange ionique et des propriétés de diffusion bidimensionnelles et de conductivité du sodium [64].

La structure du verre $Na_2Si_2O_5$ simulé par Smith [29] a montré une bonne cohérence avec les données expérimentales obtenues par diffraction des neutrons, en particulier les propriétés de transport des ions de sodium dans l'intervalle de température de 1000-2000 K. Aucune étude n'a été réalisée sur cette amorphe à des températures inférieure à 1000K jusqu'à 2015, où une simulation par dynamique moléculaire ab initio a été entreprise pour élucider le mécanisme de conduction ionique, dans la gamme de température de 573-973K (température de fonctionnement des piles à combustibles (SOFC : solid oxide fuel cell) [65].

Cette étude a été poursuivie en 2016 par [66] par la méthode RMN (Multinuclear Solid-State), ouvrant une nouvelle brèche de la recherche pour la découverte de conducteurs ioniques rapides à basse température dans les solides non cristallins.

Chapitre 2

Méthodes de Calculs Théoriques

2. 1 INTRODUCTION

Dans les domaines de la chimie et de la physico-chimie, les simulations numériques à l'échelle microscopique sont devenues quasiment indispensables. Les connaissances théoriques et les moyens de calcul croissants permettent des applications variées. Nous avons ainsi accès aux propriétés structurales, thermodynamiques, mécaniques, et à la description de la réaction chimiques de molécules en phase gazeuse, en phase liquide et plus généralement dans les milieux condensés. Les simulations numériques sont un apport fondamental à l'interprétation des expériences où les simulations de dynamique moléculaire sont les plus utilisées.

La spectroscopie optique est une méthode largement utilisée pour obtenir des renseignements structuraux sur les molécules. En effet, les expériences de spectroscopie vibrationnelle, comme la spectroscopie d'absorption infrarouge ou de diffusion Raman, sont sensibles aux conformations adoptes par les molécules. La vision statique apportée par ces expériences peut être complétée par une approche dynamique. Ces expériences doivent être couplées à des calculs théoriques de structure et de dynamique pour obtenir une interprétation précise de processus physiques et chimiques sous-jacents.

Les techniques quantiques de propagation de paquet d'ondes ou toute méthode supposant la connaissance a priori de la surface d'énergie potentielle atteignent un degré de précision très élevé, mais elles ne sont applicables qu'à des systèmes moléculaires de petite taille. À l'opposé, on peut distinguer des techniques de dynamique moléculaire basées sur une approche de la surface d'énergie potentielle modélisée de manière simplifiée par un champ de force; celles-ci ont la capacité de traiter des systèmes de grande dimension. Toutefois, la mécanique moléculaire, fondement de ces méthodes, ne traite pas la densité électronique et il est donc impossible de décrire la plupart des mécanismes réactionnels d'intérêt chimique. À l'interface entre ces deux approches existent les méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*

qui se caractérisent par un traitement classique de la dynamique des noyaux et par des considérations d'ordre quantique pour la partie électronique.

Dans la dynamique moléculaire *ab initio* on ne fait pas appel à des champs de force empiriques, et l'équation de Schrödinger est résolue pour les électrons. Parmi les méthodes développées, la dynamique moléculaire de type Car-Parrinello permet de traiter des systèmes composés de quelques centaines d'atomes. Cette méthode prend en compte la nature quantique des électrons, ce qui permet par exemple d'étudier des processus de réactivité chimique comme la formation et la cassure de liaisons covalentes. La dynamique des noyaux, soumis aux forces électroniques, est traitée classiquement dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette méthode contient les éléments nécessaires pour reproduire correctement les spectres d'absorption infrarouge. Une fois le spectre infrarouge calculé, il faut interpréter les bandes d'absorption en termes de mouvements atomiques, c'est-à-dire déterminer les modes de vibration responsables de chacune des bandes d'absorption infrarouge.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, ...etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Dans les méthodes de chimie quantique, deux voies ont été développées. La première est formée des méthodes *ab initio* de type *Hartree-Fock*, tandis que la seconde repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Alors que les techniques *ab initio* sont basées sur une inconnue de type fonction d'onde, la DFT utilise la densité électronique du système étudié. Le principe variationnel de la mécanique quantique *ab initio* retrouve son analogue dans le cadre de la DFT sous la forme du second théorème de Hohenberg et Kohn. La corrélation électronique est due à la répulsion instantanée des électrons entre eux; cependant, en général, sa description mathématique n'est pas la même pour les méthodes *HF* et DFT. Dans les méthodes *ab initio* l'énergie de corrélation est définie comme l'écart entre l'énergie exacte et l'énergie obtenue à la limite des calculs Hartree-Fock; il faut passer à des méthodes post-Hartree-Fock pour inclure la corrélation par un multi-déterminant ou par une perturbation.

Dans les méthodes DFT, le terme d'échange-corrélation peut être séparé arbitrairement en un terme d'échange et un de corrélation.

La corrélation dite dynamique est la différence entre le terme d'énergie cinétique d'un système interagissant et non interagissant; tandis que la corrélation statique est comprise dans le reste du terme de Coulomb.

2. 2 OUTILS NUMERIQUES

2. 2. 1 Equation de Schrödinger

Le point de départ de toute méthode de dynamique moléculaire est la mécanique quantique non relativiste, basée sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Le but est de modéliser un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. Tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde ψ , qui est fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

H : L'opérateur Hamiltonien du système de N noyaux et n électrons.

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n(p) + V_{nn}(P) \quad (2.2)$$

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2$: énergie cinétique des électrons.

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k ième électrons :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ où h est la constante de Plank

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}$: énergie de répulsion électrostatique entre les électrons.

$V_{en} = -\sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}}$: énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{1}{M_v} \nabla_v^2$: énergie cinétiques des noyaux.

Le même formalisme que celui de ∇_k^2 est appliqué à ∇_v^2

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\nu}^N \sum_{\mu}^N \frac{Z_{\nu} Z_{\mu} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\mu\nu}} : \text{énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.}$$

P : Vecteur des $3n$ moments électroniques.

r : Vecteur des $3n$ positions électroniques.

R : Vecteur des $3N$ positions des noyaux.

P : Vecteur des $3N$ moments des noyaux.

ϵ_0 : Constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} J^{-1}C^2m^{-1}$

m : Masse de l'électron.

M_{ν} : Masse du noyau ν .

$r_{k\nu}$: Distance qui sépare le k ième électron du ν ième noyau.

r_{kl} : Distance qui sépare k ième électron du l ième.

$R_{\mu\nu}$: Distance qui sépare les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_{μ} et Z_{ν} .

1. 2. 2 L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($m_e/m_p = 1/1830$), les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et nous pouvons faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux, c'est l'approximation adiabatique. Nous pouvons alors écrire la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\psi(r, R) = \chi(R)\phi(r, R) \quad (2.3)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde pour les noyaux et $\phi(r, R)$ la fonction d'onde pour les électrons avec les atomes fixés dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + T_N + V_{nn}] \phi(r, R) = E(R)\phi(r, R) \quad T_N = 0 \quad (2.4)$$

$$[T_n + E(R)]\chi(R) = E\chi(R) \quad (2.5)$$

Où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer. Elle joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de

construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer ». Il s'agira d'une fonction à $(3N-6)$ variables ($(3N-5)$ pour les molécules linéaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Il est important de souligner l'importance de l'équation d'onde nucléaire, où l'énergie électronique apparaît comme un potentiel dans l'hamiltonien.

La détermination de $E(R)$ et de ses dérivées premières et secondes permet de localiser des points stationnaires sur la surface de Born-Oppenheimer et par conséquent d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibration, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, ... etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules H_e .

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad (2.6)$$

Nous remarquons cependant que le dernier terme $\sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur bi-électronique alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté pour le traitement de la fonction Ψ_e . L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

1. 2. 3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Inspirée des travaux de

Hohenberg, Kohn et Sham, dans les années 60, la DFT permet un calcul de structure électronique efficace et moins couteux que les méthodes standards.

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est souvent considérée comme une méthode *ab initio* pour la détermination de la structure électronique moléculaire ou autre, même si les fonctionnelles les plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques, ou de calculs plus complexes. Ceci permet d'affirmer qu'elles peuvent être aussi qualifiées de méthodes semi-empiriques. Il est sans doute plus pertinent de les considérer comme une classe à part. En DFT, l'énergie totale est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Dans ce type de calculs, il y a un hamiltonien approché et une expression de la densité électronique totale également approximée.

Les méthodes DFT peuvent être extrêmement précises pour un coût de calcul faible. Le défaut majeur est contrairement, aux méthodes *ab initio* classiques, qu'il n'existe pas de procédé systématique d'amélioration des méthodes par amélioration de la forme de la fonctionnelle.

La DFT a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Khon [67], l'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électron à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces...).

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [68]. Considérant un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. La détermination des propriétés électroniques d'un système à N_e électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde $\psi(r_1, \dots, r_{N_e})$, où r_k représente la position de chaque électron k . La fonction d'onde $\psi(r_1, \dots, r_{N_e})$ est solution de l'équation de Schrödinger électronique, où l'hamiltonien du système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V^{ext}(r)$.

$$H_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2}_T - \underbrace{\sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}}}_{V^{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}}}_{V^{ee}} \quad (2.6)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons, V^{ee} . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une

alternative à ce problème. Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$, Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V^{ee} | \phi \rangle \quad (2.7)$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les ϕ qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$.

$F[\rho]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde ϕ_{EF} et la densité ρ_{EF} .

2. 2. 4 Théorèmes de Hohenberg et Khon

La DFT repose sur un double théorème de Hohenberg et Khon [69] [67], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V^{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (EF) est non dégénéré.

Théorème 1 : la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine la manière unique le potentiel externe $V^{ext}(r)$.

$$\rho(r) = N \int \psi_{EF}^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \psi_{EF}(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2.8)$$

Autrement dit, $\rho(r)$ détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ et de là toutes les propriétés du système avec l'équation :

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

Pour démontrer le premier théorème de Hohenberg et Khon, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $V^{ext}(r)$ à une constante additive près, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental [67, 70] est employé.

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Khon.

Théorème 2 : il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe $V^{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] \equiv \langle \psi_{EF}^{[\rho]} | T + V^{ee} | \psi_{EF}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V^{ee}[\rho] \quad (2.10)$$

Où $T[\rho]$ et $V^{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int dr V^{ext}(r) \rho(r) \quad (2.11)$$

Et dont les propriétés sont :

- a) La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental, équation (2.8). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$.

Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Khon. Le fait que l'énergie totale est variationnelle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

- b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

2. 2. 5 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [71] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur $V^{ext}(r)$ sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique $\rho(r)$.

Comme on ne connaît pas d'expression ni de $T[\rho]$ ni de $V^{ee}[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé les séparations suivantes :

- Premièrement

$$T[\rho] = T_s(\rho) + (T(\rho) - T_s(\rho)) \quad (2.12)$$

Où $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale:

$$T_s(\rho) = \sum_i f_i \int \phi_i(r) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (2.13)$$

Où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales $\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2$

- Deuxièmement

$$V^{ee}[\rho] = E_H[\rho] + (V^{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.14)$$

Où $E_H[\rho]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique ; ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (2.15)$$

Finalement, $F[\rho]$ se sépare en trois parties

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.16)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho] = \{V^{ee}[\rho] - E_H[\rho]\} + \{T[\rho] - T_s[\rho]\} \quad (2.17)$$

Dans $E_{xc}[\rho]$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange.

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho]$ mais a l'avantage d'être beaucoup plus petit. Il est surtout beaucoup plus petit que $\int dr V^{ext}(r)\rho(r)$, $T_s(\rho)$ et $E_H[\rho]$, ces trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

On définit les équations de Kohn et Sham [] qui permettent de résoudre le problème :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{xc}(r) + V^{ext}(r) \quad (2.18)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.19)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.20)$$

Cette dernière équation peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif.

Les fonctions d'onde alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte mais, pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

2. 3. LE PSEUDOPOTENTIEL

En chimie quantique, les méthodes de description par pseudo-potentiel sont un ensemble de méthodes visant à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits « de cœur », considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons dits « de valence ». Cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de faible énergie (qui sont constitutifs, par exemple, de liaisons chimiques) et crée ainsi un gain important des ressources informatiques nécessaires aux calculs.

Un pseudo-potentiel peut être généré pour un élément chimique dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement, selon différentes méthodes (empiriques ou non). Ce pseudo-potentiel peut être ensuite spécifiquement utilisé pour un système donné (cas des pseudo-potentiels empiriques) ou pour un ensemble de systèmes (moléculaires ou solides) afin d'en décrire les différentes propriétés physiques. Dans tous les cas, la description du « cœur » du pseudo-potentiel est inchangée. La dernière approximation nécessaire à l'utilisation de la DFT pour les systèmes qui nous intéressent est l'utilisation de la méthode dite du pseudo-potentiel. Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle; les électrons de l'atome sont séparés en électrons de cœur et électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes; les plus actifs et interviennent dans la liaison chimique. Les électrons des couches internes, plus proches du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome, peuvent donc être considérés comme gelés. L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de structure électronique; il est avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs, la dimension du déterminant en est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de cœur par l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd, en effet pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer.

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système, noyau + électrons mais noyau + électrons de cœur + électrons de valence = ions + électrons de valence

On recherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur.

2. 3. 1 Méthode de Phillips et Kleinman

Dans la méthode de Phillips [72], la fonction d'onde de valence d'énergie ε_v est donnée par :

$$\varphi_v = \varphi_{ps} - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_{ps} \rangle \varphi_{ci} \quad (2.21)$$

φ_{ci} : La fonction d'onde de cœur d'énergie ε_{ci} .

φ_{ps} : La pseudo-fonction d'onde.

La fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i + U_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (2.22)$$

Conduit à :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ps}^{PK} \right] \varphi_{ps} = \varepsilon_v \varphi_{ps} \quad (2.23)$$

V_{ps}^{PK} : pseudo-potentiel de Phillips-Kleinman

$$V_{ps}^{PK} = U_{eff}(\vec{r}) + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) \varphi_{ci} \langle \varphi_{ci} | \quad (2.24)$$

En dehors de la région de cœur, V_{ps}^{PK} devient égal à U_{eff} parce que les fonctions d'onde de cœur s'annulent. Ainsi, il y a un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c autour d'un atome au-delà duquel la contribution de cet atome au deuxième terme du potentiel V_{ps}^{PK} de la dernière équation est nulle.

Les pseudo-potentiels sont des potentiels qui conduisent, pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà du rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion c'est-à-dire les mêmes dérivées logarithmiques que les fonctions d'onde réelles.

On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible ; qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes, c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents.

Les pseudo-fonctions d'onde varient le moins possible dans la région de cœur, les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir des pseudo-potentiels doivent être les mêmes que

les valeurs propres de l'hamiltonien de tous les électrons. A l'extérieur, les pseudo-fonctions et les fonctions d'onde de tous les électrons coïncidents, figure (2. 1).

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif ; c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- Il doit être transférable ; c'est-à-dire pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [73].
- Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [74].
- Les pseudo-potentiels « dual-space Gaussian » introduits par Goedecker et al [75, 76].

Nous choisirons d'utiliser les pseudo-potentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et mise en œuvre numérique.

2. 3. 2 Les pseudo-potentiels à norme conservée

Chaque orbitale atomique de l'équation de Schrödinger atomique est défini par les trois nombres quantiques (n, l, m) d'où la fonction d'onde :

$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.25)$$

$R_{n,l}(r)$: la partie radiale de l'orbitale atomique avec des nombres quantiques principal n et angulaire l.

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: les harmoniques sphériques

Etant donné que la symétrie de l'atome est sphérique, on peut envisager une équation de Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}(r)$.

On obtient une pseudo-fonction d'onde $R_l^{PS}(r)$, plus douce construite à partir de la fonction d'onde qui représente tous les électrons de valence $R_{n,l}(r)$.

Cette pseudo-fonction d'onde doit satisfaire les conditions suivantes :

- Les fonctions $R_l^{PS}(r)$ et $R_{n,l}(r)$ coïncident à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c :

$$R_l^{PS}(r) = R_{n,l}(r) \quad r > r_c \quad (2.26)$$

- Les valeurs propres de $R_l^{PS}(r)$ et $R_{n,l}(r)$ sont égales :

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l \quad (2.27)$$

- A l'intérieur de cette sphère de rayon r_c la forme de la fonction $R_l^{PS}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde [77].
- Les fonctions d'onde des électrons de cœur et de valence ne doivent pas se chevaucher. De plus, on suppose que les orbitales associées aux électrons de cœur de différents atomes ne se couvrent pas. Il est possible de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie comme le terme d'échange-corrélation.

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (2.28)$$

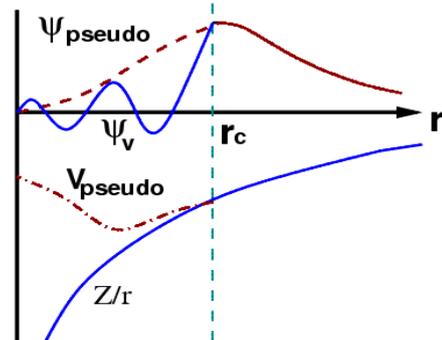
Où ρ_c et ρ_v désignent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de cœur et de valence [78].

- Le pseudo-potentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau. On résout ce problème par le concept de conservation de la norme : la densité de charge à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle ; les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} [R_l^{PS}(r)]^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} [R_{n,l}(r)]^2 r^2 dr \quad (2.29)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$.

Figure 2. 1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.



Une fois la pseudo-fonction d'onde obtenue, le pseudo-potentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (2.30)$$

On obtient le pseudo-potentiel ionique :

$$V_{ions,l}^{PS}(r) = V_{src,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (2.31)$$

Le potentiel de Hartree : $V_H^{PS}(r)$

Le potentiel d'échange-corrélation : $V_{xc}^{PS}(r)$

Si on utilise la même pseudo-fonction d'onde $R_l^{PS}(r)$ pour tous les moments angulaires, le pseudo-potentiel est dit local ; si $R_l^{PS}(r)$ dépend de l , le pseudo-potentiel est dit non local.

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont semi locaux ; ils sont locaux en r mais dépendent d'une manière non locale en l . On écrit généralement le pseudo-potentiel ionique sous forme d'une partie locale et une partie non- locale qui prend en compte la dépendance en l :

La forme semi-locale du pseudopotentiel :

$$V_{ions,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(r) \widehat{P}_l \quad (2.32)$$

Le potentiel local : $V_{ion,local}^{PS}(r)$

Le potentiel non-local : $\sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(r) = V_{ions,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r)$ (pour la composante de moment angulaire l)

\widehat{P}_l : projette la $l^{\text{ième}}$ composante de moment angulaire (opérateur sur les harmoniques sphériques $Y_{l,m}$ de moment angulaire l ($P_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$))

Le potentiel local peut être en principe choisi arbitrairement et souvent un des potentiels ioniques qui doit remplacer $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohn et Sham.

Le problème principal avec la forme semi-locale est que les calculs à manier deviennent vite trop lourds du point de vue informatique.

Forme de Kleinman-Bylander consiste à écrire $V_{nonlocal,l}^{PS}(r)$ sous la forme d'une projection :

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nonlocal,l}(r)\phi_l^{PS,0}\rangle\langle\phi_l^{PS,0}V_{nonlocal,l}(r)|}{\langle\phi_l^{PS,0}|V_{nonlocal,l}(r)|\phi_l^{PS,0}\rangle} \quad (2.34)$$

$\phi_l^{PS,0}$: Fonction d'onde atomique de référence.

Cette opération permet d'accélérer le temps de calcul, il n'est plus indispensable que le potentiel local soit l'un des potentiels semi locaux. A priori cela peut être n'importe quel potentiel égal au potentiel « tous électrons » au-delà d'un certain rayon de coupure r_c et l'approchant doucement.

2. 4 LA BASE D'ONDES PLANES

Très utilisées pour l'étude des systèmes en phase condensée, les ondes planes sont issues de la physique du solide. Ce sont souvent des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié mais qui simplifient le traitement mathématique du problème. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être étendues simplement pour améliorer la description des fonctions d'onde. La résolution des équations de Kohn et Sham en base d'ondes planes est explicitée dans l'article de Payne et al. [77]. En supposant connues les fonctionnelles d'échange-corrélation, il est possible de construire un hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des Hamiltoniens monoélectroniques h_m satisfaisant l'équation aux valeurs propres :

$$h_m \varphi_m = \varepsilon_m \varphi_m \quad (2.35)$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées : les fonctions d'onde φ_m doivent être calculées pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [79]

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}, \vec{r})} \varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.36)$$

ϕ : La fonction d'onde du système périodique

\vec{k} : Un vecteur de l'espace réciproque du cristal

φ : Une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique

et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB) et chaque reproduction de la PZB est une zone de Brillouin.

Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes à l'aide de la série de Fourier :

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad , \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad (2.37)$$

\vec{g} : Un vecteur du réseau réciproque

\vec{k} : Un vecteur de la zone de Brillouin

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad g \cdot r = 2\pi m \quad (2.38)$$

r : un vecteur du réseau direct

m : un entier quelconque

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer de façon exacte les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Ceci a cependant pour conséquence de rajouter parfois dans le système à calcul des interactions qui n'existent pas dans le système réel : par exemple, la présence d'un défaut dans une boîte rendue périodique, crée par périodicité des répliques de ce défaut et l'énergie calculée n'est proche de l'énergie réelle du défaut seul que si les interactions entre les répliques restent négligeables. La boîte qui est rendue périodique dans le calcul est appelée par la suite super-cellule. En pratique les choses ne sont pas aussi simples ; deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteur \vec{k} appartenant à la PZB ; d'autre part les vecteurs \vec{g} sont aussi en nombre infini. Pour résoudre le premier problème, on discrétise la PZB et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points-k. C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points-k. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points-k. Nous pouvons citer celle de Chadi et Cohen [80] et son extension par Monkhorst et Pack [81].

Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par la dernière équation peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'onde planes d'énergie cinétique

$E_k = \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure, parfois désignée par

le terme anglais cutoff qui limite la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions

d'onde $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2$ (plus cette énergie est grande, plus la base prise en compte pour le calcul

est grande). Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{cut} dans le réseau réciproque. Pour atteindre une très forte précision au voisinage d'un atome, il faut élever le cutoff E_{cut} afin de caractériser correctement les phénomènes locaux. La valeur de l'énergie de coupure E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix des pseudo-potentiels pour la description de l'interaction cœur-valence. Pour un pseudo-potentiel donné le choix de E_{cut} détermine la fiabilité des calculs.

Dans les codes *ab initio*, on développe donc les orbitales selon une somme d'onde planes dont les fréquences G vérifient :

$$\frac{1}{2}|G|^2 \leq E_{cut} \quad (2.39)$$

Cette inégalité signifie que l'on prend toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à E_{cut} ; il y en a $\frac{1}{2\pi^2}L^3 E_{cut}^{3/2}$, et elles sont situées à l'intérieur d'une sphère de

$$\text{Rayon } G_{cut} = \frac{2\pi}{L} k_{max} .$$

La discrétisation dans l'espace réel doit donc être égale à $2k_{max} + 1$ dans chaque direction. Pour la densité, le cutoff est multiplié par 4, ce qui signifie qu'il faut prendre 8 fois plus d'ondes planes, et donc 8 fois plus de points dans l'espace réel, alors le potentiel d'échange-corrélation peut être construit sur $N = (4k_{max} + 1)^3$ points k , ce qui nécessite $N^3 \frac{4}{\pi^2} L^3 E_{cut}^{3/2}$ opérations.

Autres avantages des ondes planes :

- Il n'y a pas de problème de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un degré d'optimisation.
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes.

Mais l'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques désavantages :

- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés.
- Aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides ; d'où un coût important dans les calculs.

- Les conditions aux frontières périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

2. 5 DYNAMIQUE MOLECULAIRE *AB INITIO*

Depuis la publication de l'article de Car et Parrinello [82] en 1985, la dynamique moléculaire *ab initio* a eu un essor considérable. Cette approche théorique a pour objectif de simuler au mieux la dynamique de systèmes moléculaires complexes. Pour ce faire, une description quantique de l'énergie potentielle du système étudié, couplée à la résolution des équations classiques de Newton, est employée afin de simuler le mouvement des noyaux. Les développements méthodologiques récents et les multiples applications associés à cette discipline permettent de considérer la dynamique moléculaire *ab initio* comme un outil à vocation explicative mais aussi prédictive [83].

Dans cette section, nous présenterons les principaux outils nécessaires à la compréhension des différents mécanismes utilisés en dynamique moléculaire *ab initio* :

- Dynamique moléculaire de type « Ehrenfest » [84]
- Dynamique moléculaire de type « Car-Parrinello » [82]
- Dynamique moléculaire de type « Born-Oppenheimer » [85]

Dans cette thèse, on décrira en détail la dynamique moléculaire Car-Parrinello utilisée avec le code CPMD.

Pour réaliser des simulations dynamiques, il est nécessaire de résoudre les différentes équations de mouvement, un des outils essentiels à la dynamique moléculaire est le propagateur. Bien qu'il en existe un grand nombre, nous nous attarderons sur deux propagateurs les plus couramment utilisés. Le propagateur de type « Verlet » [86] et celui de type « Verlet aux vitesses » [87]. Finalement, sachant que la dynamique moléculaire *ab initio* a pour but de reproduire au mieux les processus physico-chimiques, il est nécessaire de travailler dans un ensemble thermodynamique différent de l'ensemble microcanonique. Un des ensembles les plus couramment utilisé est l'ensemble canonique NVT qui permet de considérer le système à température fixée par le biais de l'utilisation de thermostats. Différents thermostats seront rapidement présentés et un intérêt particulier sera porté sur les thermostats de type Nosé Hoover et de type Chaîne de Nosé Hoover [88, 89].

2. 5. 1 Dynamique moléculaire Car-Parrinello

L'approximation Born-Oppenheimer qui date des années 30 a inspiré des travaux plus récents en simulation numérique. Le célèbre article de R. Car et M. Parrinello est paru en 1985. Le but de la méthode Car-Parrinello est de réduire, de façon significative, le coût computationnel des approches de dynamique moléculaire. Elle peut être considérée comme combinant les avantages des dynamiques de type Ehrenfest et Born-Oppenheimer. Dans les dynamiques d'Ehrenfest, l'échelle de temps et ainsi le pas de temps utilisé pour intégrer les équations de mouvement sont gouvernés par la dynamique intrinsèque des électrons. Le mouvement des électrons étant plus rapide que le mouvement des noyaux, le pas de temps le plus grand utilisable sera celui qui permet d'intégrer l'équation d'évolution électronique. Au contraire, la dynamique des électrons n'est pas considérée dans l'approche de type Born-Oppenheimer, permettant ainsi d'intégrer les équations de mouvement sur l'échelle de temps des noyaux.

Car et Parrinello [82] ont proposé la propagation classique de la fonction d'onde, leur approche a fait l'objet de plusieurs implémentations variant notamment par le type de fonctions de base utilisée pour la description de la structure électronique. Toutefois, actuellement, la dynamique moléculaire Car-Parrinello est synonyme d'un développement de la fonction d'onde au moyen d'ondes planes. Cette méthode utilise une technique de propagation simultanée des positions des noyaux et de la fonction d'onde électronique du système, ne nécessitant pas d'optimisation de la fonction d'onde hormis pour la configuration initiale et apporte un moyen de rendre la dynamique des électrons suffisamment lente pour pouvoir utiliser un pas de temps d'intégration relativement grand ($\partial t \approx 0.1 fs$).

Les techniques de mise en œuvre de la méthode Car-Parrinello ont été principalement développées par Tuckerman et Parrinello [88]. La manière la plus naturelle de décrire la méthode Car-Parrinello est de se placer dans la description lagrangienne de la mécanique classique.

Dans cette description, l'état d'un système physique de K particules de masse m_α est intégralement décrit par K coordonnées, notées q_α , et les K dérivées temporelles de ces coordonnées, notées \dot{q}_α . Le Lagrangien du système, $L = T - V$, où T est l'énergie cinétique du système et V son énergie potentielle. En coordonnées cartésiennes, où on a donc

$$L = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{R}_{\alpha}\|^2 - V(R) \quad (2.40)$$

Les équations du mouvement de Newton correspondantes sont obtenues à partir des équations d'Euler-Lagrange associées, appliquées aux noyaux et aux orbitales :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{R}_\alpha} = \frac{\partial L}{\partial R_\alpha} \Leftrightarrow m_\alpha \ddot{R}_\alpha = - \frac{\partial V}{\partial R_\alpha} \quad (2.41)$$

Ce Lagrangien classique fut étendu par Car et Parrinello pour prendre en compte de manière classique la dynamique des électrons, dans un système où la fonction d'onde électronique totale dans l'état fondamental Ψ_0 peut être construit à partir d'un jeu d'orbitales à un électron $\{\psi_i\}$. Le terme d'énergie potentiel devient alors $\langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle$, tandis qu'au terme d'énergie cinétique une contribution due aux électrons est ajoutée : $\sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ où μ est une masse fictive associée au système électronique. L'astuce des simulations Car-Parrinello réside dans l'introduction d'une inertie par la masse fictive pour les électrons. On parle d'électrons froids lorsque cette énergie cinétique est faible, les orbitales électroniques restent proches de la surface d'énergie Born-Oppenheimer.

En pratique certaines précautions doivent être prises sur le choix de la masse fictive. Ce paramètre dépend du système considéré, principalement des masses atomiques et de la température.

Enfin, les fonctions d'onde monoélectroniques devant être normalisée ($\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_j \rangle = \delta_{ij}$), le Lagrangien proposé par Car et Parrinello comporte également un terme de contrainte, qui assure cette orthonormalisation. A ces contraintes est associé un jeu de multiplicateurs de Lagrange $\{\Lambda_{ij}\}$, et le Lagrangien complet de Car-Parrinello est le suivant :

$$L_{CP} = \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \|\dot{R}_\alpha\|^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \dot{\psi}_j | \dot{\psi}_i \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.42)$$

Où \hat{H}_{el} désigne l'hamiltonien Kohn-Sham.

On retrouve dans ce Lagrangien les termes habituels de la dynamique moléculaire classique ; les termes d'énergie cinétique nucléaire et d'énergie potentielle, auxquels viennent s'ajouter un terme d'énergie cinétique des orbitales moléculaires ainsi qu'un terme de contrainte permettant d'assurer l'orthonormalité de ces orbitales :

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \dot{\psi}_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (2.43)$$

Les équations du mouvement associées à ce Lagrangien sont obtenues à l'aide des relations d'Euler-Lagrange et conduisent aux relations suivantes :

$$\begin{cases} m_\alpha \ddot{R}_\alpha = -\frac{\partial}{\partial R_\alpha} \langle \Psi_0 | \widehat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \\ \mu \ddot{\psi}_i = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \widehat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \end{cases} \quad (2.44)$$

On peut constater d'après ces équations du mouvement que la dynamique des noyaux n'est identique à la dynamique classique Born-Oppenheimer que si, à chaque pas, la fonction d'onde propagée Ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental du système c'est-à-dire celle qui minimise $\langle \Psi_0 | \widehat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle$. Dans la pratique, la dynamique Car-Parrinello reste proche de la surface Born-Oppenheimer si le choix de la masse fictive μ des électrons et du pas de temps δt de la dynamique sont suffisamment petits.

En effet, plus la masse fictive est grande, plus les échelles de temps des mouvements électroniques et des noyaux sont proches, et plus les systèmes électroniques et nucléaires sont couplés, ce qui fait diverger rapidement le système de la surface Born-Oppenheimer. Il faut choisir une valeur raisonnable de la masse fictive, ainsi qu'un pas de temps tel que le système ne s'éloigne pas trop de la surface de Born-Oppenheimer au cours d'un pas de dynamique. Il est intéressant de noter que l'écart du système par rapport à la surface de Born-Oppenheimer peut être contrôlé au cours de la dynamique en vérifiant que l'énergie cinétique du système électronique $\sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ qui mesure la quantité d'énergie transférée des noyaux aux électrons, et donc le couplage des deux systèmes reste faible.

Cette approche découle de la mécanique classique, plusieurs invariants peuvent donc être définis, notamment l'énergie totale du système qui doit être conservée au cours d'une simulation.

$$E_{tot} = \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \|\dot{R}_\alpha\|^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \langle \Psi_0 | \widehat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \quad (2.45)$$

La méthode pour satisfaire les contraintes d'orthonormalisation des orbitales moléculaires dépend de l'algorithme choisi pour intégrer les équations du mouvement. L'algorithme le plus utilisé est le propagateur de Verlet [86].

2.6 L'ALGORITHME DE VERLET

L'approche exposée par la suite pour résoudre l'intégration contrainte des équations du mouvement des orbitales est inspirée de la proposition de Ryckaert [90]. Dans cette procédure, l'algorithme de Verlet prédit l'évolution non contrainte des orbitales selon :

$$|\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle = 2|\psi_i(t)\rangle - |\psi_i(t + \delta t)\rangle + \frac{(\delta t)^2}{\mu} |\phi_i(t)\rangle \quad (2.46)$$

$|\phi_i(t)\rangle = -f_i \hat{H}_{el} |\psi_i(t)\rangle$ est la force non contrainte au temps (t) agissant sur l'orbitale ψ_i .

Ces orbitales partiellement prédites sont ensuite corrigées en ajoutant les forces associées aux contraintes d'orthonormalité :

$$|\psi_i(t + \delta t)\rangle = |\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle + \sum_j X_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (2.47)$$

où $X_{ij} = \frac{(\delta t)^2}{\mu} \Lambda_{ij}$

Les multiplicateurs de Lagrange inconnus sont déterminés en appliquant la condition d'orthonormalité (2.43) aux orbitales au temps $(t + \delta t)$: la substitution de la relation (2.47) dans l'équation (2.43) conduit à une relation que la matrice X doit satisfaire :

$$XX + XB + BX = I - A \quad (2.48)$$

Où $A_{ij} = \langle \tilde{\psi}_i(t + \delta t) | \tilde{\psi}_i(t + \delta t) \rangle$ et $B_{ij} = \langle \psi_i(t) | \tilde{\psi}_i(t + \delta t) \rangle$

En notant que $A = I + o(\delta t^2)$ et $B = I + o(\delta t)$, l'équation (2.48) peut être résolue de manière itérative selon :

$$X_{(n+1)} = \frac{1}{2} [I - A + X_{(n)} (I - B) + (I - B) X_{(n)} - X_{(n)}^2] \quad (2.49)$$

En partant d'un jeu initial $X_{(0)} = \frac{1}{2}(I - A)$, l'équation (2.48) peut être résolue avec une tolérance de 10^{-6} en 4 à 6 itérations [88]. La matrice X obtenue est alors utilisée pour obtenir les orbitales au temps $(t + \delta t)$ selon la relation (2.47).

2. 7 VERLET AUX VITESSES

Une autre méthode équivalente pour résoudre des éventuelles contraintes est l'algorithme Rattle [91] qui est basé sur le propagateur de Verlet aux vitesses. Dans cette approche, la contrainte (2.49) et sa dérivée première par rapport au temps sont satisfaites :

$$\langle \dot{\psi}_i(t) | \psi_j(t) \rangle + \langle \psi_i(t) | \dot{\psi}_j(t) \rangle = 0 \quad (2.50)$$

Il faut noter que cette condition supplémentaire par rapport au cas précédent est en principe nécessaire pour démontrer une stricte conservation de l'énergie totale à partir des équations du mouvement. En pratique toutefois, en utilisant l'algorithme de Verlet original, la relation (2.43) est satisfaite à la précision numérique près. Dans l'algorithme Verlet aux vitesses, les orbitales $|\psi_i(t)\rangle$ et leurs vitesses associées $|\dot{\psi}_j(t)\rangle$ sont d'abord corrigées simultanément par les forces $|\phi_i(t)\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_i(t + \partial t)\rangle = |\psi_i(t)\rangle + \partial t |\dot{\psi}_i(t)\rangle + \frac{(\partial t)^2}{\mu} |\phi_i(t)\rangle \quad (2.51)$$

$$|\tilde{\dot{\psi}}_i(t + \partial t)\rangle = |\dot{\psi}_i(t)\rangle + \frac{\partial t}{2\mu} |\phi_i(t)\rangle \quad (2.52)$$

Les orbitales $|\psi_i(t + \partial t)\rangle$ sont ensuite obtenues en suivant la même procédure que dans le cas de l'algorithme de Verlet original, définie par les relations (2.47), (2.48), et (2.49), excepté

le fait que la matrice X est ici définie par $X_{ij} = \frac{(\partial t)^2}{\mu} \Lambda_{ij}$.

Une fois que les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} sont connus, les vitesses des orbitales sont prédites selon :

$$|\dot{\psi}'_i(t + \partial t)\rangle = |\tilde{\dot{\psi}}_i(t + \partial t)\rangle + \frac{\partial t}{2\mu} |\phi_i(t + \partial t)\rangle + \frac{\partial t}{2\mu} \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (2.53)$$

Où les forces $|\phi_i(t + \partial t)\rangle$ représente la force au temps $(t + \partial t)$ calculée à partir des orbitales $|\Psi_i(t + \partial t)\rangle$. La correction finale apportée aux vitesses provient des contraintes d'orthonormalisation à $(t + \partial t)$ en utilisant un jeu différent de multiplicateurs de Lagrange Λ'_{ij} , assurant que la relation (2.50) est satisfaite au temps $(t + \partial t)$.

Les vitesses des orbitales sont ainsi réécrites selon :

$$|\dot{\psi}_i(t + \delta t)\rangle = |\dot{\psi}_i'(t) + \delta t\rangle + \sum_j Y_{ij} |\psi_j(t + \delta t)\rangle \quad (2.54)$$

Où $Y_{ij} = \frac{\delta t}{2\mu} \Lambda'_{ij}$. En substituant l'expression (2.54) dans la relation (2.50) exprimée au temps $(t + \delta t)$, les nouveaux multiplicateurs de Lagrange sont définis par :

$$Y = -\frac{1}{2}(C + C) \text{ où } C_{ij} = \langle \psi_i(t + \delta t) | \dot{\psi}_i'(t + \delta t) \rangle \quad (2.55)$$

Finalement, en utilisant l'expression des multiplicateurs de Lagrange (2.55) dans l'expression (2.54) on obtient les vitesses des orbitales corrigées $|\dot{\psi}_i'(t + \delta t)\rangle$. Le fait que la matrice Y peut être obtenue sans l'aide d'un schéma itératif montre que les vitesses des orbitales vérifient exactement la contrainte d'orthonormalisation de l'équation (2.50).

Bien que l'algorithme de Verlet aux vitesses semble plus contraignant et plus coûteux, son utilisation est préférée par rapport aux autres algorithmes puisque l'incorporation d'autres outils, tels que les thermostats ou les contraintes, est plus aisée. Le détail de l'implémentation de thermostats ou de contraintes géométriques sera précisé par la suite.

2. 8 ENSEMBLE CANONIQUE NVT

Dans l'ensemble canonique NVT, le système est caractérisé par un nombre N de particules constant, un volume V constant et une température T constante. Si l'on définit $H = E_{cin} + V$ est la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système, la fonction de partition canonique s'écrit :

$$Q(N, V, T) = \sum_{\alpha} e^{-\beta H(\alpha)} \quad (2.56)$$

Où la somme est écrite sur tous les états α possibles du système $\beta = 1/kT$ est l'inverse de la température du système (k est la constante de Boltzmann). Dans cet ensemble, toutes les valeurs de l'énergie E sont possibles, et l'on a des fluctuations d'énergie.

L'utilisation de chaînes de thermostats de Nosé Hoover introduit de nouvelles variables non physiques au sein des équations du mouvement. Le principal invariant du système est l'énergie totale qui tient compte de termes non physiques associés aux variables des thermostats et qui a pour expression :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\bar{R}}_I^2 + \varepsilon_p [\{\psi_i, \{\bar{R}_I\}\}] + \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^M Q_{\nu} \dot{\xi}_{\nu}^2 + g k_B T \xi_1 + \sum_{\nu=2}^M k_B T \xi_{\nu} \quad (2.57)$$

Cette énergie totale n'a donc pas de sens physique direct, elle doit néanmoins être conservée lors des simulations pour justifier la validité de la trajectoire générée. La compressibilité de

l'espace des phases étendu, définie par le principe de la mécanique statistique non hamiltonienne, peut ici s'exprimer :

$$k = \sum_{I=1}^N \left[\nabla_{\vec{R}_I} \dot{\vec{R}}_I + \nabla_{\vec{P}_I} \dot{\vec{P}}_I \right] + \sum_{\mu=1}^M \left[\frac{\partial \dot{\xi}_\mu}{\partial \xi_\mu} + \frac{\partial \ddot{\xi}_\mu}{\partial \dot{\xi}_\mu} \right] \quad (2.58)$$

$$= -3N\xi_1 - \sum_{v=2}^M \xi_v$$

Le facteur de mesure et la compressibilité de l'espace des phases, ce facteur s'exprime dans le cas des chaînes de thermostats de Nosé Hoover selon :

$$\omega = -3N\xi_1 - \sum_{v=2}^M \xi_v \quad (2.59)$$

On peut ainsi définir la métrique invariante de l'espace des phases étendu à ce jeu de variables non physiques :

$$d\mu = \exp\left(3N\xi_1 + \sum_{v=2}^M \xi_v\right) \prod_I d\vec{P}_I d\vec{R}_I \prod_v d\xi_v dp_{\xi_v} \quad (2.60)$$

De plus, si la dynamique du système n'est pas gouvernée par des forces externes ; lorsque $\sum_I \vec{F}_I = \vec{0}$ il existe trois lois de conservation ; pour un système moléculaire à trois dimensions ; en plus de la conservation de l'énergie totale, définie par la relation (2.57). Ces lois de conservation adoptent la forme suivante :

$$\vec{K} = e^{\xi_1} \sum_{I=1}^N \vec{P}_I = e^{\xi_1} \vec{P} \quad (2.61)$$

Où \vec{P} désigne l'impulsion du centre de masse du système moléculaire.

Ainsi à partir de la métrique définie par la relation (2.60), ses lois de conservation définies par les relations (2.57) et (2.61), on peut définir la fonction de partition microcanonique du système global. Dans ce cas on a la longueur de la chaîne de thermostats qui est égale à deux, cette fonction de partition s'exprime selon :

$$\Omega(N, V, \varepsilon, \vec{K}) = \int \prod_I d\vec{P}_I d\vec{R}_I d\xi_1 d\xi_2 dp_{\xi_1} dp_{\xi_2} \exp(3N\xi_1 + \xi_2)$$

$$\times \delta\left(\phi(\vec{R}, \vec{P}) + \frac{P_{\xi_1}^2}{2Q_1} + \frac{P_{\xi_2}^2}{2Q_2} + 3Nk_B T \xi_1 + k_B T \xi_2 - \varepsilon\right) \quad (2.62)$$

$$\times \delta(e^{\xi_1} P_x - K_x) \delta(e^{\xi_1} P_y - K_y) \delta(e^{\xi_1} P_z - K_z)$$

Afin de démontrer que cette distribution est équivalente à une distribution canonique, l'intégrale sur les variables non physiques associées aux thermostats doit être réalisée.

Après un développement un peu compliqué mais pas trop dur, on peut simplifier cette expression :

$$\Omega(N, V, \varepsilon, \vec{K}) \propto \int \prod_I d\vec{P}_I d\vec{R}_I \exp(-\beta \phi(\vec{R}, \vec{P})) \quad (2.63)$$

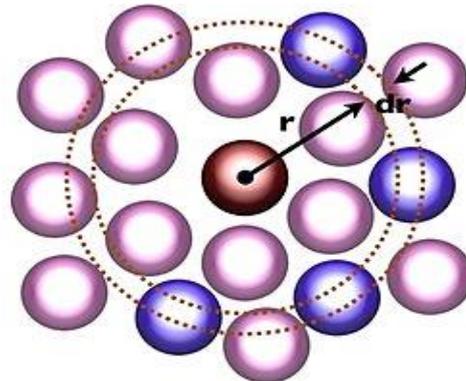
Où $\beta = 1/k_B T$ représente la température inverse.

On démontre ainsi que la distribution générée par la dynamique d'un système moléculaire couplé à une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover conduit à une fonction de partition qui est proportionnelle à la fonction de partition de l'ensemble canonique.

2. 9 LA FONCTION DE LA DISTRIBUTION RADIALE

Parmi les propriétés statiques qu'il est possible d'extraire des trajectoires générées au cours de simulations de dynamique moléculaire, les grandeurs structurales sont particulièrement intéressantes, dans la mesure où elles rendent compte de l'ordre local du système moléculaire, elle décrit l'organisation des particules (atomes ou molécules) autour d'une particule centrale. Les fonctions de distribution radiale, $g(r)$ indiquent la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés par une distance r , par rapport à la probabilité attendue pour une distribution totalement aléatoire à la même densité, figure (2.2).

Figure 2. 2 : Schéma explicatif de la fonction de distribution radiale.



La définition de $g(r)$ passe par l'intégration de la fonction de la fonction de distribution configurationnelle sur toutes les positions atomiques, à l'exception de celles de deux atomes marqués :

$$g(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int e^{-v(r_1, \dots, r_N) / k_B T} dr_3 \dots dr_N}{\int e^{-v(r_1, \dots, r_N) / k_B T} dr_1 \dots dr_N} \quad (2.64)$$

Où ρ désigne la densité du liquide. Pour un système dans lequel les atomes seraient tous identiques, la fonction de distribution radiale se simplifie comme une moyenne d'ensemble sur des paires d'atomes :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.65)$$

Les fonctions de distribution des particules mesurent de quelle manière la structure dévie d'une distribution complètement arbitraire. Elle est déterminée expérimentalement par diffraction rayons X ou des neutrons.

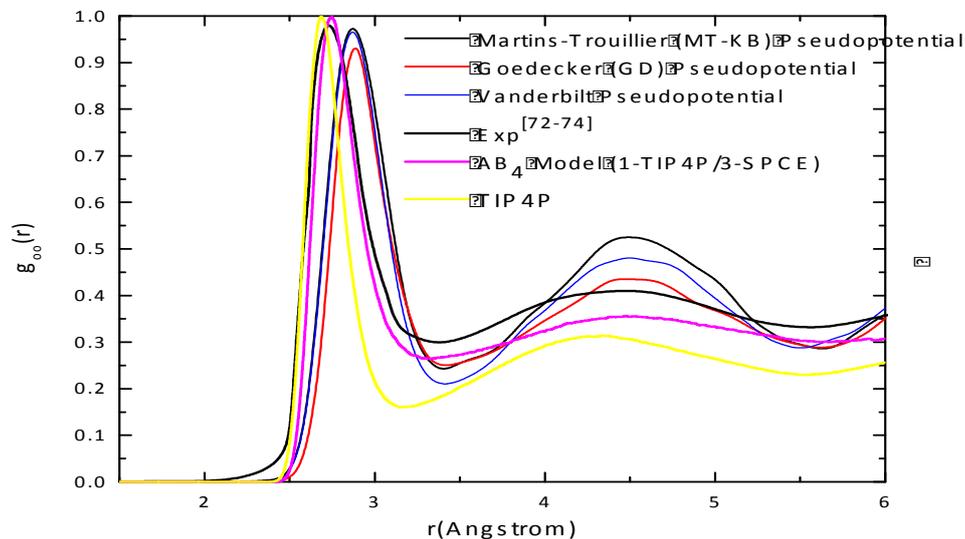
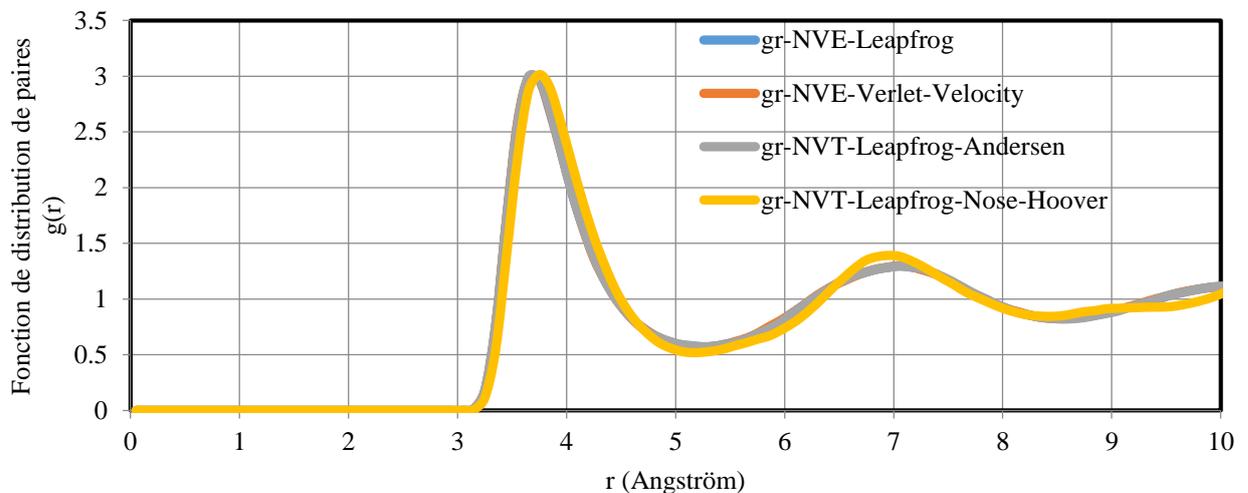


Figure 2. 3 : Fonction de distribution radiale calculée dans différentes situations.

2. 10 LE DEPLACEMENT QUADRATIQUE MOYEN ‘ MSD ’

La dynamique des particules d'un système condensé peut être caractérisée par la distance au carré parcourue dans le système par ces particules pendant un temps donné t . Cette quantité, moyennée sur tous les particules du système étudié, permet d'identifier les différents régimes dynamiques existants pour ce système. Il est également possible de dire à partir de cette grandeur si un système est figé ou équilibré.

Si le chemin est examiné en détail, il pourra être considéré comme une marche aléatoire. Mathématiquement, une marche aléatoire est une série d'étapes, l'une après l'autre, où chaque étape est prise dans une direction complètement aléatoire de la précédente.

Pour étudier la diffusion des molécules, nous avons calculé pour chacune d'entre elles, le déplacement quadratique moyen, ou MSD (*Mean Square Displacement*) défini par :

$$MSD(\Delta t = t_i - t_j) = \langle d_{\Delta t}^2 \rangle = \frac{1}{\lfloor t_{\max} / \Delta t \rfloor} \sum_{t_i - t_j = \Delta t} (\vec{r}(t_j) - \vec{r}(t_i))^2 \quad (2.66)$$

Où $\vec{r}(t_i)$ représente la position de la molécule à t_i , Δt l'intervalle de temps élémentaire considéré, et $\lfloor t_{\max} / \Delta t \rfloor$ le nombre de pas de durée Δt dans la durée totale de diffusion.

2. 11 COEFFICIENT DE DIFFUSION

Les simulations de dynamique moléculaire ont l'avantage d'inclure explicitement la notion temporelle. On peut donc s'en servir pour déterminer des mouvements de molécules et en particulier des coefficients de diffusion. Deux formules peuvent être employées pour calculer le coefficient de diffusion d'une particule (atome, molécule) :

- Formule d'Einstein

Le coefficient de diffusion D d'une espèce peut être calculé (pour des durées de simulation très longues), lorsque la diffusion suit une loi brownienne, par la relation d'Einstein :

$$MSD(t) = \langle \|R(t) - R(0)\|^2 \rangle \approx 6Dt \quad \text{Lorsque } t \rightarrow +\infty \quad (2.67)$$

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle \|R(t) - R(0)\|^2 \rangle}{t} \quad (2.68)$$

- Formule basée sur la fonction de corrélation des vitesses

$$D(t) = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \quad (2.69)$$

2. 12 ANALYSE VIBRATIONNELLE

Dans cette partie, nous allons présenter les principales méthodes utilisées pour analyser les modes de vibration moléculaires. Elles permettent de calculer les fréquences de vibration, ainsi que les mouvements atomiques correspondants, à partir de la configuration d'équilibre du système ou d'une dynamique moléculaire.

2.12.1 Spectre vibrationnel

Le spectre vibrationnel d'un système donné (que ce soit une molécule, l'ensemble des molécules d'un liquide, un liquide atomique ou moléculaire, un solide atomique ou moléculaire) est calculé par transformée de Fourier de la fonction de corrélation des vitesses des atomes du système. On l'appelle VDOS pour Vibrational Density Of States :

$$V DOS(\omega) = \sum_{i=1,N} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V_i(t) \cdot V_i(0) \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (2.70)$$

Où la somme couvre l'ensemble des N atomes qui constituent le système dont on caractérise le spectre vibrationnel. Cette formule nous fournit le spectre vibrationnel total du système considéré ($3N - 6$) modes de vibration pour les N atomes du système. Il faut bien faire attention à ce que certaines des vibrations seront actives en spectroscopie vibrationnelle infrarouge, certaines seront actives en spectroscopie vibrationnelle Raman, certaines ne seront actives ni en spectroscopie infrarouge ni spectroscopie Raman.

Le spectre VDOS donne l'ensemble des $3N - 6$ modes de vibration du système considéré, sans indication d'activité infrarouge ou Raman. Le spectre vibrationnel VDOS peut être décomposé en composantes atomiques individuelles en restreignant la sommation de la formule ci-dessous à des indices d'atomes prédéfinis. On extrait ainsi la contribution d'un

atome ou d'un groupe d'atomes particulier des pics vibrationnels. Cette décomposition est utilisée pour interpréter le spectre vibrationnel VDOS afin d'attribuer chaque pic vibrationnel à des mouvements atomiques spécifiques.

2. 12.2 Spectre infrarouge

Le spectre vibrationnel infrarouge est obtenu via la transformé de Fourier de la fonction de corrélation de la trajectoire du moment dipolaire du système considéré \vec{M} (noté ici M) :

$$I(\omega) = \frac{2\pi\beta\omega^2}{3cV} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle M(t).M(0) \rangle \exp(i\omega t) \quad (2.71)$$

Où $\beta = 1/k_B T$, c est la vitesse de la lumière, V est le volume du système.

Chapitre 3

Etude par Spectroscopie Raman in-situ du Quartz et du système binaire $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$

3. 1 INTRODUCTION

La connaissance de l'histoire du comportement et de l'évolution d'un verre amorphe ou cristallin, soumis à des conditions extrêmes et/ou un environnement spécifique, ne peut être expliquée que par l'étude des différentes propriétés obtenues et observées à l'échelle macroscopique ou microscopique expérimentalement ou par simulation numérique.

Ce chapitre expose le coté de l'étude expérimentale réalisée par spectroscopie Raman in situ au laboratoire CEMHTI d'Orléans. Il est divisé en trois parties :

- Principe de la diffusion Raman et le dispositif expérimental.
- Analyse par spectroscopie Raman du quartz.
- Analyse par spectroscopie Raman du système binaire $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

3. 2 SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont des techniques complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises dans les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction, à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge, font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman. D'autres le seront pour les deux ou, ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule, il faudra utiliser les deux techniques.

Dans ce chapitre, l'étude du quartz et du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ a été réalisée par spectroscopie Raman in-situ dans l'intervalle de température de 298 K à 1073 K. Les résultats obtenus feront l'objet d'une comparaison avec les résultats infrarouge expérimentaux de Sousa et al [92] et ainsi que les résultats d'infrarouge calculés par dynamique moléculaire ab-initio type Car-Parinello, dans le chapitre 5.

3. 2. 1 Principe de l'effet Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique d'analyse non destructive. Elle est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement, suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de type laser. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule et les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Approximativement 1 photon sur 10^4 est diffusé élastiquement, sans variation d'énergie, c'est la diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sur 10^8 est diffusé inélastiquement, avec gain ou perte d'énergie. La différence d'énergie observée est due à l'activation d'un des modes de vibration de la matière : c'est la diffusion Raman (modes optiques de vibration), ou la diffusion Brillouin (modes acoustiques de vibration), liée aux fluctuations dynamiques de la polarisabilité. Ces valeurs (10^4 et 10^8) ne sont que des ordres de grandeurs, très fortement dépendants de la nature et de la texture de l'échantillon considéré.

Un faisceau de lumière monochromatique, produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante : $E_0 = h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda_0}$ avec :

h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s).

ν_0 : fréquence de la radiation incidente.

c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s).

λ_0 : Longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (*diffusion élastique*) ;
- Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (*diffusion inélastique*), elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission de photons diffusés Raman de fréquence ν_d .

Deux cas peuvent se présenter :

- $\nu_d < \nu_0$ $\nu_d = \nu_0 - \nu$ c'est la diffusion Raman Stokes.
- $\nu_d > \nu_0$ $\nu_d = \nu_0 + \nu$ c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman nous ne considérerons que les raies Stokes plus intenses.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et est nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde figure (3. 1). Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde en cm^{-1} .

λ : Longueur d'onde de la radiation (cm).

ν : fréquence de la radiation (Hz).

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s).

$\bar{\nu}$, caractéristique de la molécule qui est indépendante du choix de la radiation excitatrice ν_0 . C'est donc cette grandeur, égale à l'écart de nombres d'onde (exprimée en cm^{-1}) entre la raie Raman et la raie Rayleigh, que l'on fait apparaître sur les spectres présentés dans ce chapitre.

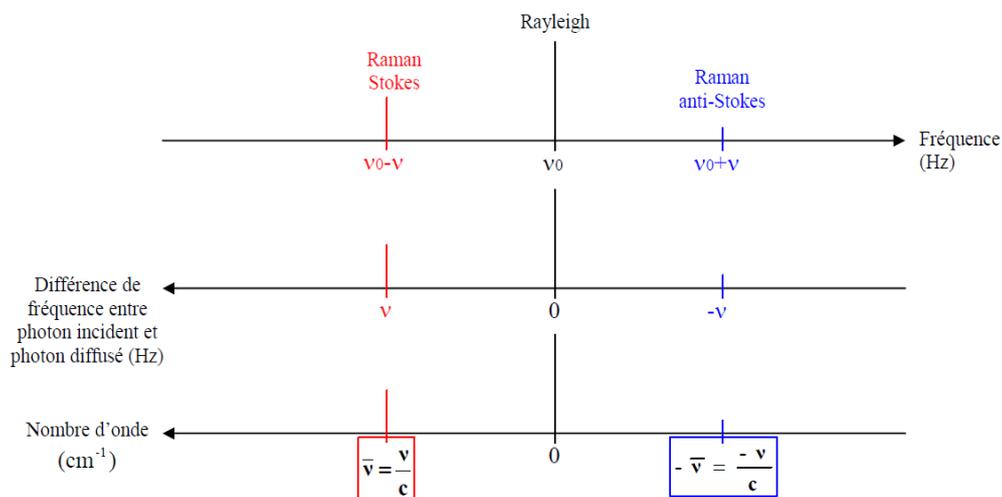


Figure3. 1 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

3. 2. 2 Dispositif expérimental

Les mesures de diffusion Raman ont été effectuées au laboratoire CEMHTI en utilisant un spectromètre Renishaw Invia Reflex utilisé pour les hautes fréquences comprises entre 4500 et 60 000GHz ($\sim 150 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ en nombre d'ondes).

Le spectromètre Raman utilisé est représenté dans la Figure (3.2), avec quelques caractéristiques de la configuration expérimentale utilisée :

1. **Source laser :** La source excitatrice 'laser' fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Au CEMHTI, il existe des sources lasers dans le visible et le proche infrarouge (NIR), selon la nature de l'échantillon à analyser et le type d'analyse a effectué. Dans cette étude nous avons utilisé deux sources laser de longueur d'onde 457 nm et 514 nm.
2. **Microscope :** Un microscope Leica focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié (x5, x20, x50 et x100), puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre.
3. **Filtre de réjection :** Un filtre de type Edge (passe-bas) est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense, la limite basse fréquence avec ce système de filtrage varie de 100 à 150 selon la longueur d'onde utilisée.
4. **Monochromateur :** Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente qui permet de réaliser un filtrage spatial (type confocal). Ensuite un miroir dirige les photons sur un réseau holographique de 1800 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde. Puis chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.
5. **Détecteur :** Un CCD (Charge Coupled Device), détecteur multi-canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé.
6. **Système de chauffage :** Un four LINKAM TS 1500 a été placé en sortie de microscope. Le choix du four est fait en fonction de la gamme de température souhaitée. Ce four LINKAM TS 1500 peut chauffer l'échantillon jusqu'à des températures allant jusqu'à 1700 K.

Du fait de la faible intensité des signaux Raman et de la faible variation des fréquences par rapport à la fréquence de l'excitatrice, la source doit être une source de lumière intense et

monochromatique. Le laser s'impose donc comme une source idéale pour la spectroscopie Raman. Les expériences Raman réalisées pour cette étude ont été obtenues en utilisant la raie de longueur d'onde 475 nm et 514,5 nm issue d'un laser Argon-Krypton ionisé.

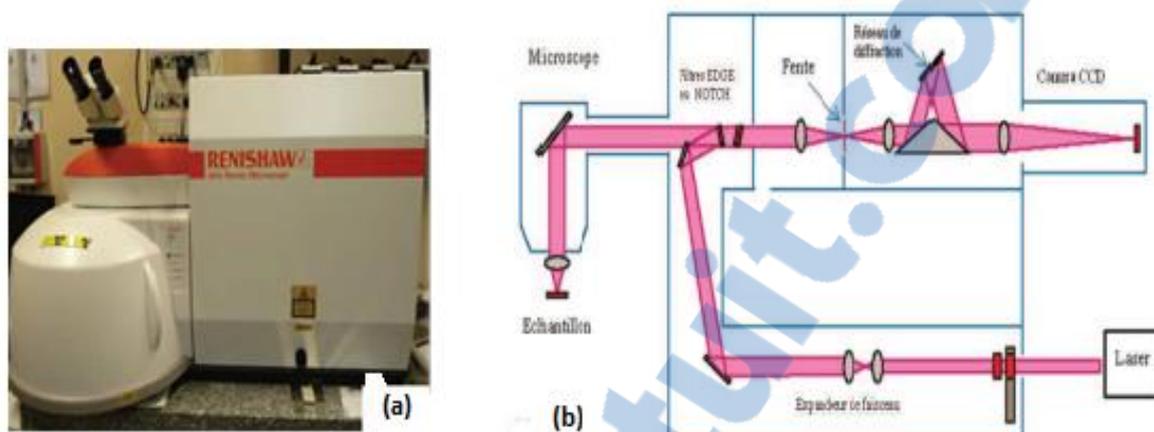


Figure 3. 2 : Dispositif expérimental (a) et schéma synoptique (b) du spectromètre Renishaw Invia Reflex.

3. 3 ETUDE DU QUARTZ

3. 3. 1 Protocol expérimental

La méthode de spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier le quartz en le soumettant à des températures croissantes de la température ambiante 298 K à 1200 K, avec un instrument Renishaw Confocal Invia figure (3. 2) au niveau du Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) et au laboratoire des Conditions Extrêmes Et Matériaux : Haute Température et Irradiation « CEMHTI » situé à Orléans (France). Le chauffage de l'échantillon a été assuré par un four de type platine (LINKAM THMS 1500) avec une source laser à argon de longueur d'onde 457 nm comme ligne d'excitation, et en utilisant une longue distance de travail SLWD (grossissement $\times 20$). Le choix de cette longueur d'onde laser violet a permis de limiter l'effet de l'émission thermique, ce qui exclurait les mesures Raman pour les raies d'excitation à plus hautes longueurs d'ondes. Le temps d'acquisition était égal à 30 s avec deux accumulations. La vitesse de montée en température est de 10 °C / min, de la température ambiante jusqu'à 500 °C. Puis une augmentation de la température à une vitesse de 5 °C / min de 500 °C à 700 °C. Toutes les données enregistrées, dans la région spectrale 100-1250 cm^{-1} , ont subi des corrections par traitements et ajustements. Ceci sera détaillé ultérieurement.

3. 3. 2 Analyse par spectroscopie Raman du quartz

Le spectre Raman du quartz alpha, à température ambiante, est représenté sur la figure (3. 3) ci-dessous. Il caractérise le mouvement des atomes de silicium Si et de l'oxygène O. D'une manière générale, les pics de faibles intensités au-dessus de 600 cm^{-1} , sont corrélés aux modes d'étirement de Si-O, alors que les pics inférieurs à environ 400 cm^{-1} proviennent de vibrations de torsion et de modes de flexion O-Si-O. La bande la plus intense dans ce spectre implique des mouvements de O, dans des modes symétriques de flexion-étirement de Si-O-Si.

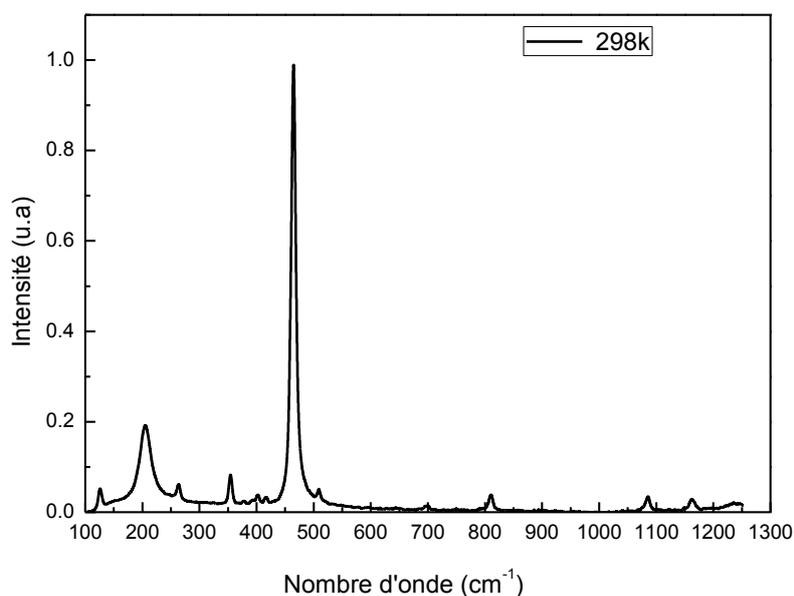


Figure 3. 3 : Spectre Raman du quartz-alpha à température ambiante.

A titre de comparaison, le tableau (3. 1) montre les différents modes des bandes de vibrations ainsi que leur modes de symétrie, obtenus sur notre échantillon et qui sont en bon accord avec les travaux expérimentaux de [12]. Au total, 15 modes de vibrations sont distingués sur le graphe et sont résumés dans le tableau 3.1. Dans la figure (3. 3), nous remarquons une large bande Raman à basse fréquence vers 205 cm^{-1} . Il est à noter que celle-ci n'est pas visible dans les autres polymorphes de SiO_2 tel que la coesite, tridymite ou la cristobalite. La largeur de cette bande a été attribuée au couplage anharmonique d'un phonon A1 avec un mode à deux phonons (acoustique) [93].

Tableau 3. 1 : Fréquences (nombres d’ondes) de phonon actives du quartz mesurées dans cette étude et celles de la référence [12].

Alpha quartz		
v (cm⁻¹)	v (cm⁻¹) [12]	Mode de symétrie [12]
126.24	128	E (LO+TO)
205.03	206	A ₁
263.50	265	E (LO+TO)
354.48	355	A ₁ (A ₂)
378.07	-	-
393.51	394	E (TO)
402.42	401	E (LO)
416.72	-	-
-	450	E (TO)
464.47	464	A ₁
509.16	511	E (LO)
697.75	696	E (LO+TO)
-	796	E (TO)
810.75	808	E (LO)
-	1069	E(TO)
1085.72	1085	A ₁
1162.25	1162	E (LO+TO)
1235.29	1230	E (LO)

L'asymétrie de ce pic peut résulter d'un chevauchement d'un autre mode de vibration à basse fréquence dans ce spectre, comme a été observé par Kathleen et al [94]. Le pic le plus intense du quartz est à environ 464 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration A₁.

Les spectres à différentes températures du quartz par spectroscopie Raman in situ, entre 21 °C et 800 °C, montrent l'évolution du Quartz alpha. La transition alpha (trigonal P3₁21)-beta (hexagonal P6₂22) du quartz est due à la disparition de la raie A₁ à environ 354 cm⁻¹ à la température T = 575°C (figure ci-dessus).

Nous constatons également dans la figure (3. 4), le comportement du 'Soft mode' du mode A₁ situé à 206 cm⁻¹ en fonction de la température. On remarque que le pic s'élargit en augmentant la température et en regroupant plusieurs modes à basse fréquences (modes couplés). Ce Soft mode, impliqué dans la transition de phase, correspond à l'inclinaison des tétraèdres.

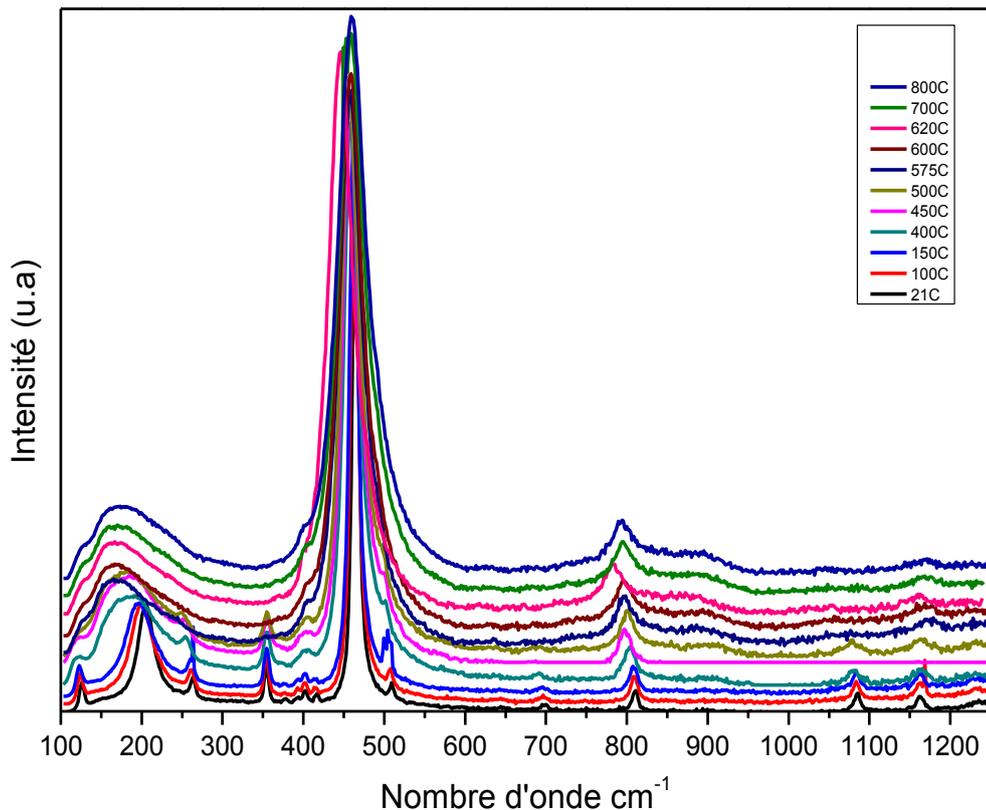


Figure 3. 4 : Evolution des spectres Raman du Quartz en fonction de la température.

3. 4 ETUDE DU $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

3. 4. 1 Protocole expérimental

Elaboration du verre de silicate de sodium : Le verre type $(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{SiO}_2)_{1-x}$ a été synthétisé au laboratoire CEMHTI d'Orléans. L'échantillon a été préparé à partir d'un mélange composé des sels de la silice SiO_2 et du Na_2CO_3 sous forme de poudres avec les proportions adéquates pour l'obtention du verre de silicate à un taux égal à 32.2 % de Na_2O correspondant au disilicate de sodium. Le mélange a été ensuite (coulé) fondu dans un creuset Pt-Rh, chauffé électriquement à une température entre 1500 °C - 1650 °C et maintenu pendant 4 heures à la même température afin d'éliminer les petites bulles et atteindre un liquide homogène. Après le refroidissement du creuset à l'air, jusqu'à atteindre la température ambiante, le verre amorphe de disilicate de sodium est obtenu. Lors de la fonte de ces sels, il y a un dégagement de CO_2 ce qui laisse, dans le produit final, uniquement Na_2O . Après la découpe de plusieurs échantillons fournis par le laboratoire CEMHTI, nous avons entamer le traitement thermique de recuit à une température égale à 700 °C avec un temps de montée en température pendant

5 heures, puis d'un maintien de 2 heures à la même température suivi d'un refroidissement très lent au four jusqu'à la température ambiante (environ 15h). Ce traitement thermique a pour but de favoriser le processus de cristallisation du verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. L'échantillon après retrait du four à changer de forme et de couleur (transparent vers une couleur blanche) donnant l'aspect, à vue d'œil, d'un échantillon à l'état cristallin.

Les mesures par spectroscopie Raman in situ en fonction de la température ont été enregistrées, entre 21°C et 700 °C avec un pas de 50 °C et une vitesse de montée égale à 5 °C/min jusqu'à 500C. Au-dessus de cette valeur, le pas de température (10 °C) ainsi que la vitesse de montée (1°C/min) ont été réduits afin de détecter tout changement structurel susceptible de se produire (transition de phase) dans cet intervalle de température. Le chauffage de l'échantillon a été assuré par un four de type platine (LINKAM THMS 1500) avec une source laser vert de longueur d'onde 514 nm comme ligne d'excitation, et en utilisant une longue distance de travail SLWD (grossissement $\times 50$) et 20s de temps d'acquisition pour chaque accumulation. L'échantillon a été maintenu pendant presque 10 min pour chaque température puis enregistrées dans la région spectrale 100 - 1500 cm^{-1} .

3. 4. 2 Traitements et ajustements des spectres bruts

Un traitement préalable des spectres est prérequis avant toute analyse spectrale car divers paramètres comme le phénomène de la fluorescence peuvent influencer la forme du signal spectral. Le traitement s'effectue en trois étapes :

- Correction de la ligne de base ;
- Réduction du facteur thermique ;
- Déconvolution (fit) des bandes de vibrations (cas particuliers).

L'exploitation des données spectrales dépend d'un prétraitement adéquat des spectres expérimentaux enregistrés.

3. 4. 2. 1 Correction de la ligne de base

Les spectres enregistrés par les mesures Raman présentent une forte fluorescence et des raies cosmiques (raies parasites) peuvent masquer l'effet Raman. Par conséquent, une soustraction de la ligne de base est nécessaire et doit être appliquée aux spectres Raman du fait de la fluorescence qui est donc additif au signal Raman.

Un exemple de la correction du spectre dans la gamme de fréquence comprise entre 900 et 2000 cm^{-1} où le signal Raman doit être normalement nul est illustré dans la figure (3. 5).

La ligne de base (en rouge) est approximée par un polynôme degré 2 ou 3.

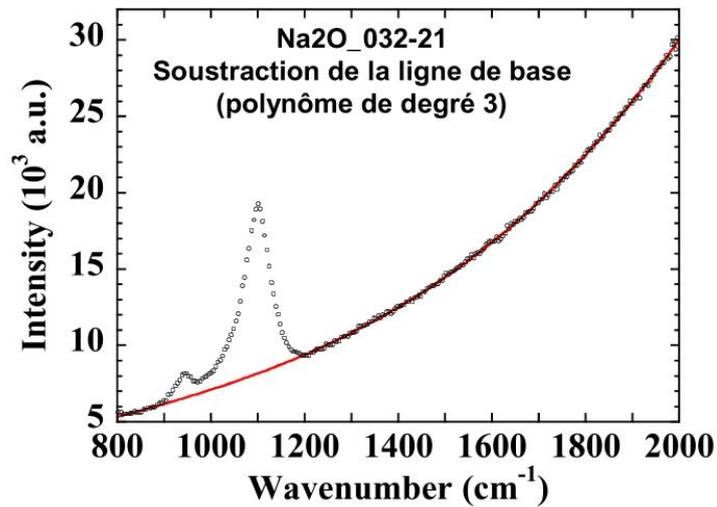


Figure 3. 5 : Correction de la ligne de base verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.

Le spectre normalisé est obtenu en retranchant au spectre brut cette ligne de base, figure (3. 6).

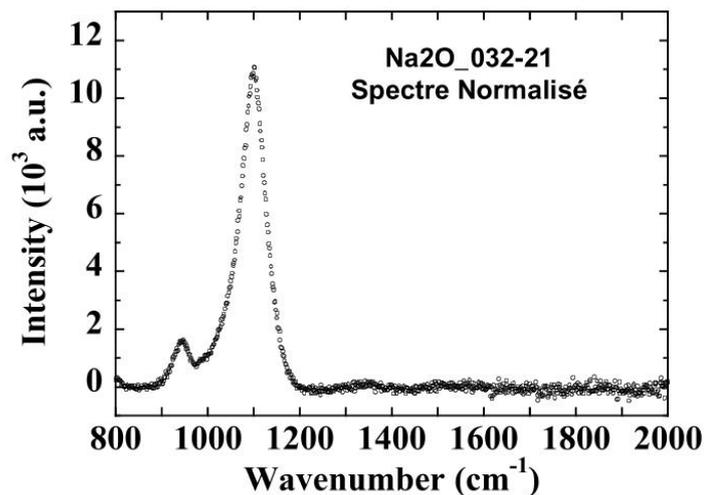


Figure 3. 6 : Spectre après la soustraction de la ligne de base du verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.

Dans notre cas, tous les spectres bruts enregistrés ont subi une correction de la ligne de base sur toute la gamme spectrale [100 - 1500] cm^{-1} .

3. 4. 2. 2 Correction du facteur thermique

Pour suivre l'évolution en fonction de la température des spectres Raman mesurés avec une même longueur d'onde excitatrice (laser vert), la réduction du facteur thermique est nécessaire. Pour cela, tous les spectres ont été corrigés en intégrant le facteur de Bose-Einstein (eq. (3. 1)) dans les formes des raies individuelles selon la méthode décrite dans la référence [95].

$$n(\bar{\nu}_k) = (e^{\frac{hc\bar{\nu}_k}{k_B T}} - 1)^{-1}$$

avec h , c , ν_k , k_B étant respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière, les nombres d'onde et la constante de Boltzmann.

3. 4. 2. 3 Déconvolution des spectres

Les spectres normalisés sont ensuite décomposés en gaussiennes. Le traitement ou l'analyse quantitative des spectres obtenus dépend des paramètres suivant : la position de la fréquence, l'intensité, la largeur à mi-hauteur 'FWHM' et l'aire des modes de vibration. Cependant, lorsque les bandes de vibration sont larges et asymétriques, il est alors nécessaire de simuler l'ensemble du spectre (fit) par une déconvolution des bandes afin de reproduire correctement les données expérimentales. Pour le cas du verre, les bandes choisies sont principalement des gaussiennes à cause de son désordre.

La figure (3. 7) montre la décomposition du massif des modes d'élongation des tétraèdres du verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ correspondant aux conformations Q_n . Cette bande localisée entre $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ permet la caractérisation du réseau silicaté formateur du verre.

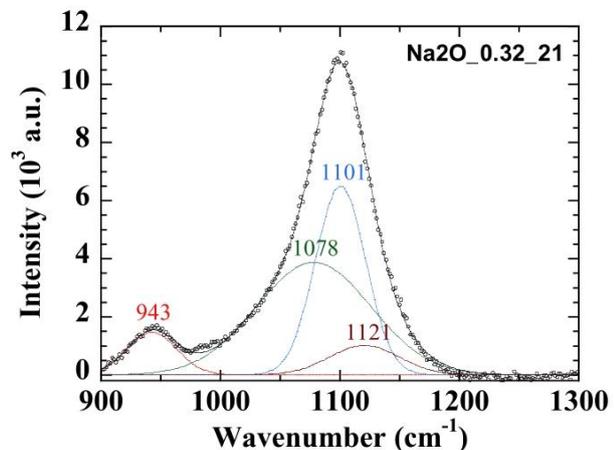


Figure 3. 7 : Déconvolution du spectre du verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.

Par ailleurs, la déconvolution des bandes dans la région à moyennes fréquences [400-800] cm^{-1} est plus difficile à cause du degré du recouvrement des modes de vibration. Dans le cas du verre cristallin $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante les bandes de vibration sont très étroites à hautes fréquences et bien résolues à moyennes et basses fréquences. Par contre, avec l'augmentation de la température ces dernières s'élargissent et l'attribution des différentes positions des entités Q_n devient difficile. A cet effet, nous avons utilisé cette méthode pour l'analyse des spectres mesurés par spectroscopie de diffusion Raman in situ allant de la température ambiante à 973 K.

3. 4. 3 Attribution des modes de vibrations du spectre Raman

Pour le cas des silicates, les bandes de vibrations Raman dans la région de fréquences 800-1200 cm^{-1} sont les plus importantes et peuvent être attribuées aux vibrations d'étirements symétriques de Si-O des groupes tétraédriques SiO_4 avec 4, 3, 2, 1 et 0 oxygènes pontants notés Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 et Q_0 se situant respectivement à 1180, 1080, 1000, 920 et 850 cm^{-1} [96].

Cependant, l'attribution des valeurs des positions de la fréquence d'un mode de vibration n'est pas exacte et reste avoisinante à des intervalles correspondants à chaque type des entités structurales Q_n . [26, 58, 97] ont attribués les modes de vibrations pour un nombre de silicates alcalins comme suit :

- Mode centré vers 950 cm^{-1} est attribué au mode d'étirement Si-O dans les entités structurales Q_2 (NBO/Si=2) ;
- Mode localisé vers 1100 cm^{-1} est attribué au mode d'étirement Si-O dans les entités structurales Q_3 (NBO/Si=1) ;
- Mode se situant aux alentours de 1150 cm^{-1} est attribué au mode d'étirement Si-O dans les entités structurales Q_4 ;
- Mode au voisinage de 1050 cm^{-1} , dont l'existence est quelque peu controversée, est attribué à une vibration Si-O des oxygènes pontants qui ne sont pas nécessairement dans les unités structurales entièrement polymérisés [21].

Dans la gamme à moyennes fréquences [400 -800] cm^{-1} , les modes sont attribués à la flexion des liaisons [50] O-Si-O et aux étirements des liaisons Si-O-Si.

Dans la gamme à basses fréquence $< 400 \text{ cm}^{-1}$, les modes sont attribués aux vibrations des cations modificateurs ‘alcalins’ et de l’ordre à longue distance qui disparaît complètement dans le cas du verre amorphe [98]. On donnera plus de précision et de détails dans la partie résultats et discussion dans ce chapitre et on reviendra dessus dans le chapitre (binaires DM).

3. 4. 4 Résultats et discussion

3. 4. 4. 1 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Amorphe

Pour montrer le matériau de base sur lequel ce travail a été réalisé, nous avons présenté le spectre Raman du verre amorphe de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ corrigé et celui d’un autre verre de même composition [99] à température ambiante.

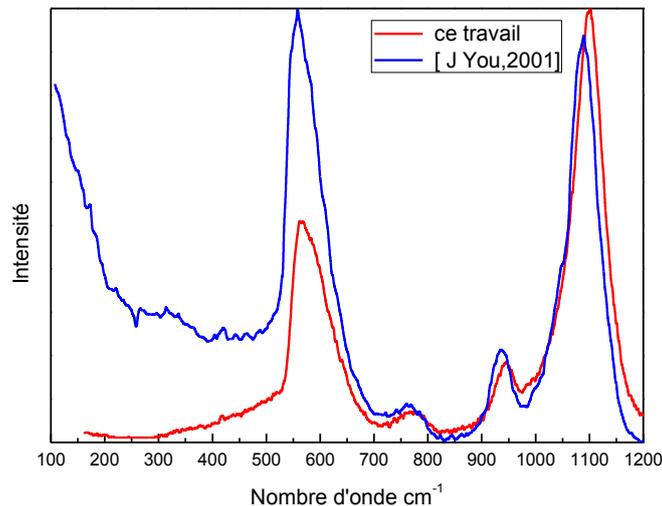


Figure 3. 8 : Spectres Raman du verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.

Ces deux spectres sont presque identiques avec quelques différences (décalage en fréquence et l’amplitude de l’intensité, qui peuvent être dues aux contraintes résiduelles lors de la trempe) [100]. Les décalages en fréquence obtenu par la comparaison de spectres Raman d’échantillons pourtant de même composition sont souvent observés[101]. Ils peuvent être dus à la géométrie de l’optique utilisée et au fonctionnement intrinsèque de l’appareil. D’autre part, il a été montré par [102] un décalage de la bande de vibration de la liaison entre le silicium et l’oxygène pontant Si-O vers les bas nombres d’ondes à cause de la rupture de la liaison Si-O. La différence des conditions de fabrication et opératoires sont aussi des facteurs qui peuvent être à l’origine de ce décalage.

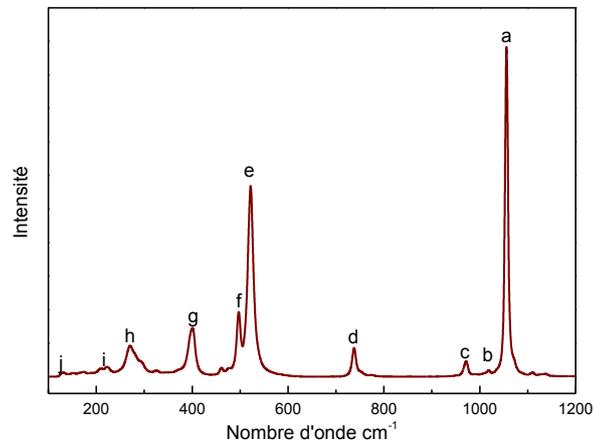
Deux larges massifs sont distingués sur la figure (3. 8) à environ 568 et 1100 cm^{-1} et deux larges et moins intenses vers 776 et 946 cm^{-1} . Cet élargissement des bandes de vibration est dû au désordre connu de la structure du verre.

La région haute fréquence entre 800 – 1200 cm^{-1} montre l'existence des espèces Q_n en particulier Q_3 , Q_2 et Q_1 avec une abondance relative de Q_2 et Q_1 plus évidente par rapport au cristal [99] qu'on verra dans le paragraphe suivant. La bande centrée vers 568 et 776 cm^{-1} respectivement, est due à la distribution des liaisons des distances et des angles [103].

3.4.4.2 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Cristal

La figure (3. 9) suivante présente le spectre Raman du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristal à température ambiante, bien résolu, avec des bandes 'a' et 'e' très étroites permettent l'identification des différents modes de vibrations dont les valeurs de fréquences sont résumés dans le tableau (3. 2).

Figure 3. 9 : Spectre Raman du cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.

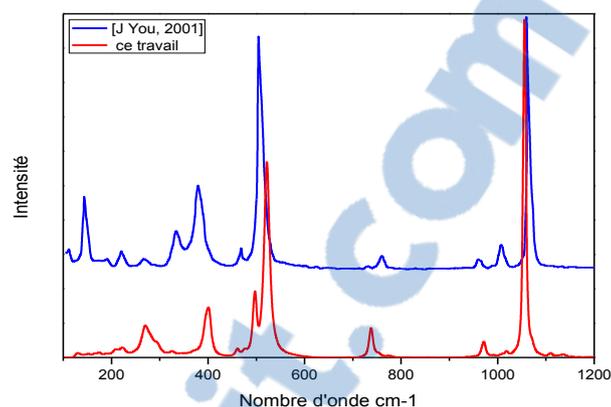


Les principales modes sont relatifs à deux massifs notés a et e et des modes secondaires comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau 3. 2 : Positions de fréquences des modes de vibration.

Bande	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
ν (cm^{-1})	1072	1018	971	738	522	497	401	270	223	131

Figure 3. 10 : Spectres Raman du cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.



Pour pouvoir suivre l'évolution de ces bandes de vibration, nous avons optée pour une déconvolution du spectre de la région haute fréquence 950-1100 cm^{-1} . Afin de reproduire correctement le spectre et en supposant la coexistence des trois entités Q_n (Q_3 , Q_2 et Q_1) un choix de cinq gaussiennes.

La déconvolution montre que la bande intense 'a' contient principalement deux modes de vibration à environ 1056 cm^{-1} et 1072 cm^{-1} respectivement. Le pic centré vers 1072 cm^{-1} montre que le cristal est constitué en majorité des entités Q_3 . Le pic de la bande située à 1056 cm^{-1} de même forme (allure, largeur) confondu dans la bande principale 'a' est attribué aux vibrations d'étirements de Si-BO dans un environnement très ordonné [21], on verra que ce dernier est indispensable pour la reproduction de la bande à hautes fréquences en balayant l'intervalle de température allant de la température ambiante jusqu'à 973 K. Ceci explique l'existence de deux pics de position très proche mais de nature complètement différente qui est bien visible à partir de 373 K avec l'augmentation de la température. Pour ces raisons, on notera dans la suite de cette étude ce pic Q_3' . Deux faibles pics centrés à 971 et 1018 cm^{-1} sont attribués aux petites quantités des entités structurales Q_1 et Q_2 respectivement.

Dans la région de moyenne fréquence spectrale de 400-800 cm^{-1} , on distingue une deuxième bande intense 'e' centrée à environ 522 cm^{-1} ainsi que d'autres bandes 'f' moins intenses correspondants aux modes de flexion des tétraèdres SiO_4 (bending des liaisons O-Si-O).

La bande 'd' aux alentours de 738 cm^{-1} est attribuée au balancement des modes de vibrations des liaisons inter- tétraédriques Si-O-Si.

Les bandes (g, h, i et j) situées dans la gamme spectrale de faibles nombres d'ondes sont attribuées aux modes de vibration du cation Na modificateur du réseau.

La comparaison du spectre Raman à température ambiante de J. You [99] avec le spectre obtenu dans cette étude est montrée sur la figure (3. 10). Un décalage visible en particulier vers les basses fréquences des bandes de vibrations dans la région hautes et moyennes nombres d'ondes est dû probablement à l'effet de contraintes internes (résiduelles) supplémentaires pendant le processus de trempe du système fondu [100]. Ces fréquences sont généralement ont bonne accord avec ceux déduites pour $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristal obtenu par You Jin-Lin [99].

Avant de passer à l'analyse quantitative et qualitative des spectres Raman à hautes températures, il est intéressant de comparer et de discuter les spectres du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à l'état amorphe et à l'état cristallin à la température ambiante, figure (3. 11).

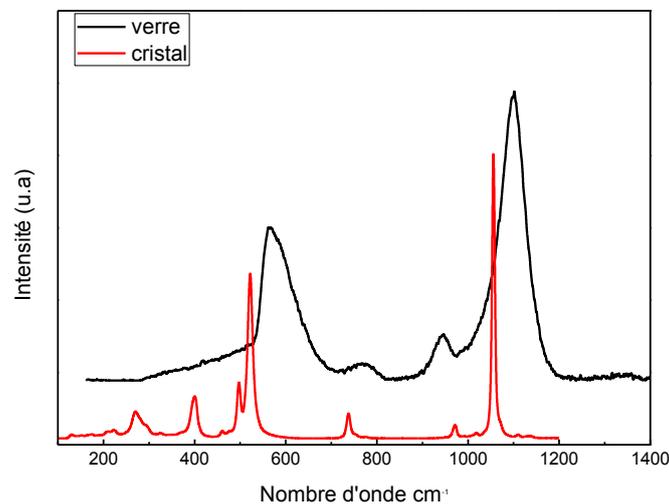


Figure 3. 11 : Spectres Raman du verre et du cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à température ambiante.

L'observation d'un décalage du disilicate de sodium cristallin vers le rouge est observée sur la figure (3. 11). Ce phénomène étant essentiellement dû aux facteurs cités auparavant.

Dans le même contexte que précédemment, nous avons procédé à la déconvolution du massif situé entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, en supposant l'existence des espèces Q_1 , Q_2 , et Q_3 . Les positions des bandes de vibration centrées vers 944 , 1012 , 1092 cm^{-1} correspondent aux entités structurales des oxygènes non pontants Q_1 , Q_2 et Q_3 respectivement.

Le spectre du verre de disilicate de sodium présente des bandes beaucoup plus larges par rapport à son équivalent à l'état cristallin. Par exemple, la largeur à mi-hauteur 'FWHM' vers 944 et 1092 cm^{-1} est d'environ 40 et 67 cm^{-1} respectivement, par contre, à l'état cristallin

ces bandes sont situées à 971 et 1072 cm^{-1} sont de l'ordre de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, on conclut alors directement que cet élargissement des bandes est relatif au désordre important du verre. Cependant, le disilicate de sodium est complètement différent dans la gamme spectrale inférieure à 400 cm^{-1} à l'état amorphe et à l'état cristallin.

3. 4. 4. 3 Spectroscopie Raman in situ à hautes températures sur le verre cristallin (recuit) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à 32.2%

Pour des raisons techniques au laboratoire CEMHTI d'Orléans, les spectres Raman du disilicate de sodium ont été mesurés pour une valeur de température maximale atteignant 973K.

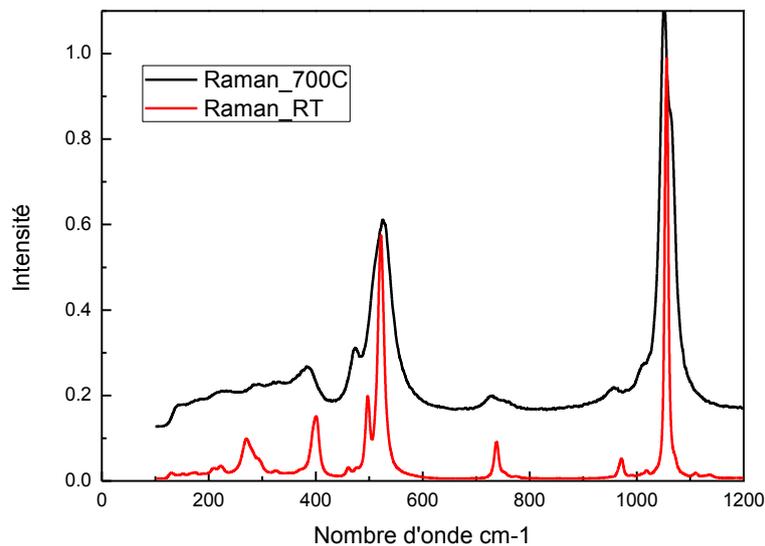


Figure 3. 12 : Spectre initial à température ambiante et spectre final à 973 K mesurés par spectroscopie Raman in situ.

Ces deux spectres (initial et final), figure (3. 12) montrent bien que la structure dans les deux cas est cristalline où le taux de cristallinité diminue (augmentation du désordre) avec la température.

Le détail du suivi de l'évolution des spectres Raman est bien illustré dans la figure (3. 13) montrant un élargissement continu de toutes les bandes de vibrations « a, c, d, e, f, g » accompagné des épaulements de deux pics dans le massif situé à la région de hautes fréquences. La disparition de certaines bandes est également remarquée aussi par rapport

au spectre obtenu à la température ambiante comme la bande 'h' située à environ 270 cm^{-1} et ceux se trouvant en dessous (tous les modes incluant le Na cation modificateur du réseau).

Un autre point important est à signaler concernant le décalage des bandes de vibrations, pour les hautes fréquences le décalage est vers les bas nombres d'ondes (red shift), par contre dans la zone de moyennes fréquences, il est vers les hauts nombres d'ondes (blue shift).

Les variations des positions des nombres d'ondes en fonction de la température sont illustrées dans les figures (3. 14) et (3. 15). A part la température 373K où l'apparition de la bande de vibration vers 1072 cm^{-1} est bien évidente relative aux entités Q_3 , aucun changement de structure n'a été détecté au-dessous de 773 K avec un faible décalage vers la gauche (red shift) observé.

Au-dessus de 773 K, les bandes de vibration des massifs deviennent larges, en revanche les bandes intermédiaires s'affaiblissent avec la disparition totale des bandes inférieure à la fréquence 350 cm^{-1} . Ce constat peut être expliqué à la fois par l'effet de la température ainsi que les effets d'anharmonicité.

La formation de deux pics distincts à 373 K plus larges que le pic principal à la température ambiante montre la dépolymérisation du réseau silicaté.

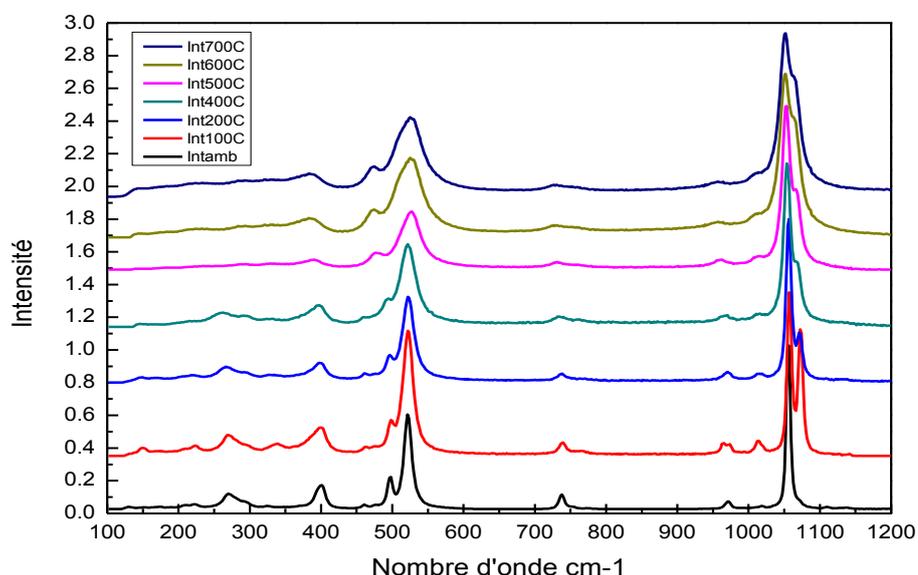


Figure 3. 13 : Spectres Raman à hautes températures du cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

La variation des positions de fréquences dans la gamme de fréquences comprise entre $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ est indiquée dans la figure (3. 14). A cause du degré de recouvrement

des modes de vibrations et la complexité des bandes correspondants aux modes de vibrations des liaisons inter-tétraédriques Si–O–Si, la déconvolution du spectre dans cette zone est plus difficile à entreprendre. Par ailleurs, grâce à la bonne résolution des bandes dans cette région spectrale, nous avons commun tenté de suivre les variations des différents modes correspondants.

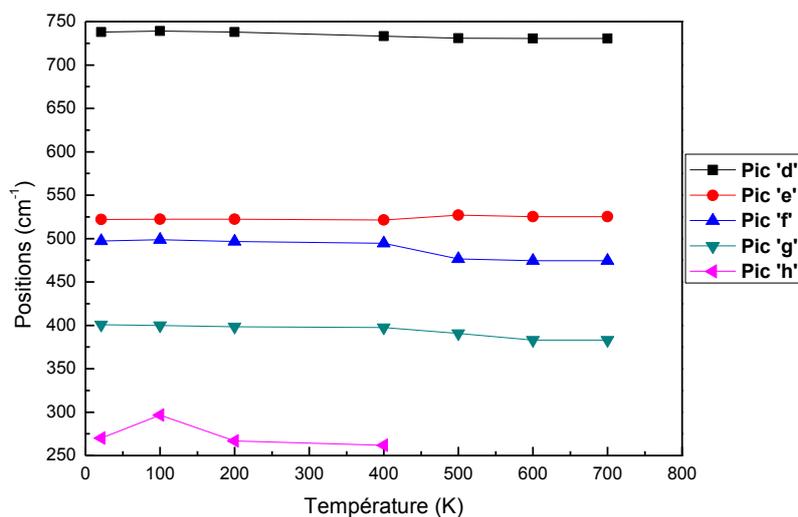
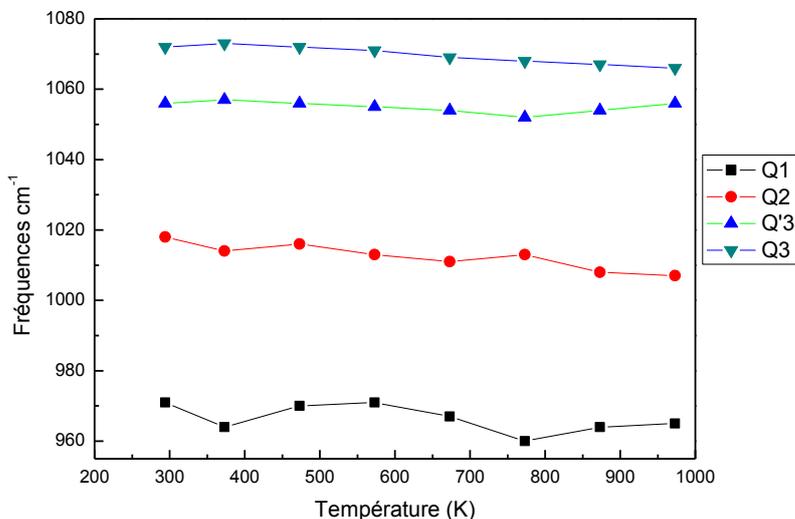


Figure 3. 14 : Variation des positions des nombres d'ondes dans la gamme spectrale [250 - 750] cm-1 en fonction de la température.

La déconvolution à haute fréquences du verre Na₂Si₂O₅ donne la distribution de différentes espèces structurales Q_n. Elle nous permet de tracer les variations des positions des fréquences, largeurs à mi-hauteur, les aires et les intensités en fonction de la température.

Figure 3. 15 : Variation des positions des fréquences dans la gamme spectrale [950 - 1100] cm⁻¹ en fonction de la température.



Les aires des bandes montrent le taux des entités Q_n montrent que le cristal est constitué majoritairement des unités structurales Q_3 et de faibles quantités de Q_1 et Q_2 , figure (3. 17). L'évolution des aires des unités structurales Q_3 montre une augmentation brutale à la température égale à 773 K où on remarque la disparition des bandes dans la partie inférieure à 400 cm^{-1} (zone du modificateur de réseau Na), puis une stabilité à partir de 873 K jusqu'à 973 K. En parallèle, cette évolution est accompagnée par la diminution des aires de la bande correspondante aux modes Q'_3 attribués aux mouvements d'étirements de Si-BO qui quasiment symétrique par rapport à la variation des aires des entités Q_3 . Par contre, les faibles aires de des entités Q_1 et Q_2 présentent approximativement des petites variations.

Figure 3. 16 : Variation des aires des bandes de vibration dans la région spectrale $[950 - 1100]\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la température.

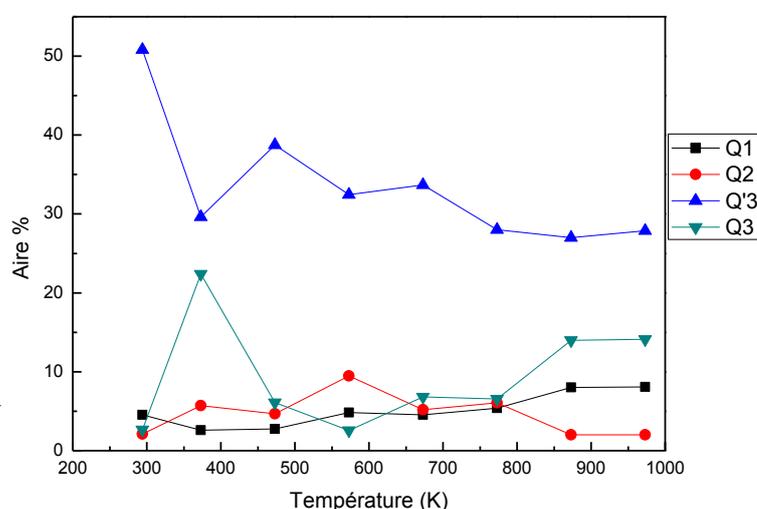
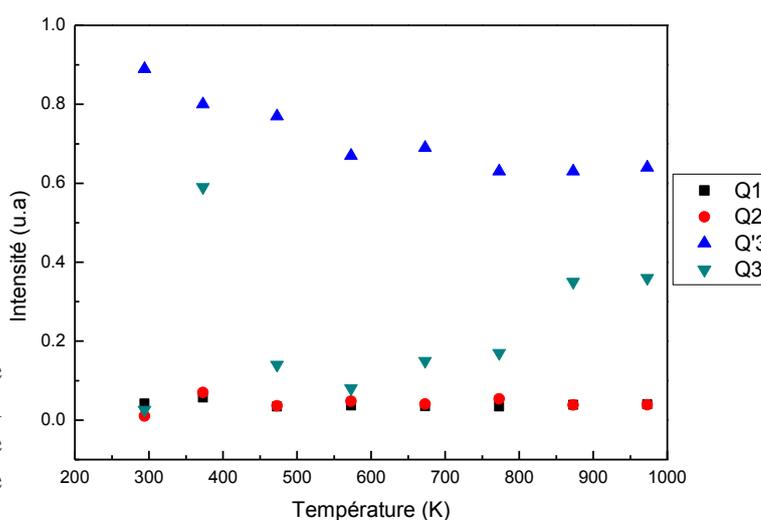


Figure 3. 17 : Variation de l'intensité des bandes de vibration dans la région spectrale $[950 - 1100]\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la température.



A la température 373 K, l'apparition d'un épaulement (double pic) est due à l'effet du sodium montré par le décalage brusque du pic 'h' de 270 à environ 297 cm^{-1} avec un décalage vers les faibles nombres d'ondes de Q_1 et Q_2 , forte augmentation de l'intensité ainsi que l'aire des entités Q_3 figure (3. 14 - 3. 17). De ces constatations, on peut mettre en évidence l'effet du cation Na sur l'amorçage de la dépolymérisation du réseau montré à cette de température.

Le changement de la structure à la température de 773 K par l'absence des bandes à basses fréquence est affecté aussi par un petit décalage de la bande 'e' vers haut nombre d'onde et vers les bas nombres d'onde de la bande 'f'. On note également une diminution de l'aire du mode Q'_3 . On se focalisant sur l'ensemble de ces informations et sur l'évolution de différents paramètres à partir de cette température où la variation des différents paramètres reste inchangé surtout à partir de 873 K jusqu'à 973 K, on peut dire que la structure s'est réorganisée suite à une probable transition de phase vers une autre structure cristalline vers (un autre polymorphe) qui peut se produire dans cet intervalle de température [39].

En conclusion, à partir de cette analyse par spectroscopie Raman :

- La déconvolution des spectres nous a permis de distinguer 3 types d'entités structurales Q_n avec ($n=1, 2$ et 3) ;
- Montrer l'omniprésence d'un ordre structural Si-BO qui n'appartient pas aux unités structurales Si-NBO centré au voisinage de 1055 cm^{-1} noté Q'_3 et indispensable pour la bonne reproduction de la bande de vibration entre 1000-1100 cm^{-1} ;
- Des changements structurales et vibrationnels à la température 373 K et 773 K à considérer pour la suite dans ce travail ;
- Combler la partie spectrale ainsi que les informations et les données relatives aux différents paramètres à savoir : position de la fréquence, largeur à mi-hauteur, l'aire et l'intensité dans l'intervalle de température allant de l'ambiante à 973 K, qui n'a pas été étudiée d'après nos connaissances dans la littérature.

Chapitre 4

Etude du quartz par dynamique moléculaire 'AIMD'

4. 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude effectuée par dynamique moléculaire ab initio type Car-Parinello du polymorphe SiO_2 'quartz' à hautes températures. La structure initiale est le plus stable thermodynamiquement 'quartz- α ' à température et pression ambiantes.

Dans la première partie, nous présentons la structure du quartz correspondante à chaque température étudiée, la méthodologie du calcul de dynamique moléculaire adoptée dans ce travail. Les propriétés structurales calculées à partir de la fonction de distribution radiale $g(r)$ et les propriétés dynamiques et de transports déduites sont également présentées.

La deuxième partie de ce chapitre présente l'étude complète de ce matériau qui montre en générale une bonne cohérence avec l'ensemble des données expérimentales.

4. 2 PRESENTATION DE LA STRUCTURE DU QUARTZ α

La figure (4. 1) présente la maille élémentaire contenant 9 atomes et une structure correspondante à une supercellule $2 \times 2 \times 2$ contenant 72 atomes. A noter que le quartz alpha cristallise dans la phase trigonale dans le groupe d'espace $P3^121$ avec les paramètres de la maille unitaire dans les conditions normales de températures et de pression suivante : $a = 4.913 \text{ \AA}$ et $c = 5.4052 \text{ \AA}$, la densité ρ est égale à 2.65 g/cm^3 . La distance moyenne Si-O est égale à 1.607 \AA et l'angle Si-O-Si de 143.69° [104].

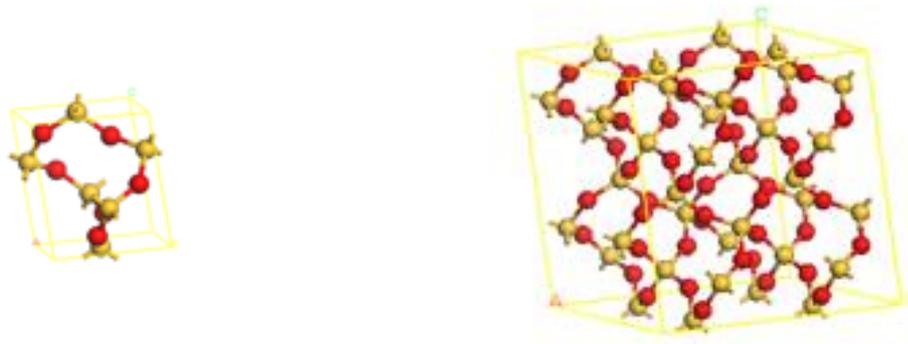


Figure 4. 1 : Maille élémentaire et supercellule du quartz α .

Les paramètres de maille à différentes températures utilisés dans le calcul de dynamique moléculaire obtenus par rayon X [105], sont présentés dans le tableau (4. 1).

Tableau 4. 1 : Paramètres de mailles du quartz à différentes températures [105].

T(K)	298	398	697	773	848	891	972	1078
a (Å)	4.9137	4.9209	4.9509	4.9628	4.9965	4.9972	4.9977	4.9965
b (Å)	4.9137	4.9209	4.9509	4.9628	4.9965	4.9972	4.9977	4.9965
c (Å)	5.4047	5.4091	5.4285	5.4360	5.4570	5.4569	5.4564	5.4546
$\alpha = \beta$ (°)				90				
γ (°)				120				

La transition de phase du quartz α - β se produit au voisinage de la température 848K correspondant au groupe d'espace P6₂22. L'évolution de la densité du quartz correspondante en fonction de la température est montrée dans la figure suivante :

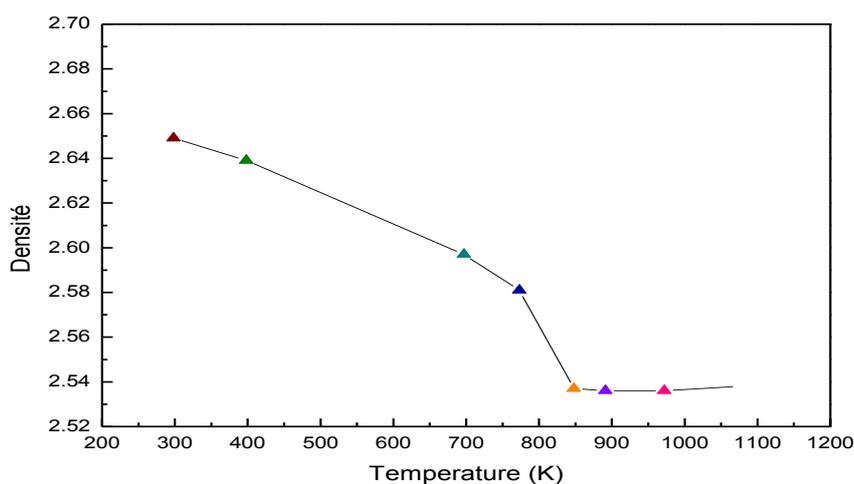


Figure 4. 2 : Variation de la densité du quartz en fonction de la température.

4. 3 METHODES DE CALCULS

La démarche de calcul de dynamique moléculaire ab initio ‘CP’ qui permet de générer les différentes propriétés repose sur les différentes méthodologies ou procédures de calculs :

- 1- Le choix du pseudo-potentiel ;
- 2- Optimisation de la géométrie et de la fonction d’onde à la température souhaitée reste une étape déterminante dans la suite du calcul ;
- 3- Simulation de dynamique moléculaire dans l’ensemble NPT isotherme-isobare

(DM_NPT): production d'une trajectoire avec control efficient de la température et de la pression ;

- 4- Simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT (DM_NVT) : cette méthode permet aussi de produire une trajectoire dipôle pour une production du spectre IR plus fine ;
- 5- Simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble DM_NVE après une DM_NVT ou DM_NPT pour mieux reproduire le spectre IR dans des conditions proches de la réalité.

La phase de Dynamique Moléculaire doit être décomposée en deux étapes :

- Une étape d'équilibre ;
- Une étape de production de la trajectoire.

Le calcul des propriétés (IR, VDOS, $g(r)$, etc) ce fait une fois le calcul de dynamique moléculaire achevé.

4. 4 RESULTATS DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE CP

Dans cette étude nous avons choisi le pseudo-potentiel de type Martin-Troullier dont l'intervalle du cutoff est compris entre [60-120] Rydberg. Plusieurs calculs de la fonction d'onde à différentes valeurs du cutoff, nous ont permis de déterminer la valeur adéquate qui correspond à la plus faible énergie (énergie totale minimale pour la plus petite valeur du cutoff), figure (4. 3).

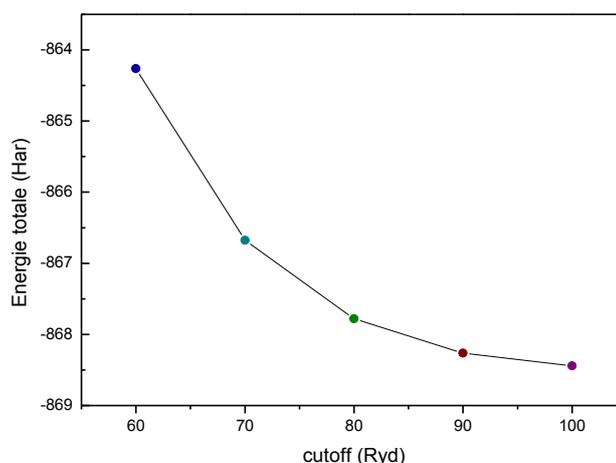


Figure 4. 3 : Variation de l'énergie totale en fonction du cutoff.

La valeur du cutoff choisie est de 90 Ryd, et sera utilisée pour l'ensemble des calculs. La progression des énergies EKS, EKinc, EHAM montrent une bonne stabilité et un bon équilibre durant le temps de simulation par dynamique moléculaire Car-Parinello (les détails de cette partie seront revus dans le chapitre 5).

4.4.1 Propriétés structurales 'Fonction de distribution radiale $g(r)$ '

Nous présenterons dans ce paragraphe les fonctions de distribution radiale des deux atomes constituant le quartz SiO_2 . Par conséquent, il en découle trois paires possibles à savoir : Si-O, O-O et Si-Si qui seront d'abord présentées à la température ambiante, ainsi le suivi de ces fonctions de distributions partielles sera relatif par rapport à ce point de départ. Leurs allures respectives définissent une structure d'un système parfaitement ordonné, figure (4. 4). En effet, la distance égale à 1.65 Å du premier pic du $g_{\text{Si-O}}(r)$ avec une largeur à mi-hauteur égale à 0.12 Å reflète le type d'arrangement des tétraèdres SiO_4 . Le deuxième et le troisième pic situés à la distance 3.52 Å et 4.12 Å sont bien distingués.

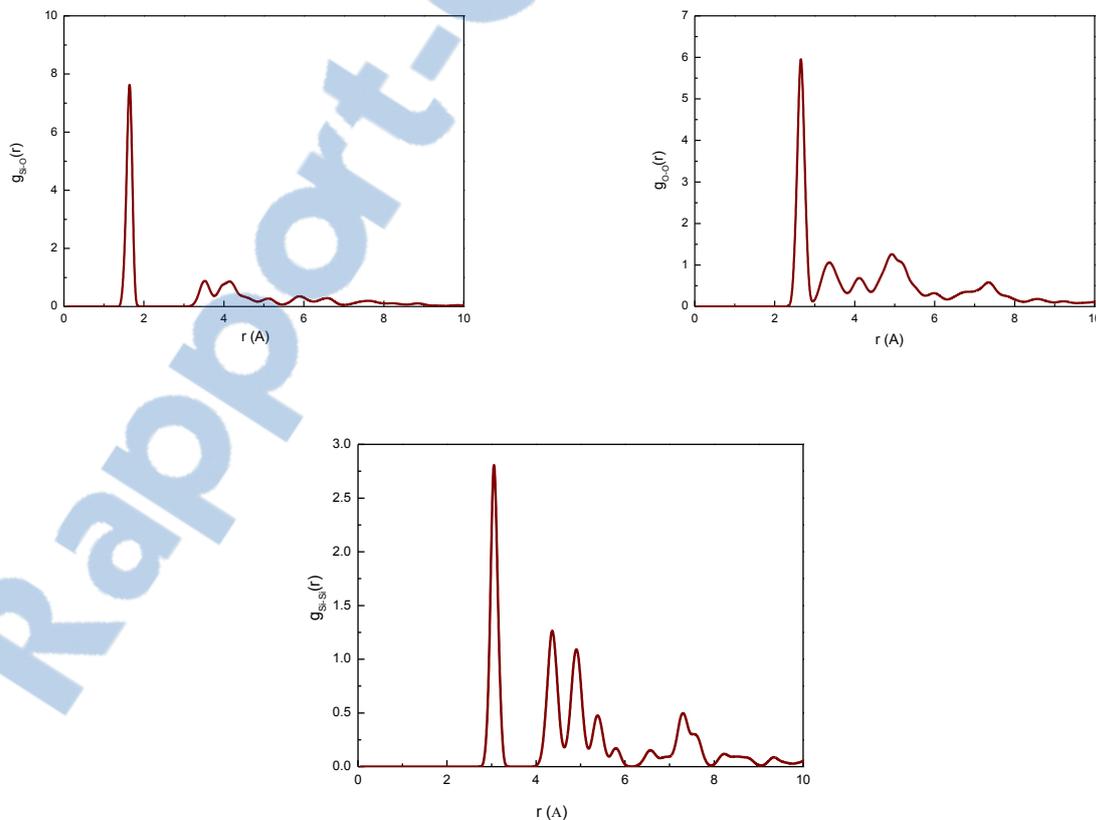


Figure 4. 4 : Fonctions de distribution radiale partielles des paires : Si-O, O-O et Si-Si à température ambiante.

Le premier pic du $g_{O-O}(r)$ à 2.65 Å présentant une faible largeur à mi-hauteur égale à 0.17 Å correspond à la séparation O-O dans un tétraèdre SiO_4 . D'autres pics secondaires sont bien remarqués à environ 3.36 Å, 4.12 Å et 4.96 Å. Pour le cas de la distance de la liaison Si-Si, le premier pic du $g_{Si-Si}(r)$ se trouve à 3.05 Å avec une largeur à mi-hauteur 'FWHM' de 0.14 Å. L'ordre à moyenne et longue distance est explicité par la présence des pics assez intenses et bien symétriques, en particulier à la position égale à 4.36 Å et 4.91 Å.

L'effet du facteur température sur l'évolution structurale sur les fonctions de distribution radiale partielles $g(r)$ des mêmes paires d'atomes : Si-O, O-O et Si-Si est indiqué dans la figure (4. 5).

Les positions du maximum des principaux pics ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur sont regroupés dans le tableau (4. 2). Un ordre local à 298 K et 398 K est remarqué où la 2^{ème} et la 3^{ème} couche du tétraèdre SiO_4 sont bien distinguées. A partir de 697 K, un début bien marqué du désordre structural est clairement distingué au fur et à mesure que la température augmente. Un petit pic est observé à la température 848 K (transition de phase α - β du quartz) dans la fonction $g_{O-O}(r)$ et $g_{Si-Si}(r)$.

On peut voir à la fois, un affaiblissement et un élargissement des premiers pics (première couche de coordination) beaucoup plus prononcé à la température 848K qui est évident sur la largeur à mi-hauteur de O-O et Si-Si illustré par la figure (4. 5).

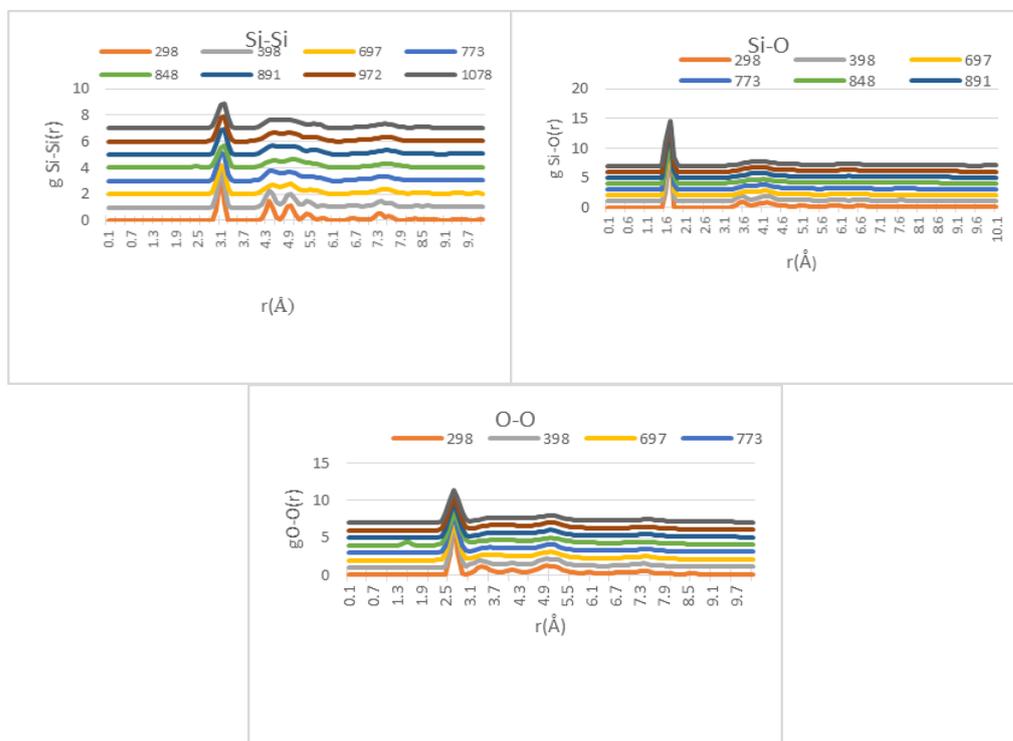


Figure 4. 5 : Fonction de distribution radiale partielle des paires Si-Si, Si-O et O-O en fonction de la température.

Tableau 4. 2 : Position du pic maximum du g(r) avec la largeur à mi-hauteur respective en fonction de la température.

T(K)	298	398	697	773	848	891	972	1078
O-O	0,17	0,22	0,27	0,26	0,32	0,28	0,29	0,314
	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
Si-O	0,12	0,11	0,15	0,15	0,15	0,155	0,161	0,17
	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Si-Si	0,14	0,17	0,24	0,25	0,28	0,258	0,264	0,28
	3,05	3,05	3,05	3,05	3,15	3,15	3,15	3,15

FWHM
 Pic max g (r)

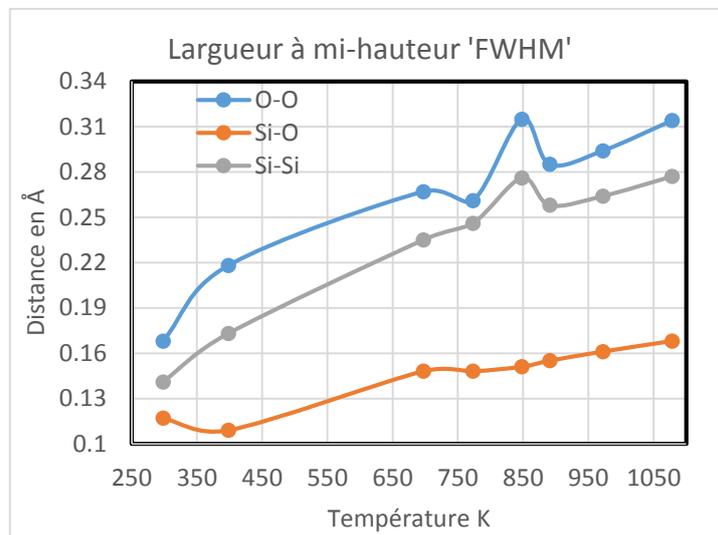


Figure 4. 6 : Variation de la largeur à mi-hauteur du quartz en fonction de la température.

4. 4. 2 Propriétés dynamiques MSD et coefficient de diffusion

Sachant que le coefficient de diffusion D augmente avec la température, nous avons calculés le déplacement quadratique moyen 'Mean Square Displacement' MSD partiel pour les différentes températures étudiés afin de voir l'effet de la diffusion avec le déplacement de chaque atome. Le tableau (4. 3) suivant résume les valeurs obtenues du coefficient de diffusion D et leur évolution en fonction de la température.

Tableau 4. 3 : Coefficient de diffusion de Si et O à différente température.

	298 K	398 K	697 K	773 K	848 K	891 K	972 K	1078 K
MSD-Si	3.51E-10	9.49E-11	4.05E-11	6.95E-10	6.80E-10	4.82E-10	9.59E-10	9.35E-10
MSD-O	3.50E-10	9.55E-11	1.54E-10	7.16E-10	6.82E-10	4.82E-10	9.62E-10	9.36E-10

L'allure du MSD partiel des atomes Si et O dans les trois directions X, Y, et Z à la température $T = 1078$ K est pris comme exemple pour montrer leur déplacement individuel, figure (4. 5). On remarque le déplacement important des atomes de Silicium et d'Oxygène suivant l'axe 'x' alors que leur déplacements suivant les directions Y et Z restent pratiquement constant. Le sens de déplacement est complètement différent d'une température à une autre, en plus l'ordre de grandeur des valeurs des coefficients est difficile à comparer par manque de données dans la littérature. Par ailleurs, les mêmes calculs ont été réalisés sur une maille élémentaire conduisant à des résultats complètement différents. L'effet de taille de la dimension du système ainsi que le temps du déroulement de la dynamique moléculaire ab initio (âge de la simulation) sont des paramètres cruciaux à considérer pour ce type de propriétés.

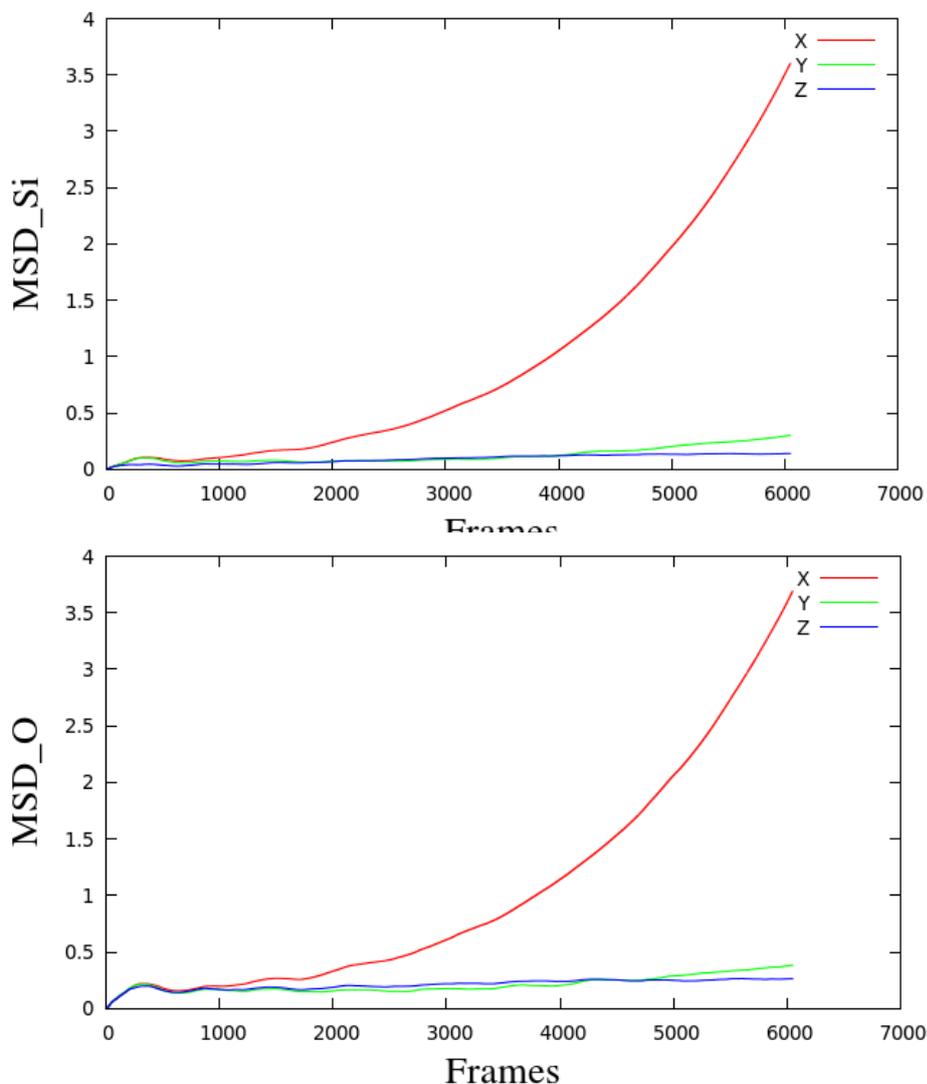


Figure 4. 7 : Déplacement quadratique moyen du silicium et de l'oxygène suivant les trois directions (x,y,z) à la température égale 1078 K.

4. 5 RESULTATS & DISCUSSION SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET VIBRATIONNELLES PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO

Les détails de l'étude par dynamique moléculaire ab initio type Car-Parinello sur le quartz SiO₂ à hautes température a fait l'objet d'une publication internationale suivante :

Eur. Phys. J. B (2017) 90: 172
DOI: 10.1140/epjb/e2017-80176-6

THE EUROPEAN
PHYSICAL JOURNAL B

Regular Article

Ab-initio molecular dynamics and vibrational Raman spectroscopy investigations of quartz polymorph at high temperature

Hayet Sediki^{1,4}, Patrick Simon², Aomar Hadjadj³, and Abdelghani M. Krallafa^{4,a}

¹ Physics Department, Faculty of Sciences, University of Oran 1, Ahmed Benbella, Es-Senia, 31000 Oran, Algeria

² CNRS, UPR 3079 CEMHTI, CS 90055, 45071 Orléans Cedex 2, France

³ LISM, EA 4695, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51687 Reims Cedex 2, France

⁴ LCPM, Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Oran 1, Ahmed Benbella, Es-Senia, 31000 Oran, Algeria

Received 24 March 2017 / Received in final form 5 May 2017

Published online 18 September 2017 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2017

Abstract. Quartz has found a wide range of applications over the past years. In the present work, the temperature dependence of microcrystalline quartz is investigated with Raman spectroscopy and DFT-based molecular dynamics simulations. We aimed to determine the structure at short and medium range distances as a function of the increasing temperature. The dynamics and the structural changes are analysed in terms of time-dependent properties, and the vibrational analysis obtained from calculated dipole trajectory and vibrational density of states (VDOS). The computed data is compared to Raman and infrared spectroscopic measurements. The approach is of a particularly great interest when we focus on the structural behaviour, and the dynamical disorder observed and characterised through geometric and thermodynamic data. The calculations confirm that the infrared and Raman signature as a function of temperature provide a sensitive analysis of the structural behaviour of quartz.

1 Introduction

Silica polymorphs, silicates and silicate-related materials have been the subject of intensive investigations over the last decades [1–4]. Owing to their interesting physical properties and characteristics, these materials have widespread applications in modern technology according to their shape (monocrystalline, polycrystalline, fibre and nano to name a few), their nature (amorphous, crystalline and doped) and their states (liquid or solid). For example, mineral quartz (SiO₂) is used in high technology industries like semiconductors, lamp tubing, microelectronics and solar photovoltaic cells due to its excellent high temperature behaviour such as thermal shock resistance and thermal stability [5].

The prime source of silica is quartz whose phase is thermodynamically stable at ambient temperature and pressure. Silica fibbers studied at high temperature are used as a reinforcement for wave-transparent composites [6]. Alpha-quartz is an important optical and electrical material, also known for its piezoelectric properties, and is frequently used in different devices such as resonators, transducers, wave plates, optical rotators, and compensators [7–11].

Most investigations have focused on the determination of the physical properties and the understanding of the behaviour of these materials under extreme conditions of temperature and pressure. The properties of quartz in its various forms make this crystalline material one of the most used chemical compound in modern technology. As a matter of fact, the α -quartz transforms into different SiO₂ polymorphs, such as β -quartz, tridymite, cristobalite, coesite and stishovite under high temperature and pressure.

The α - β quartz phase transition is observed near 846 K [4], followed by transitions to HP-tridymite at 1143 K and cristobalite above 1743 K. An incommensurate phase lies on a small 1.3 K range between α and β phase [12]. The melting temperature above 1700 K yields fused silica with interesting properties upon cooling when compared to other forms of glasses [13]. The effect of temperature on the Raman spectra has been the subject of several investigations [14].

Most studies over the last few years have focused on the structural changes with α - β transition [15] and thermal expansion of this material [16,17]. Soft mode was observed by Raman et al. in the phase transition from α -quartz to β -quartz [18,19], and the theory of these modes was proposed by Cochran [20,21]. The soft mode is considered as the vibration that characterises the transformation from one phase to the other, where the restoring forces

^a e-mail: a.krallafa@yahoo.fr

disappear and the frequency approaches zero [22,23]. Raman spectroscopy investigations of a variety of microcrystalline quartz and silica have reported the details and assignments of the vibrational mode positions [24].

Recently, the symmetry character of the Raman vibrational modes of quartz was studied with the effect of polarisation direction [25]. Early infrared spectroscopy of SiO₂ polymorphs has classified assignments of vibrational modes in the spectral range from 300 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ [26]. Infrared reflectivity versus temperature up to the β phase was reported by Gervais and Pirou [27] at a later date. The infrared normal spectral emittance spectra for the E symmetry of quartz was used to investigate the structural dynamic disorder [28] in the range of temperature from 295 K to 1880 K.

Recent investigations report the influence that added agents such as Na and K play in the formation and behaviour of high temperature silica polymorphs at soaking times and various temperatures by means of X-ray powder diffraction and ab initio linear-combination of atomic orbitals [17,29]. It should be noted that sodium silicates generally tend to be in the amorphous state and experimental results are not sufficient for crystalline form of Na₂Si₂O₅ system, particularly at high temperature. The subject remains a current topic both in experiments [30] or in calculations [31].

Several theoretical investigations performed at different levels of theory were undertaken over the last decades. Both classical [16] and ab initio [13] molecular dynamics calculations were performed to explain the structural change as a function of temperature in quartz. Crystalline quartz was used to test the precision of the calculated vibrational harmonic frequencies. The main difference between the harmonic approximation [32,33] and the anharmonic approximation when applying extreme temperature and/or pressure conditions lies in the frequency shift effect that is not observed in the harmonic approximation case. Therefore, the physical interpretation of the vibrational properties and the phase transition was strongly related to the unharmonic case, where the role of non-linearity or anharmonicity within such systems was highlighted. It explains the dynamical disorder by the effect of the two main external parameters, on the Raman and IR spectra. The deformation was interpreted as a change of the average positions of atoms [34].

In the present investigations, we aim to determine the structure of quartz at short and medium range distances as a function of increasing temperature. The dynamics of structural changes is analysed in terms of time-dependent properties and vibrational analysis obtained from the calculated dipole trajectory or the vibrational density of states (VDOS).

The computed data is compared to the Raman and infrared [28] spectroscopic measurements. The approach is of great interest particularly when we focus on the structural behaviour and the dynamical disorder observed, and is characterised through geometric and thermodynamic data. The calculations confirm that the infrared and Raman signature as a function of temperature pro-

vides a sensitive analysis of the structural behaviour of the microcrystalline quartz.

2 Computational method

First-principle molecular dynamics simulations were performed using the density functional theory (DFT)-based Car-Parrinello molecular dynamics program (CPMD) [35]. The calculations were performed on a basic unit cell (9 atoms) and a supercell with $2 \times 2 \times 2$ unit cell (72 atoms) with periodic boundary conditions where the lattice parameters were selected from the X-ray data obtained at different temperatures [36].

The electronic exchange-correlation functional used was the gradient corrected functional of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [37]. The valence electrons were represented in a plane-wave basis set truncated at an extended optimized energy cutoff of 80 Ry. The core electrons were treated with the norm-conserving pseudopotential of Troullier and Martins (MT.PBE) [38].

Above room temperature, the vibrational modes are well described by ab initio molecular dynamics simulations including the account for anharmonic effects. In recent investigations [39,40], it has been clearly demonstrated that the temperature plays an important role in the shape of the bands and the anharmonic effect that may be observed in the IR spectra. Ab initio molecular dynamics of the vibrational spectra of small organic molecules were performed in the NVT ensemble [40] and the influence of the simulation time and temperature were reported. In the present work, ab initio Car-Parrinello molecular dynamics simulations are carried out in the canonical ensemble (NVT) at different temperatures with a time step of 1.0 a.u. (0.0242 fs). Prior to the full trajectory calculations, several preliminary runs are performed and an optimized electronic mass parameter of 400 a.u. is selected, a band shift of up to 20 cm⁻¹ is observed for an electronic mass parameter of 100 a.u.

To provide a proper canonical sampling, a Nose-Hoover [41,42] chain thermostat was coupled to each ionic degree of freedom, at a frequency of 3500 cm⁻¹ for the ions and 12500 cm⁻¹ for the electrons. Each simulation starts with an optimised structure and a 2 ps relaxation run, followed by a full calculation of up to 48 ps trajectory over which conformations are averaged. The data are visualized and analysed over trajectories stored every 10 steps using the VMD [43] program. The vibrational spectrum is calculated using the Fourier transform of the dipole time correlation function [44] obtained from the dipole trajectories generated by the CPMD program.

Band assignments of the infrared bands were performed with the vibrational density of states (VDOS) obtained from the Fourier transform of atomic velocity autocorrelation function (VAF) [45–47]. The decomposition of the total VDOS of the microcrystalline material in terms of motions of individual atoms or coupled vibrations of groups of atoms also yielded direct insights into the most salient features of the experimental infrared and Raman

spectra. The structure and conformational analysis were performed through the calculation of the main geometric data along the trajectory. The conformational entropy was calculated from the time series of the main dihedral angles and the probability distribution function (PDF) within the theoretical framework described by Suarez et al. [48].

3 Setup measurements and experimental techniques and procedures

In situ Raman spectroscopy method was used to study quartz subjecting it to increasing temperature from room temperature of 298 K up to 1200 K with a Confocal Invia Reflex Renishaw instrument at the National Centre for Scientific Research (CNRS), CEMHTI in Orléans (France). The heating of the sample was ensured by a platinum furnace (LINKAM THMS 1500) type with a 457 nm argon laser source as excitation line, and using a long working distance SLWD ($\times 20$ magnification) objective. The choice of this violet laser wavelength allowed to limit the effect of thermal emission, which would preclude Raman measurements for higher wavelength excitation lines. The acquisition time was equal to 30 s with two accumulations, a heating rate of 10 °C/min from room temperature up to 500 °C was observed, with an increase of 5 °C/min between 500 °C and up to 700 °C. All spectral data were recorded in the 100–1250 cm^{-1} spectral region and corrected by the Bose-Einstein factor.

4 Results and discussion

The characteristic regions of the spectra, band positions and assignments both for the experimental and theoretical data at room temperature are reported in Table 1. From the calculated spectra, several features are observed, and will be discussed in detail when compared to the experimental data. In the present work, we have reported the experimental measurements performed by De Sousa Meneses et al. [28] corresponding to bands with the E symmetry only. The IR spectra completes our Raman measurements of bands with the A_1 symmetry. The experimental data are discussed with the help of AIMD results extracted from the dipole trajectory and the vibrational density of states.

The AIMD spectra reproduce the bands observed experimentally [28,49] for all temperatures (Fig. 1). The band shapes displayed by the experimental spectra are well reproduced by the calculations at $T = 298$ K (Fig. 2), and the predicted band positions are also in remarkable good agreement when a frequency downshift of 80 cm^{-1} is applied.

It is important to underline at this point that a large value assigned to the electronic mass parameter has a direct influence upon the band shift [50] of the calculated AIMD spectrum. Overall the line shapes of the calculated spectra, fit well the observed experimental bands where differences in intensities in some cases will be discussed

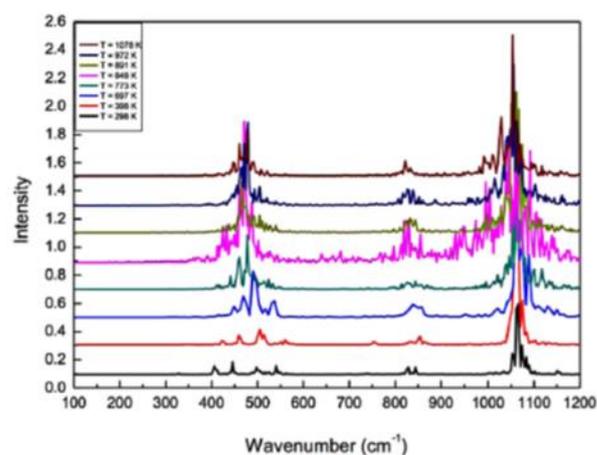


Fig. 1. AIMD infrared spectra of quartz at different temperatures.

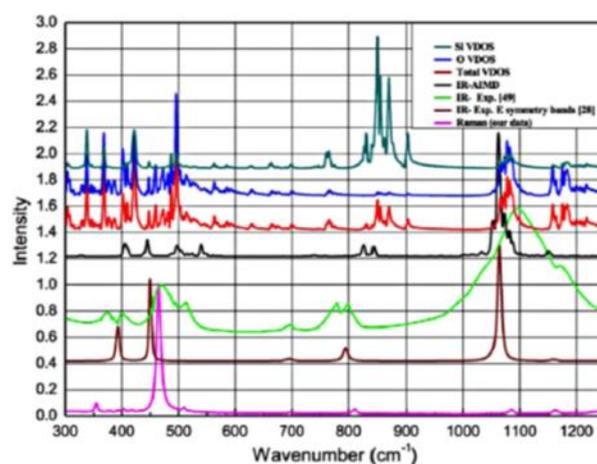


Fig. 2. Experimental and theoretical spectra at $T = 298$ K.

later in detail. Investigations [27] of polarized Raman spectra of α -quartz have reported the symmetry character of the obtained vibrational modes of α -quartz using the selection rules.

The characteristic feature of the temperature effect in the spectra is the shift (10 cm^{-1}) observed at $T = 398$ K and the differences in the band shapes and positions, particularly at temperatures where transitions are most likely to occur. This shift can be attributed to the strong anharmonic coupling present at this temperature and will be discussed further on. The recorded Raman and infrared [28] spectra of quartz are presented in Figures 1–9 with the IR spectra predicted by the CPMD calculations.

First, we discuss the results of the main features of the vibrational spectra for quartz as shown in Figure 1. Ab initio Molecular Dynamics (AIMD) spectra (Fig. 1) take into account all types of vibrational coupling and anharmonicity effects and correlates with the experimental

Table 1. Band assignment, contribution of individual atoms and group of atoms calculated from AIMD spectra. The vibrational density of states is represented in light grey (Fig. 1).

Band	Vibrational mode assignment	Symmetry mode	Raman frequency cm^{-1}	IR frequency cm^{-1} [25]	IR/VDOS AIMD frequency cm^{-1}
<i>k</i>	Distortion Anharmonic coupling	E	126	–	130
<i>l</i>		A1	206	–	200–220
<i>m</i>	Torsional O-Si-O	E	263	265	328
<hr/>					
<i>n</i>	bending	A1	354	–	350–370
<i>o</i>		E	394	397	406
<i>p</i>	Si-O tetrahedron rocking	A1	450	–	420–450
<i>q</i>		Si-O bending	E	464	466
<i>r</i>	Si stretching	E	696	696	541
<i>s</i>	Si-O-Si bending	E	777	801	820–840
<i>t</i>	Si-O stretching	E	1083	1065	1063
<i>u</i>	Si stretching mode between oxygen atoms	E	1161	1149–1190	1150

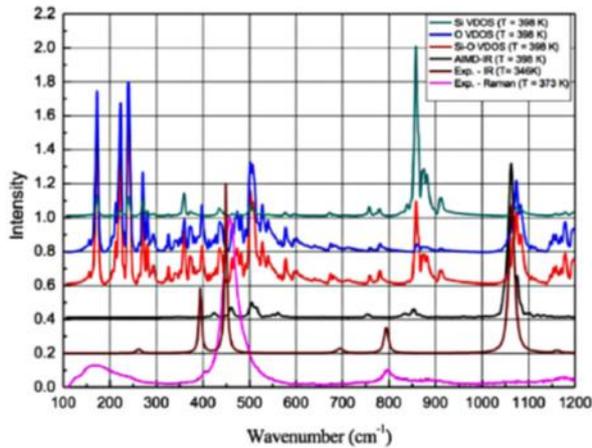


Fig. 3. Experimental and theoretical spectra at $T = 398$ K.

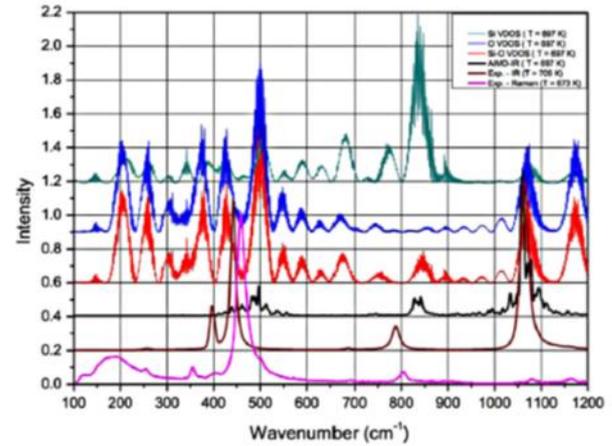


Fig. 4. Experimental and theoretical spectra at $T = 697$ K.

data perfectly. The Raman study revealed that band A attributed to the distortions, in the low frequency region (100 cm^{-1} to 300 cm^{-1}) of the spectrum, is significantly broadened as the temperature increases. The results plotted in Figures 2–9 show the importance of anharmonicity and the perfect agreement with the IR measurements.

Band A is a combination of the *k*, *l*, *m* (Tab. 1) vibrational frequencies, related to the distortion modes. Band A shape and overall width changes significantly with temperature. In order to correlate the band shapes and intensities of the spectra with the structural features of quartz, averages of the main geometric parameters of the complexes were computed over the full trajectories. The results for these parameters are reported in Table 2, along with their standard deviation and fluctuations per picosecond, which provides a measure of the temperature effect temperature upon the structural changes. Band A is a Raman active vibrational mode, the broadening of this band is a consequence of the larger fluctuation of the O-Si-O angles in the lattice, which undergoes drastic changes as the temperature increases exploring conformational landscape that

becomes accessible. The calculated standard deviations of the main geometric data along the trajectory reported in Table 2 clearly show the dynamical disorder that starts at $T = 393$ K in the low frequency region. The VDOS analysis led to the band assignment described in Table 1, which essentially corroborates the proposed experimental band assignments by Jayaraman et al. [51]. However, the present analysis also shows that extensive vibrational couplings occur with increasing temperature.

According to the VDOS spectra, the movement of oxygen atoms is predominant with the increasing temperature particularly at $T = 398$ K. The formation of band A with increasing temperature is observed in the calculated spectra (Figs. 2–9), a consequence of the overlapping between different distortion vibrational modes. Band A has been attributed to the anharmonic coupling [53], and can be rationalized by a greater movement of oxygen and silicon atoms during the early stage of the α to β quartz phase transition, with the vibrational mode *n* at 350 cm^{-1} disappearing at $T = 398$ K and $T = 848$ K. At this stage, the motion of the oxygen atoms predominates as observed

Table 2. Main structural data averages calculated along the M.D. trajectory at different temperatures. The calculated standard deviation is reported between brackets.

Température (K)	298.00	398.00	697.00	773.00	848.00	891.00	972.0	1078.0
Density (g/cm ³) [48]	2.649	2.639	2.597	2.581	2.537	2.536	2.536	2.538
Lattice parameters [48]	$\alpha = \beta = 90 \quad \gamma = 120$							
<i>a</i> (Å)	4.9137	4.9209	4.9509	4.9628	4.9965	4.9972	4.9977	4.9965
<i>b</i> (Å)	4.9137	4.9209	4.9509	4.9628	4.9965	4.9972	4.9977	4.9965
<i>c</i> (Å)	5.4047	5.4091	5.4285	5.4360	5.4570	5.4569	5.4564	5.4546
<i>d</i> _{O-O} distance (Å)	2.6565 (0.0190)	2.6738 (0.0236)	2.6563 (0.0186)	2.6549 (0.0166)	2.6650 (0.0479)	2.6612 (0.0142)	2.6631 (0.0140)	2.6642 (0.0140)
<i>d</i> _{Si-O} distance (Å)	1.6269 (0.0021)	1.6395 (0.0023)	1.6295 (0.0015)	1.7414 (0.7405)	1.7134 (0.3354)	1.6336 (0.0010)	1.6350 (0.0009)	1.6360 (0.0012)
<i>d</i> _{Si-Si} distance (Å)	3.0625 (0.0014)	3.0686 (0.0022)	3.0821 (0.0163)	3.0879 (0.0051)	3.1059 (0.0626)	3.1075 (0.0050)	3.1066 (0.0047)	3.1072 (0.0067)
θ_{O-Si-O} angle	109.3041 (1.0618)	109.8669 (1.4255)	109.4102 (1.0717)	109.6057 (0.8293)	107.5828 (8.4884)	108.9150 (4.1051)	109.4508 (0.7077)	109.5507 (0.7312)
$\theta_{Si-O-Si}$ angle	140.7390 (0.2088)	139.2115 (0.3001)	143.6742 (2.0625)	144.2176 (0.7068)	145.3625 (6.8669)	145.8627 (0.7322)	145.5168 (0.5788)	145.5680 (0.8534)
$\theta_{Si-O-O-O}$ angle	35.291 (0.6010)	35.42690 (0.8126)	35.232 (0.5898)	35.341 (0.5143)	35.634 (8.7694)	35.193 (0.4020)	35.242 (0.4153)	35.203 (0.3407)
ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	5.32	9.31	33.15	33.75	26.02	29.17	36.89	33.57

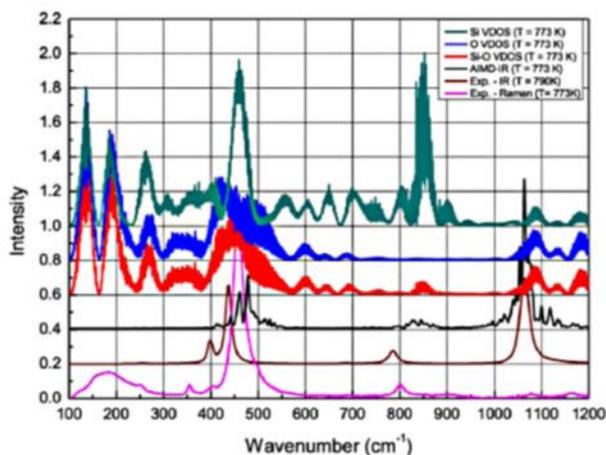


Fig. 5. Experimental and theoretical spectra at $T = 773$ K.

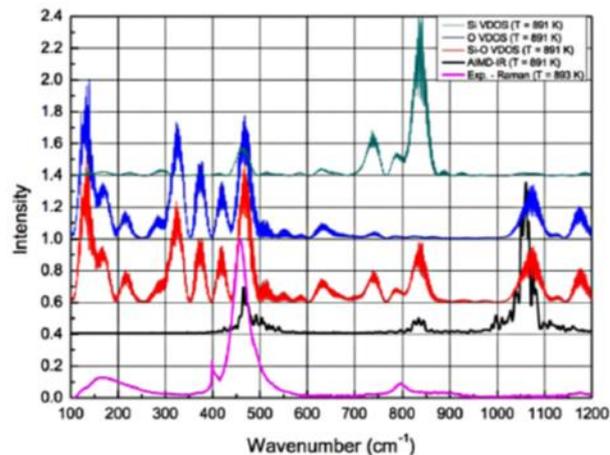


Fig. 7. Experimental and theoretical spectra at $T = 891$ K.

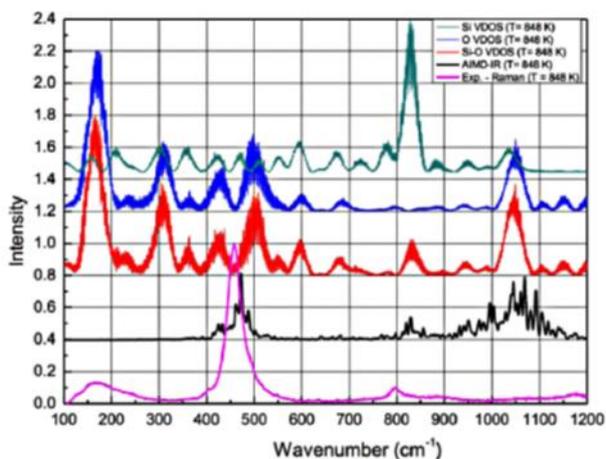


Fig. 6. Experimental and theoretical spectra at $T = 848$ K.

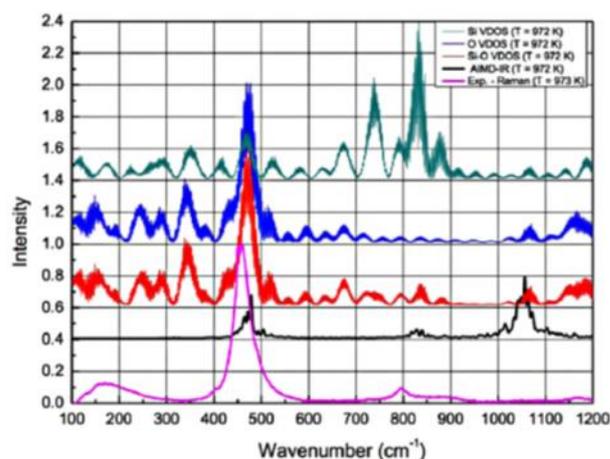


Fig. 8. Experimental and theoretical spectra at $T = 972$ K.

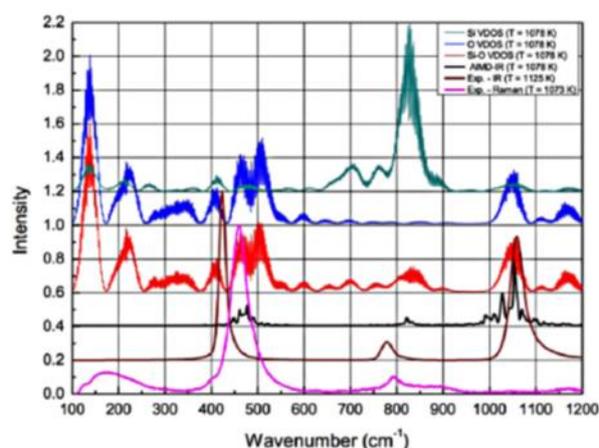


Fig. 9. Experimental and theoretical spectra at $T = 1078$ K.

in the VDOS spectra. The conformational entropy offers additional information on the structural changes as the temperature increases with differences observed at $T = 848$ K (Tab. 2).

Band B is a combination of the o , p and q vibrational modes ranging from 394 cm^{-1} to 464 cm^{-1} and is related to the Si-O bending and tetrahedron rocking vibrational modes. The band displays a shape and an overall width that changes with increasing temperature. The calculated infrared spectra reported in Figure 1 illustrate the formation of band B as temperature increases, starting from a weak peak intensity to a broad intense band. The total VDOS spectra and their decomposition in terms of motions of individual atoms or coupled vibrations of groups of atoms shows that mainly oxygen atoms are involved in these vibrational modes. The dynamic disorder starts at $T = 398$ K with a highest value for $T = 773$ K with a strong wide band for Si atoms is observed at this temperature (Fig. 5) and the largest value for the calculated conformational entropy (Tab. 2). At higher temperature, the decrease of the conformational entropy (Tab. 2) with the disappearance of the Si band in the region of 394 cm^{-1} to 600 cm^{-1} indicates a new structural order.

Band C includes r and s vibrational modes ranging from 600 cm^{-1} to 900 cm^{-1} and is related to the Si stretching vibrational mode, a weak sharp band that becomes more intense with increasing temperature (Fig. 1).

Band D includes t and u vibrational modes ranging from 1000 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} and is related to the Si-O stretching (Si stretching mode between oxygen atom) vibrational mode as observed in the VDOS spectra at different temperatures, the strongest band which in the infrared spectrum becomes even more intense with increasing temperature (Fig. 1). The calculated AIMD spectra is in perfect agreement with the experimental spectra reported in Figures 2–9. Both the calculated and experimental spectra reveal a red shift at $T = 398$ K, followed by a blue shift of the spectrum at higher temperatures. With increasing temperatures, band D becomes wider with increasing anharmonic effects particularly at $T = 848$ K as

a consequence of thermal expansion of the solid. α -quartz is known for its piezoelectric properties [51–53] and its performance is limited with increasing temperature. The loss of piezoelectric properties is often related to the dynamic disorder [51].

5 Conclusion

Car-Parrinello Molecular Dynamics have reproduced the main features seen in the experimentally recorded Raman and infrared spectra in the fingerprint region ($600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), including features arising from structural changes and phase transitions that induce a dynamic coupling of vibrational modes leading to band broadening in the Raman and infrared spectra. The observation is accounted for by the computed dipole trajectories and VDOS analysis.

The structural analysis and the calculation of the conformational entropy gave additional information on the identification of the main critical temperature points. The α to β -quartz phase transition and the changes associated with the dynamical disorder at the start of the heating process are accurately determined with the help of thermodynamic data associated with the theoretical spectra.

The authors are deeply grateful to the National Centre for Scientific Research (CNRS), CEMHTI in Orléans (France) for the experiments and Raman measurements. We are equally grateful to the University of Oran (Algeria) for computing resources and computer time used on Haytham at the UCI (Unité de Calcul Intensif), and to the University of Reims Champagne Ardennes (URCA, France) for computing resources and computer time used on romeo calculator.

Author contribution statement

Conception or design of the work: H. Sediki and A. Krallafa. Computation and resources: P. Simon, A. Hadjadj and A.M. Krallafa. Data collection: H. Sediki. Data analysis and interpretation: H. Sediki, A.M. Krallafa, P. Simon, and A. Hadjadj. Work supervision: A.M. Krallafa and P. Simon. Drafting the article: H. Sediki, A. Krallafa, P. Simon and A. Hadjadj. Critical revision of the article: H. Sediki and A.M. Krallafa. Final approval of the version to be published: H. Sediki, A.M. Krallafa, P. Simon, and A. Hadjadj.

References

1. D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, *J. Non-Cryst.* **58**, 323 (1983)
2. B.O. Mysen, J.D. Frantz, *Chem. Geol.* **96**, 321 (1992)
3. T.M.B. Farias, R.F. Gennari, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe, *Phys. Proc.* **2**, 493 (2009)
4. V. Ranieri, D. Bourgogne, S. Darracq, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, R. Leparç, C. Levelut, A. Largeteau, G. Demazeau, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 224 (2009)

5. R. Haas, S. Prinz, C. Prioux, *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics, Assessment of High Purity Quartz Resources* (Springer, 2012)
6. Y. Zhang, S. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 4698 (2012)
7. J.C. Brice, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 105 (1985)
8. C.Z. Tan, H. Li, *J. Chem. Appl. Phys. B* **86**, 129 (2007)
9. C.Z. Tan, *Opt. Exp.* **16**, 14675 (2008)
10. C.Z. Tan, *Appl. Phys. B* **80**, 875 (2005)
11. E. Hecht, *Optics* (Addison Wesley, New York, 2002)
12. G. Dolino, J.P. Bachheimer, B. Berge, C.M.R. Zeyen, *J. Phys.* **45**, 361 (1984)
13. M. Dracinsky, L. Benda, P. Bour, *Chem. Phys. Lett.* **612**, 54 (2011)
14. Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scudolo, *J. Chem. Phys.* **126**, 194524 (2006)
15. E.V. Burchart, H.V. Bekkum, R.V. Graaf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1161 (1992)
16. K. Kihara, *Phys. Chem. Miner.* **28**, 395 (2001)
17. M. Dapicaggi, L. Pagliari, A. Pavesi, L. Sciancia, M. Merli, F. Franzosconi, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2015)
18. C.V. Raman, T.M.K. Noolungudi, *Nature* (1940)
19. J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974)
20. W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960)
21. W. Cochran, *Adv. Phys.* **10**, 401 (1961)
22. J. Etcheberry, M. Merian, L. Smetsankine, *J. Chem. Phys.* **60**, 1873 (1974)
23. B. Silvi, P. Darco, M. Casse, *J. Chem. Phys.* **93**, 7225 (1990)
24. K.J. Kingma, R.J. Hensley, *Am. Miner.* **79**, 269 (1994)
25. M.M. Islam, Y. Datchi, *Phys. Astron.* **56**, 61 (2015)
26. E.R. Lippincott, A.V. Valkenburg, C.H. Weir, E.N. Bunting, *J. Res. Natl. Bureau Stand.* **61**, 1 (1958)
27. F. Gervais, B. Piriou, *Phys. Rev. B* **11**, 3944 (1975)
28. De Souza D. Menezes, M. Eckow, L.D. Campo, P. Echeguin, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 265402 (2014)
29. R. Dovesi, V. Scandone, C. Rostti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale et al., *CRYSTAL06 User's Manual* (University of Torino, Italy, 2009)
30. K.K. Infija, J.P. Corley, P. Florian, J. Cabana, R.D. Bayliss, F. Blanc, *Chem. Mater.* (2016)
31. X. Lei, Y. Joo, K. Huang, *J. Mater. Chem. A* **3**, 19020 (2015)
32. F.L. Galeener, P.N. Sen, *Phys. Rev. B* **17**, 1928 (1978)
33. W.F. Sherman, G.R. Wilkinson, in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, edited by R.I.H. Clark, R.E. Hester (Heyden, London, 1983), Vol. 232
34. G. Lacazeau, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 678 (2003)
35. CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001
36. K. Kihara, *Eur. J. Miner.* **2**, 63 (1990)
37. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
38. N. Troulier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
39. X. Li, J. Oomens, J.H. Eysler, D.T. Moore, S.S. Iyengar, *J. Chem. Phys.* **132**, 244301 (2010)
40. M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Vohringer, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6608 (2013)
41. S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984)
42. W.C. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985)
43. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* **14**, 33 (1996)
44. H. Folber, V. Kleinschmidt, A. Kohlmeier, *Fourier-version*, 2002-2006
45. S. Gorgalves, H. Bonadio, *Phys. Rev. B* **46**, 12019 (1992)
46. M.P. Gaignot, M. Martinez, R. Vuilleumier, *Mol. Phys.* **105**, 2857 (2007)
47. A. Cimra, T.D. Vaden, T.S.J.A. de Boer, L.C. Snook, M.-P. Gaignot, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 1668 (2005)
48. E. Suarez, N. Durr, J. Mendez, D. Suarez, *J. Comput. Chem.* **34**, 2041 (2013)
49. M. Oczka, V. Fornes, J.V. Garcia-Ramos, C.J. Serna, *Phys. Chem. Miner.* **14**, 527 (1987)
50. M.P. Gaignot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3336 (2010)
51. A. Jayaraman, D.L. Wood, G.R. Manes Sr., *Phys. Rev. B* **26**, 8316 (1982)
52. P. Hermet, *J. Phys. Chem. C* **120**, 126 (2016)
53. J. Hainss, O. Cambon, D.A. Kozm, M.G. Tucker, M.T. Dove, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2968 (2002)

Chapitre 5

Etude du système binaire $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ par dynamique moléculaire 'AIMD'

5. 1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente l'étude du système binaire $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ de la température ambiante jusqu'à la température '1773K' par dynamique moléculaire ab initio type Car-Parinello. La compréhension du comportement structural et vibrationnel sera décrite par la détermination des propriétés déduites de données générées par cette méthode de simulation. Avant d'entamer la production d'une trajectoire de dynamique moléculaire, des étapes de calculs ont été entrepris au préalable à savoir l'optimisation de la géométrie et de la fonction d'onde, suivie d'une dynamique d'équilibre dont les détails seront illustrés par la suite.

5. 2 PRESENTATION DE LA STRUCTURE

Nos travaux porteront sur le disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ qui cristallise dans la phase monoclinique β , dans le groupe de symétrie P121/a1. La maille conventionnelle contenant 36 atomes est représentée sur la figure (5. 1).

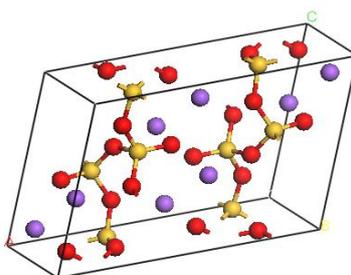


Figure 5. 1 : Structure cristalline $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau suivant la référence [45].

Tableau 5. 1 : Paramètres de maille de la phase cristalline $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

a	b	c	$\alpha = \gamma$	β
12.329	4.848	8.133	90	104.04

5. 3 PARAMETRES DE SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO

Les simulations de dynamiques moléculaires ab initio présentées dans ce travail sont des dynamiques de type Car-Parrinello où la description du système est basée sur l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et une base d'ondes planes par le code CPMD [106]. La fonctionnelle d'échange corrélation employé est la fonctionnelle PBE [107], décrite au chapitre (2). Elle est connue pour donner une bonne description de la structure et de la dynamique du quartz et des binaires.

Seuls les électrons de valence sont pris en compte dans le calcul, l'effet des électrons de cœur étant modélisé par le pseudopotentiel de type Martins-Trouillier [108] avec un choix d'énergie de coupure Ecutoff de la base d'ondes planes utilisée égale à 90 Ry.

Les simulations de dynamique moléculaire 'CP' ont été menés dans l'ensemble NVT avec un pas de temps $\delta = 0.0242$ fs (1 u.a) et une masse fictive des électrons fixée à $\mu = 800$ u. a. La thermalisation du système est effectuée à l'aide d'une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover [109, 110].

5. 4 PROGRESSION DES ENERGIES AU COURS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO TYPE CAR-PARINELLO

Cette partie présentera le comportement énergétique des différentes trajectoires produites par la simulation de dynamique moléculaire Car-Parinello dans l'ensemble canonique NVT à différentes températures. Le suivi de l'évolution des énergies est très utile pour détecter d'éventuelles fluctuations ou des dérives importantes durant la période de production dans une simulation et après le processus de thermalisation. Ceci est assuré par la stabilité sur des temps de simulations, en termes de conservation de l'énergie, de l'algorithme de Verlet.

On rappelle brièvement les définitions des différentes types d'énergie générées par la dynamique moléculaire 'CP' :

- a) **Energie cinétique des électrons 'EKINC'**: Représente l'énergie cinétique fictive des degrés de liberté électronique et varie avec le nombre d'électrons, la masse fictive des électrons et l'énergie cinétiques des ions (électrons du coeur).
 $EKIONS = ECLASSIC - EKS$;
- b) **Energie potentiel 'EKS'** : Appelée également énergie de Kohn-Sham, c'est l'équivalent de l'énergie potentielle dans la dynamique moléculaire classique ;

c) **Energie classique ‘ECLASSIC’** : Représente l’énergie totale dans la dynamique moléculaire classique mais ne correspond pas à la quantité conservée pour la dynamique moléculaire ‘CP’. $ECLASSIC = EHAM - EKINC$;

d) **Energie totale ‘EHAM’** : Représente l’énergie totale du CP-Hamiltonien et correspond donc à la quantité conservée.

5.4.1 Résultats sur les énergies

Dans la suite de nos résultats, on s’intéressera à la variation de la propagation des énergies cinétique, potentielle et totale en fonction de la température qui est illustrée par les figures (1-6).

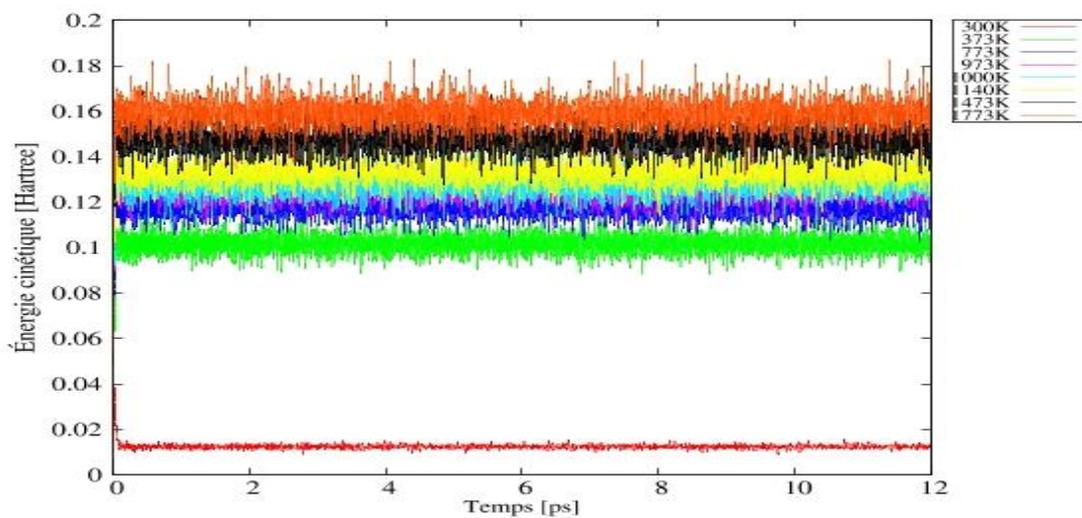


Figure 5. 2 : Comparaison de l’énergie cinétique du système binaire cristallin $Na_2Si_2O_5$ à hautes températures obtenue des simulations de dynamique moléculaire ‘CP’.

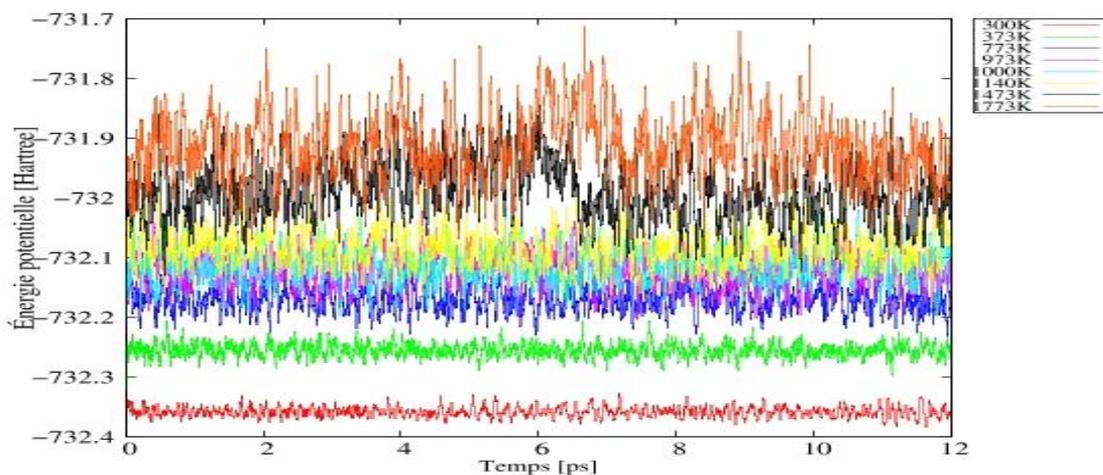


Figure 5. 3 : Comparaison de l’énergie potentielle du système binaire cristallin $Na_2Si_2O_5$ à hautes températures obtenue des simulations de dynamique moléculaire ‘CP’ dans l’ensemble canonique NVT.

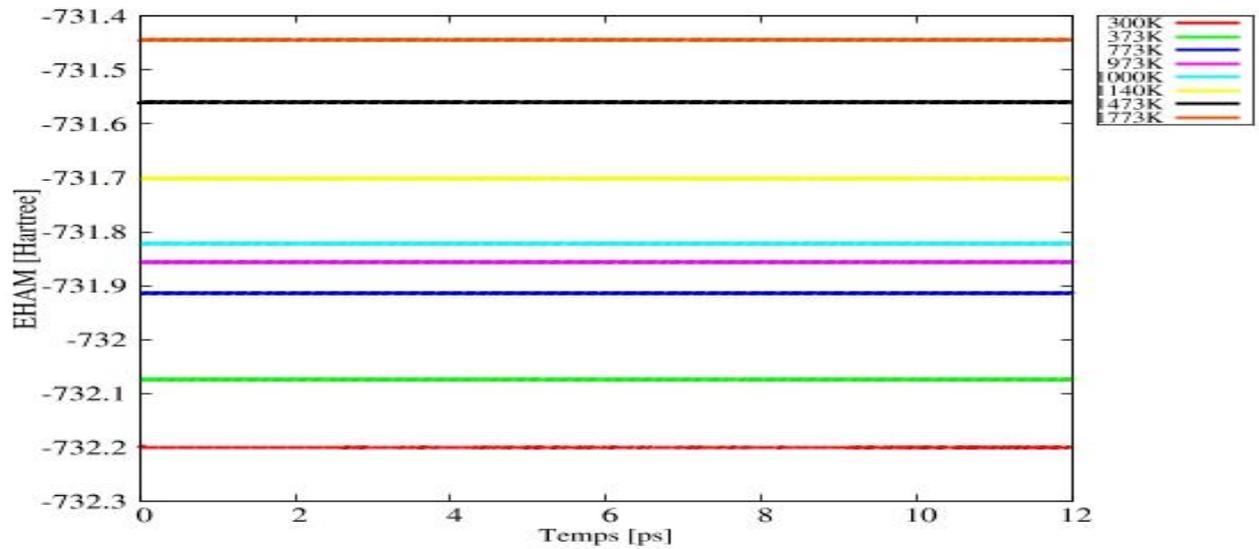


Figure 5. 4 : Comparaison de l'énergie totale du système binaire cristallin $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à hautes températures obtenue des simulations de dynamique moléculaire 'CP'.

L'énergie cinétique reste pratiquement stationnaire à température ambiante et commence à fluctuer progressivement autour d'une valeur moyenne lorsque la température augmente à partir de 373K.

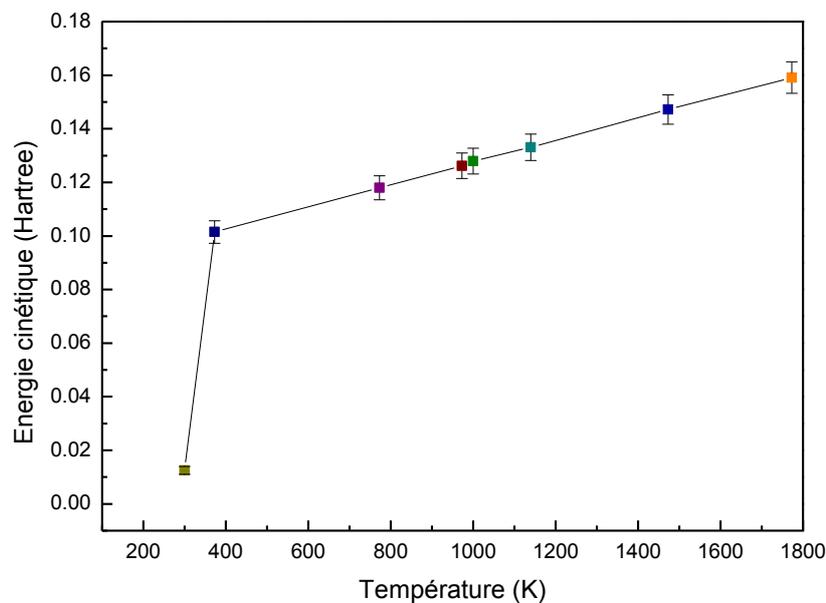


Figure 5. 5 : Variation de l'énergie cinétique des électrons ($\langle \text{EKINC} \rangle \pm \Delta \text{EKINC}$) obtenues au cours de la trajectoire simulée à différentes températures.

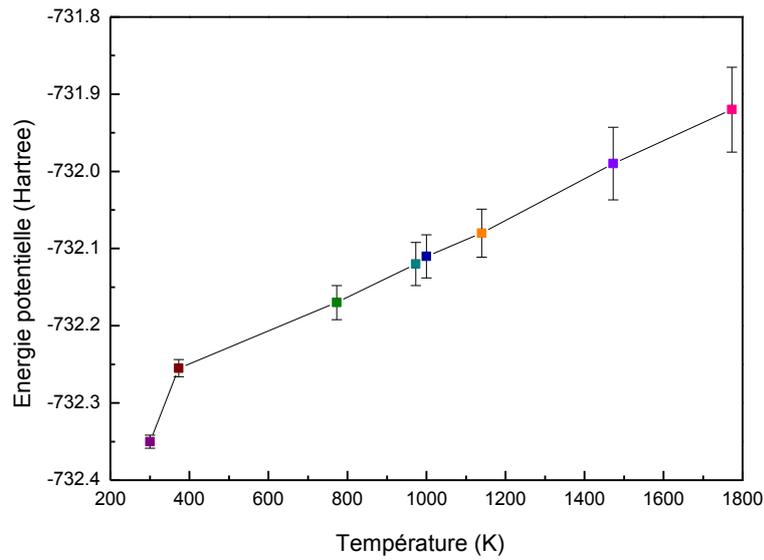


Figure 5. 6 : Valeurs moyennes de l'énergie potentielle 'EKS' obtenues au cours de la trajectoire simulée à différentes températures.

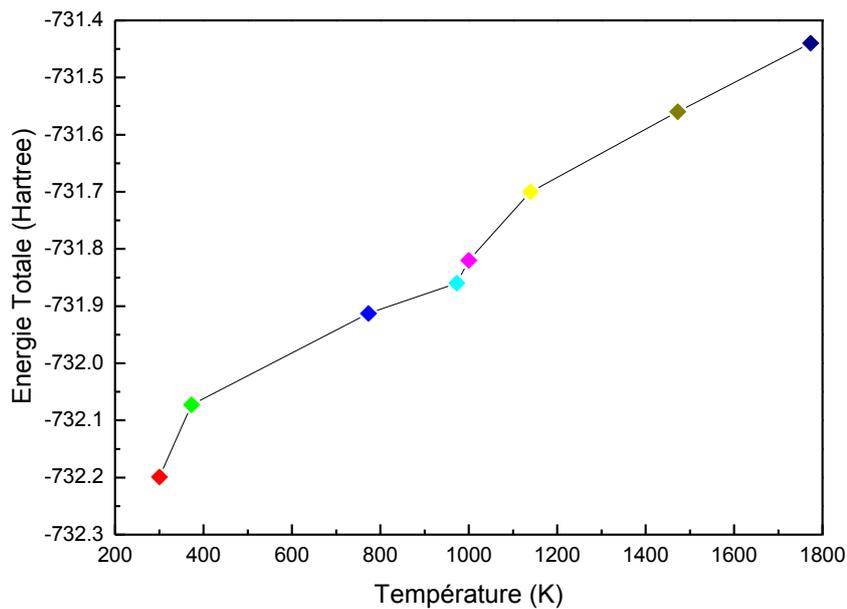


Figure 5. 7 : Valeurs moyennes de l'énergie totale 'EHAM' obtenues au cours de la trajectoire simulée à différentes températures.

D'une manière générale, le bilan énergétique illustré par les figures (5. 2 – 5. 7) montre clairement une conservation de l'énergie totale sur la période (12 ps). De ce fait, la détermination de différentes propriétés peut en découler pour expliquer le comportement de notre système binaire 'Na₂Si₂O₅' en fonction de l'augmentation de la température.

5. 5 PROPRIETES STRUCTURALES

Les études des systèmes binaires de silicates de sodium ont été beaucoup plus effectuées à l'état amorphe et liquide [25, 60-63], à l'état cristallin on trouve très peu de travaux et donc pas suffisamment de données. A courte distance, le verre et le cristal présente une certaine similarité. A cet effet, la comparaison de nos données se fera sur la base des résultats issus des études antérieures expérimentales et de simulations sur le $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ amorphe, liquide et cristallin. A ce jour, aucune étude par simulation de dynamique moléculaire n'a été rapportée sur l'état solide de l'amorphe $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ dans la région des basses températures en dessous de 1000 K.

L'analyse des propriétés structurales se fait par plusieurs méthodes et techniques telles que la diffraction des neutrons et la fonction de distribution radiale. Cette dernière est l'outil fréquemment utilisée pour extraire l'information structurale d'une simulation numérique.

5. 5. 1 Fonction de distribution radiale ' RDF '

Les courbes des fonctions de distribution radiale $g(r)$ permettent d'obtenir les informations structurales à courte, moyennes et longues distance. Le premier pic de la fonction de distribution radiale correspond aux atomes de la première sphère de coordination. La position du maximum de ce pic représente la longueur ou la distance de la paire atomique considérée. Sa largeur à mi-hauteur 'FWHM' reflète le taux d'arrangement des atomes. Ces informations permettront de suivre l'évolution structurale du système binaire à différentes températures.

La figure (5. 7) illustre le résultat du calcul des différentes fonctions de distribution radiale partielles $g(r)$ du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristallin à 300 K. Les six paires : Si-O, Si-Si, O-O, Na-O, Na-Na et Na-Si permettent de visualiser les différentes caractéristiques de la répartition des espèces chimiques les unes par rapport aux autres. L'ordre à courte et longue distance est clairement observé.

La fonction de distribution radiale de la paire Si-O montre un maximum du premier pic très bien défini (très étroit et intense) situé à 1.65 Å avec une largeur à mi-hauteur égale à 0.12 Å. ce qui traduit la nature forte de la liaison covalente Si-O et la présence d'une structure des unités SiO_4 correctement ordonnée. Entre 2 à 3 Å, $g_{\text{SiO}}(r)$ est quasiment nulle montrant que la rupture de la liaison Si-O est assez rare avec des tétraèdres SiO_4 robustes ou rigides. Des pics secondaires les plus proches sont situés à environ 3.25, 3.63 et 4.1 Å respectivement.

Le premier pic du spectre de la fonction radiale de la paire O-O se trouve à la distance 2.65 Å. L'existence des pics secondaires bien prononcés autour de 3.51 et 3.97 Å est remarquée.

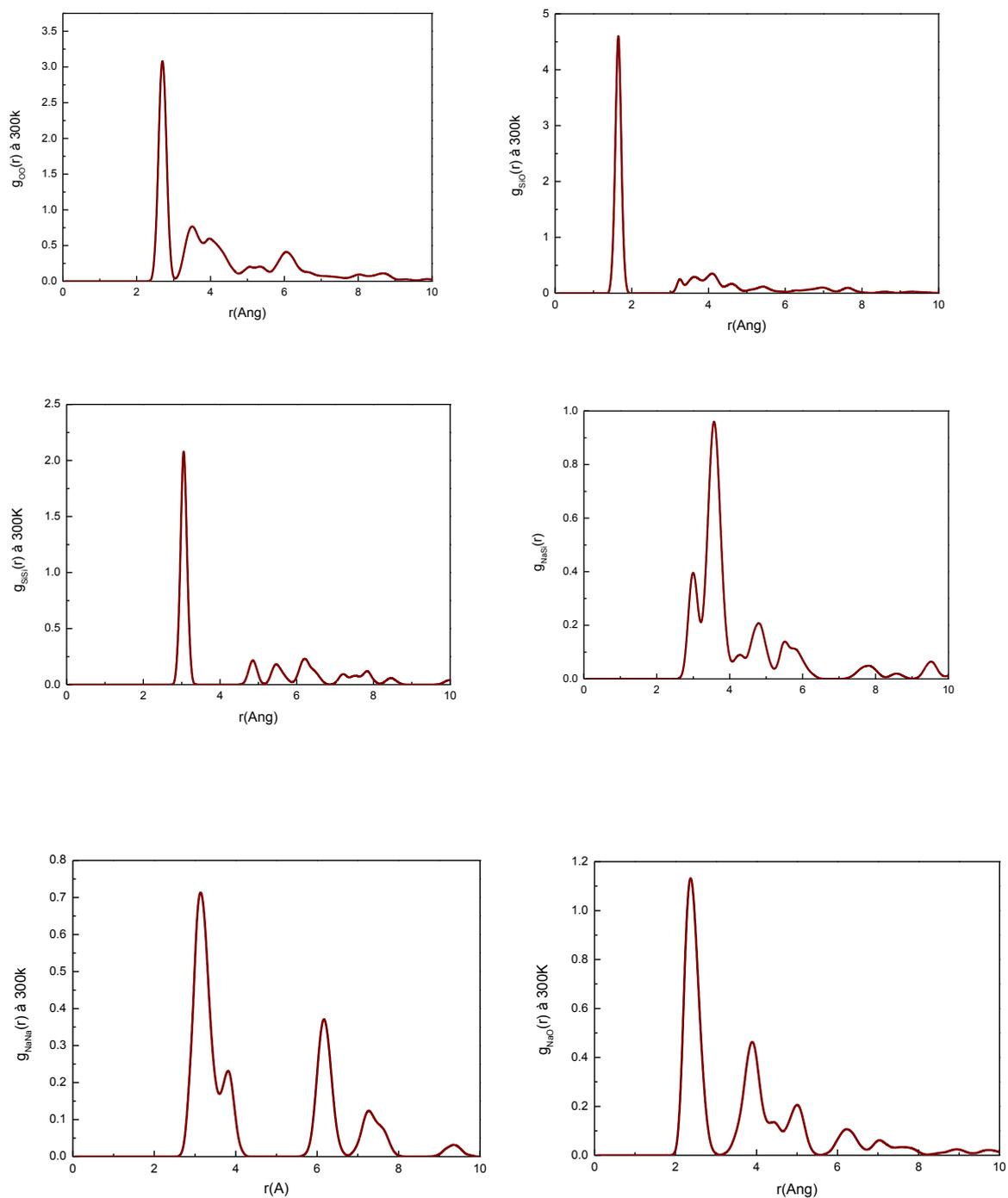


Figure 5.7 : Fonctions de distributions radiales partielles des six paires du cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à 300 K.

Pour le cas du verre binaire $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$, le second pic égal à 3.5\AA a été observé par l'étude expérimentale de diffraction de neutrons [33] et par simulation de dynamique moléculaire [30]. Ce dernier a identifié l'origine de ce pic aux atomes d'oxygène non pontants 'NBO'.

La fonction de distribution radiale $g_{\text{Na-O}}(r)$ présente un premier pic maximal à 2.35\AA suivi de deux pics secondaires assez importants vers 3.90 et 5\AA . Le minimum du pic principal de la fonction de distribution radiale $g_{\text{Na-Na}}(r)$ à environ 3.15\AA n'est pas bien défini et présente un épaulement d'un deuxième pic moins intense égal à 3.82\AA . L'effet inverse est observé pour fonction de distribution radiale $g_{\text{Na-Si}}(r)$ où le premier pic situé à 2.99\AA est plus faible que le second pic à 3.55\AA .

5. 5. 2 Effet de la température sur la fonction de distribution radiale RDF

L'évolution des fonctions de distribution radial partiels $g_{ij}(r)$ de toutes les paires est élucidée par la superposition de ces fonctions à différentes températures présentées dans la figure (5.8).

Le passage d'un système ordonné à un système désordonné est bien explicite sur les fonctions de distribution radial partiels $g_{ij}(r)$ sous l'effet de la croissance de la température. On peut constater une modification de l'organisation structurale d'un ordre à courte et longue distance qui sera limité uniquement à un ordre à courte distance confirmant ainsi une transition de la phase solide à une phase liquide.

En conséquence, on remarque une diminution de l'intensité du premier pic principal des fonctions de distribution radiale partielles pour toutes les paires considérées accompagnée d'une élévation de la largeur à mi-hauteur.

La distance de liaisons moyennes qui correspondent au premier pic de la fonction de distribution radiale partielle reste constante pour les Si-O, Si-Si et O-O pour toutes les températures. Par contre, la deuxième catégorie de paires impliquant le sodium 'Na' montre également des changements par rapport à la position du premier pic de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ dans des régions de température bien spécifique. Par ailleurs, on constate l'affaiblissement de l'intensité des pics secondaires et dans des cas leurs disparitions.

Le pic maximum et la largeur à mi-hauteur 'FWHM', issus de ces fonctions de distribution radiale pour toutes les températures étudiées, sont résumés dans le tableau (5.2).

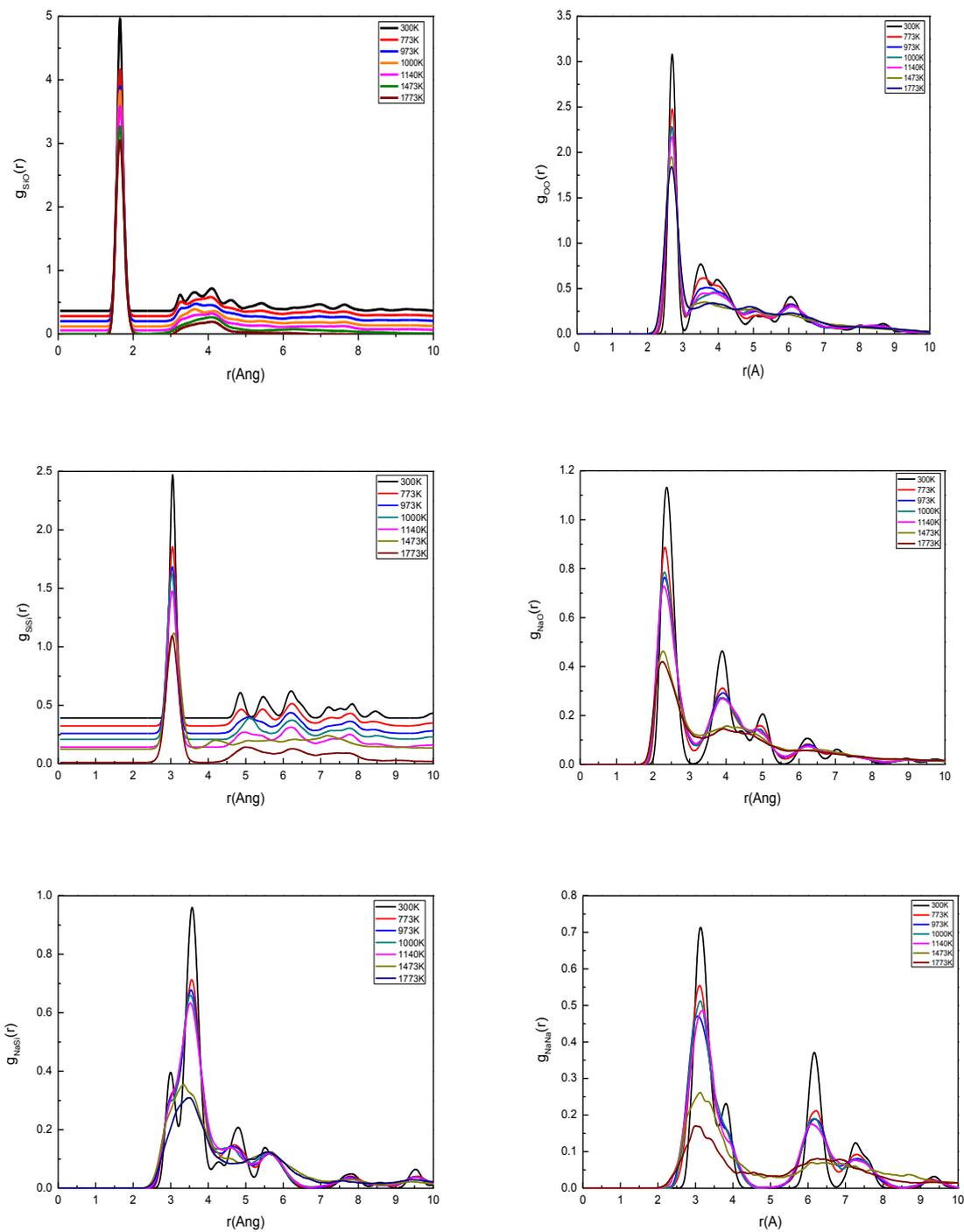


Figure 5. 8 : Fonction de distribution radiale partielle de la paire en fonction de la température.

On distingue deux catégories de paires :

1. Si-O ; Si-Si et O-O ;
2. Na-O ; Na-Na et Na-Si.

1^{ère} catégorie : Les variations des distances entre les paires Si-O, O-O et les Si-Si décrites des RDF sont identiques pour toutes les trajectoires. L'effet de température sur les distances des paires Si-O, O-O et les Si-Si est montré par leurs largeurs à mi-hauteur FWHM.

Tableau 5. 2 : Paramètres décrivant la structure cristalline β -Na₂Si₂O₅ en fonction de la température.

T (K)	300	373	773	973	1000	1140	1473	1773	Verre à Tamb [111]	Verre à Tamb [112]	Verre à Tamb [33]
Si-O	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.62	1.61	1.619
	0.12	0.13	0.16	0.17	0.17	0.19	0.22	0.23	0.1	-	-
Si-Si	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.18	3.12	3.08
	0.14	0.17	0.24	0.27	0.28	0.28	0.40	0.36	0.19	-	-
O-O	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.60	2.59	2.63
	0.23	0.25	0.30	0.33	0.33	0.35	0.41	0.43	0.2	-	-
Na-Si	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55	3.35	3.45	3.27	3.28	-
	0.39	0.41	0.58	0.69	0.69	0.82	1.18	1.14	0.7	-	-
Na-O	2.35	2.35	2.35	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.24	3.15	2.36
	0.39	0.45	0.49	0.56	0.56	0.59	0.74	0.74	0.55	-	-
Na-Na	3.15	3.15	3.15	3.05	3.15	3.15	3.15	2.95	3.17	3.15	-
	0.42	0.48	0.62	0.78	0.71	0.74	1.11	1.02	1.0	-	-

■ Pic max g (r)
FWHM

Ainsi pour les Si-O on remarque une croissance de la FWHM en fonction de la température de (0.12-0.23) Å, en comparaison avec [111] pour le verre Na₂Si₂O₅ elle est de l'ordre de 0.1 Å à température ambiante et de 0.12 Å dans notre cas, montrant la similarité de cette liaison à courte distance pour les deux forme (cristalline et amorphe). L'élargissement du premier pic avec l'augmentation de la température explique le passage d'une structure ordonnée vers une structure désordonnée. Cette constatation est remarquée également pour les paires O-O où la FWHM varie entre 0.23 et 0.43 Å pour une température ambiante à 1773 K. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux [111] à la température ambiante avec une valeur de 0.2 Å.

L'allure des courbes de la RDF de toutes les paires en fonction de la température montre clairement le passage de l'état cristal ensuite l'état amorphe pour terminer à l'état liquide. Par contre, dans le cas des paires Si-Si la croissance de FWHM devient plus importante à la température 1473 K passant (0.29-0.4) Å puis diminue légèrement à 1773 K d'une valeur égale à 0.355 Å. Un bon accord est à noter toujours à la température ambiante qui varie entre

0.14 et 0.19 Å par [111].

Les résultats ont été comparés aux travaux antérieurs qui sont représentés dans le tableau (5. 2).

2^{ème} Catégorie : La position du premier pic n'est pas constante, donc l'effet de la température est visible à la fois sur les distances des liaisons des paires considérées et de leurs largeurs à mi-hauteur.

Pour Na-O : la distance de la paire Na-O égale à 2.35Å à température ambiante diminue jusqu'à 2.25Å et elle restera constante pour les températures supérieure ou égale à 973K. La largeur à mi-hauteur à température ambiante est égale à 0.394 Å comparée selon [111] à 0.55 Å pour le verre Na₂Si₂O₅. Ceci montre la différence qui réside entre le cristal et le verre par l'effet du sodium Na. D'autre part, l'augmentation de la température est accompagnée par l'augmentation du FWHM qui devient plus important environ 0.74 Å pour des valeurs presque égales à 1473 K et 1773 K. Entre 973 K et 1140 K la largeur croît légèrement de l'ordre [0.55-0.59] Å montrant une certaine similarité entre le verre à l'état amorphe dans cette gamme de température.

Pour les Na-Na : dans ce cas un décalage du pic Na-Na vers des valeurs inférieures à 3.15 Å est remarqué, à température égale à 973 K est d'une valeur égale à 3.05 Å et à température égale à 1773 K la valeur devient alors égale à 2.95 Å suivi d'une diminution de la FWHM. Pour les autres températures et la même valeur du pic, on remarque une croissance de la largeur à mi-hauteur 'FWHM'.

Pour les Na-Si : De même pour les ces paires on remarque un changement de position de 3.55 Å avec un décalage vers la gauche à température égale à 300 K, à 1473 K de 3.35 Å enfin à 1773 K de 3.45 Å avec une diminution de la FWHM dans cette température.

En comparaison avec la FWHM du verre à température ambiante qui est de l'ordre de 0.7 Å, on distingue la même valeur dans l'intervalle [973-1140] K qui correspond à l'étape de la transition de l'état solide vers l'état liquide, déjà constaté pour les paires Na-O.

La position du pic et de la 'FWHM' entre les températures 1000 K et 1140 K reste constant et similaire à celui d'un verre, l'étude de [99] confirme cette constatation par spectroscopie du disilicate dans ces trois états cristallin, verre et liquide.

5. 6 VARIATIONS DES DISTANCES

L'analyse statistique des liaisons entre les atomes Si, O et Na en fonction du temps sur toute

la trajectoire de la dynamique moléculaire nous a permis d'étudier l'évolution de la conformation. L'indexation des atomes permet de cibler les distances de la paire Ai-Bj à calculer au cours du temps de la dynamique moléculaire puis de déduire la valeur moyenne correspondante mesurée à partir de toutes les distances obtenues pour chaque température, figure (5.9). L'intérêt de cette méthode réside dans la possibilité de suivre n'importe qu'elle liaison choisie à la fois en fonction du temps et de la température. Le même principe a été adopté pour le calcul des angles de liaisons.

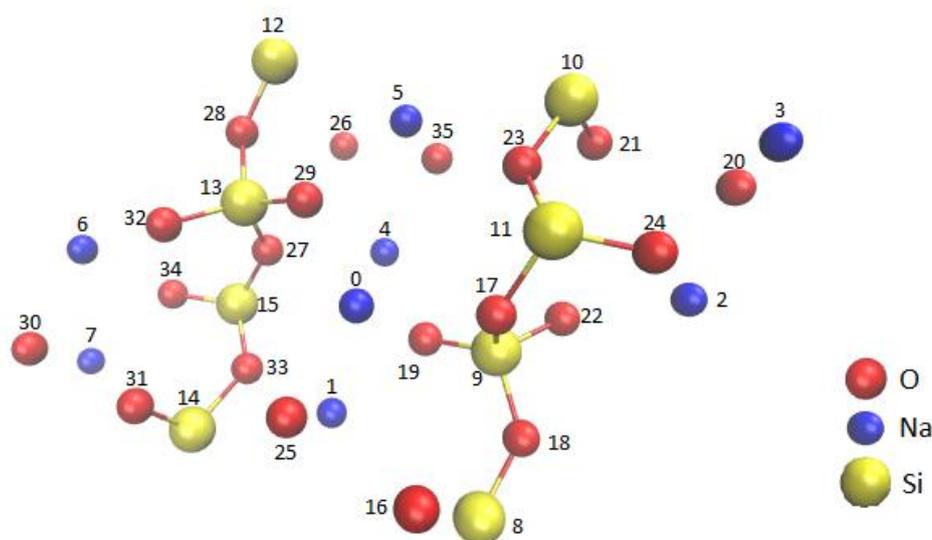


Figure 5. 9 : Indexation des atomes représentant la maille élémentaire de la structure β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

La figure (5. 10) montre un exemple de variation de la distance de la liaison $\text{Na}_0\text{-Si}_9$ sur toute la trajectoire de dynamique moléculaire 'CP' à la température de 300K.

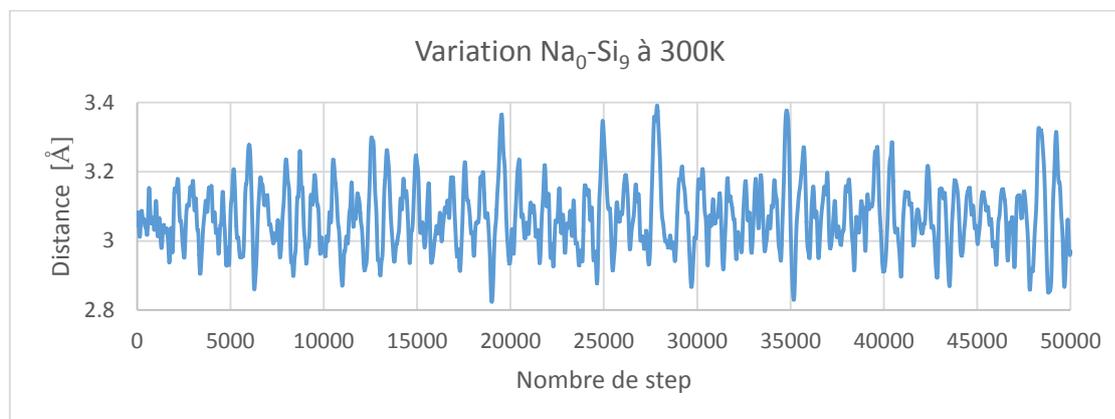


Figure 5. 10 : Variation de la distance $\text{Na}_0\text{-Si}_9$ sur la trajectoire de dynamique moléculaire *ab initio* 'CP' à 300 K.

Les valeurs moyennes d'une seule distance la paire Na-Si prise comme exemple la paire 'Na₀-Si₉' sont résumés dans le tableau (5. 3) et son évolution en fonction de la température est montrée sur la figure (5. 11).

Tableau 5. 3 : Distances moyennes entre atomes calculées sur toute la trajectoire de dynamique moléculaire 'CP'.

T (K)	300	373	773	973	1000	1140	1473	1773
Na ₀ -Si ₉	3.0691	3.0757	3.1089	3.1642	3.3587	3.2272	4.4091	3.6486
	0.0964	0.1188	0.1858	0.2632	0.2828	0.2872	0.9852	0.8446

■ Pic max g (r)
FWHM

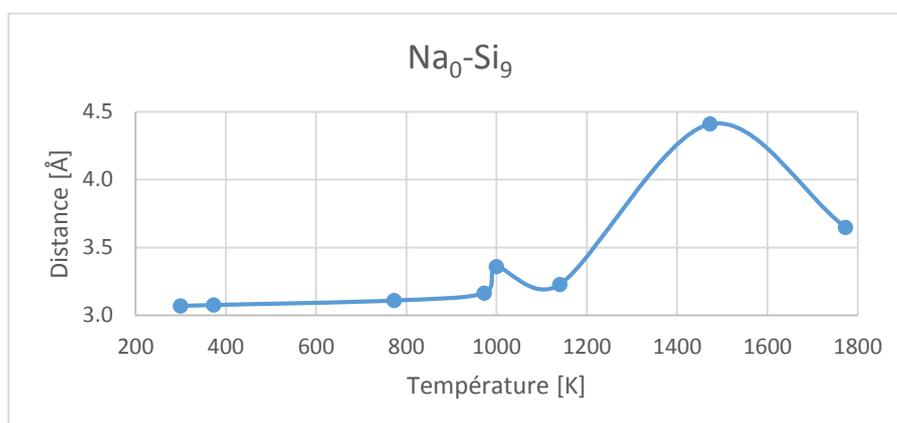


Figure 5. 11 : Evolution de la distance moyenne Na₀-Si₉ en fonction de la température obtenue par dynamique moléculaire.

L'exemple montré pour le Na₀-Si₉, montre la possibilité d'une dispersion de calculs des distances et des angles en fonction d'abord du temps puis en température. A cause de cette distribution, l'analyse statistique que nous présentons dans ce paragraphe est toujours suivie par son écart type. Ce dernier est une mesure de la dispersion (distribution) des valeurs de la variable aléatoire choisie autour de la moyenne. Si les valeurs tendent à se concentrer au voisinage de la moyenne, l'écart type est faible tandis que s'ils tendent à se disperser plus loin, alors l'écart type est grand.

Les moyennes des distances entre les paires d'atomes obtenues avec leurs écarts types sont représentées dans le tableau (5.4) et tracées dans la figure (5.12) pour illustrer le changement

structurale. Contrairement aux fonctions de distribution radiale, une variation des distances est bien remarquée, en particulier à hautes températures ($T \geq 1473\text{K}$). Ces distances montrent une variation conformationnelle de toute la structure au cours du temps de la dynamique moléculaire pour chaque température choisie.

Tableau 5. 4 : Distances moyennes entre atomes calculées sur toute la trajectoire de dynamique moléculaire ‘CP’.

T (K)	300	373	773	973	1000	1140	1473	1773
Na-Na	3.1675	3.1744	3.1589	3.1616	3.1583	3.1645	3.8740	4.3360
	0.1483	0.1564	0.2320	0.2848	0.2767	0.2987	0.8710	0.9530
Na-O Globale	2.5573	2.5179	2.4603	2.5461	2.5842	2.5567	3.4182	3.4535
	0.1227	0.1409	0.2109	0.2717	0.3005	0.3191	0.9679	1.0908
Na-O lié	2.7200	2.6235	2.5134	2.6678	2.7397	2.6757	3.5859	3.6995
	0.1306	0.1551	0.2379	0.3322	0.3751	0.3924	0.8644	1.0789
Na-O non lié	2.3945	2.4123	2.4072	2.4243	2.4287	2.4377	3.2505	3.2074
	0.1148	0.1266	0.1838	0.2113	0.2260	0.2459	1.0714	1.1027
Na-Si	3.4467	3.4530	3.4782	3.4903	3.5024	3.4915	4.7328	4.2427
	0.1096	0.1341	0.2370	0.2667	0.2797	0.2762	1.1229	0.9072
O-O Globale	2.7258	2.7219	2.7229	2.7192	2.7020	2.7113	2.7052	2.7036
	0.0652	0.0700	0.1065	0.1211	0.1235	0.1333	0.1499	0.1682
O Lié-O Lié	2.7001	2.6972	2.7008	2.6953	2.6950	2.6974	2.6958	2.7046
	0.0652	0.0723	0.1069	0.1241	0.1252	0.1339	0.1561	0.1707
O N lié-O N Lié	2.7515	2.7466	2.7450	2.7432	2.7090	2.7253	2.7145	2.7026
	0.0652	0.0677	0.1061	0.1181	0.1218	0.1327	0.1438	0.1658
Si-O Globale	1.6530	1.6310	1.6349	1.6603	1.6592	1.6619	1.6653	1.6718
	0.0324	0.0340	0.0514	0.0636	0.0630	0.0696	0.0809	0.0895
Si-O lié	1.7129	1.6685	1.6734	1.7225	1.7209	1.7251	1.7339	1.7453
	0.0385	0.0384	0.0584	0.0744	0.0742	0.0835	0.0990	0.1091
Si-O N Lié	1.5931	1.5935	1.5964	1.5981	1.5976	1.5986	1.5966	1.5984
	0.0263	0.0296	0.0444	0.0529	0.0517	0.0558	0.0628	0.0699
Si-Si	3.0557	3.0647	3.0605	3.0484	3.0393	3.0458	3.0976	3.0620
	0.0544	0.0690	0.0968	0.1064	0.1064	0.1141	0.1468	0.1518

■ Moyenne
■ Ecartype

L'écart type nous montre une croissance du taux de dispersion entre atomes de la première et la deuxième catégorie avec l'augmentation de la température. On remarque un écart type très important pour le Na-O (lié et non lié), Na-Na et Na-Si pour les températures 1473 K et 1773 K qui montre un désordre de la structure correspondant à l'état liquide. La région entre 973-1140K est également distinguée par changement structurale surtout pour les liaisons Si-O, O-O et Na-O qui peut correspondre au passage de l'état solide vers un état liquide.

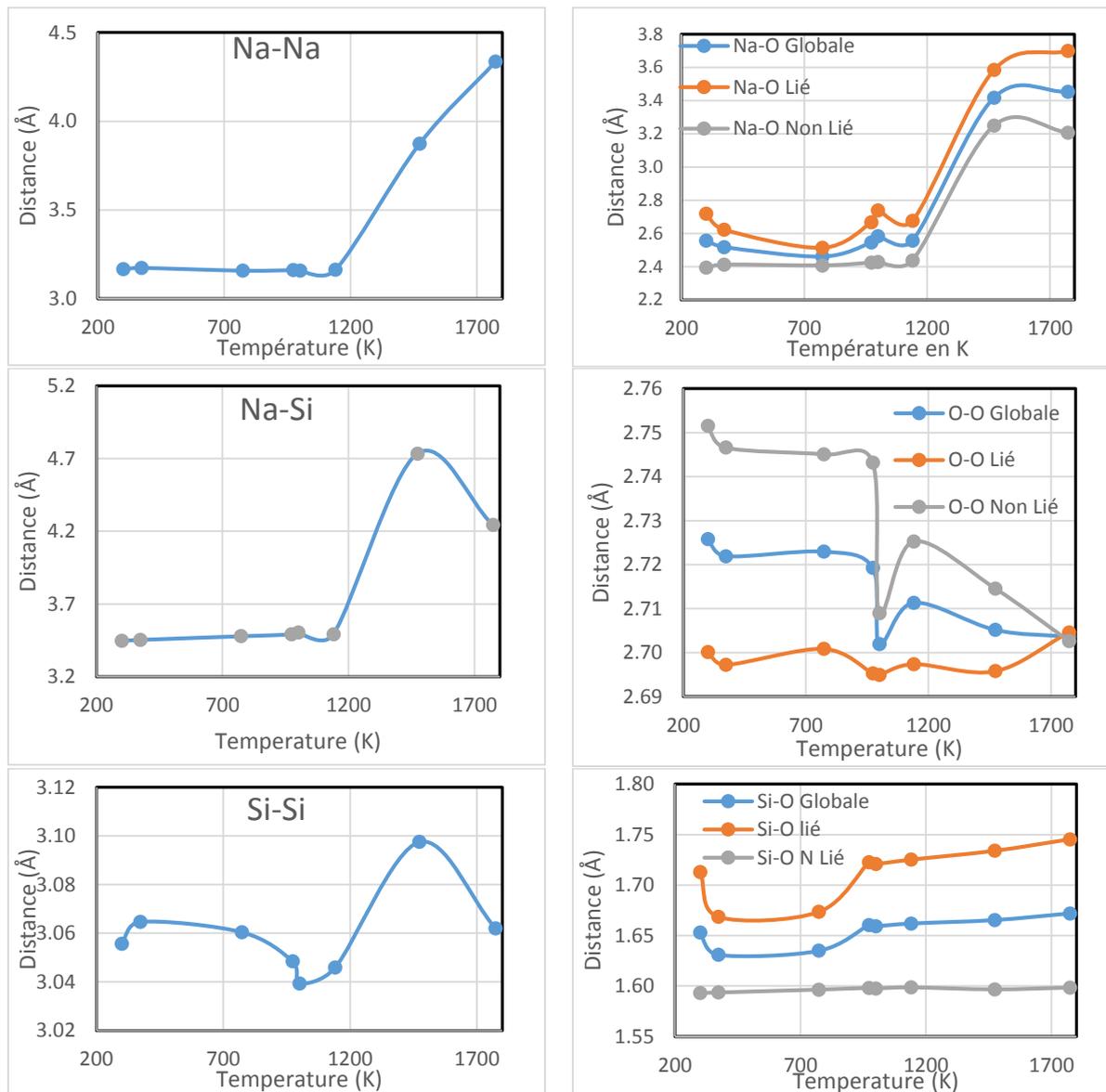


Figure 5. 12 : Variation des distances entre paires d’atomes en fonction du temps et de la température.

5. 7 VARIATION DES ANGLES DE VALENCE

De la même manière, nous avons calculés les angles formés entre les trois atomes : Si, Na et O, en ciblant principalement l’angle Si-O-Si (inter- tétraèdre), O-Si-O (angle du tétraèdre), O-Na-O (formé par deux oxygènes du tétraèdre) et Na-O-Na afin de voir l’effet du cation modificateur du réseau. Les valeurs moyennes angulaires sont résumées dans le tableau (5.5) au cours du temps et en fonction de la température, apporteront plus de renseignements sur l’évolution structurale et nous seront très utiles dans la partie de l’étude des propriétés vibrationnelles.

Tableau 5. 5 : Variation des angles de liaisons entre les cations et les oxygènes en fonction du temps et de la température.

T (K)	300	373	773	973	1000	1140	1473	1773	Verre à Tamb [111]
O-Si-O	108.4341	109.5118	109.3449	109.3554	109.4949	109.1870	109.3662	109.3208	110
	3.5259	3.9232	7.7862	6.7525	6.9993	7.2936	8.5205	9.3653	-
Si-O-Si	133.4373	133.7930	132.9763	132.2162	131.2429	131.9998	137.5338	131.8890	154.7
	4.5844	5.8259	11.1166	9.1796	9.0737	9.9945	14.2372	13.0980	-
Na-O-Na	74.9608	74.9663	73.9516	72.7654	73.1808	72.3504	66.6084	69.4116	-
	4.5046	4.8026	7.3506	8.5743	8.8020	9.1910	20.1669	21.6258	-
O-Na-O	92.3523	92.1018	91.7580	91.1612	90.3486	91.4136	72.1454	66.0314	100
	4.4622	5.7601	8.4234	9.5539	9.9277	10.4940	20.1332	23.9411	-

■ Moyenne
● Ecart type

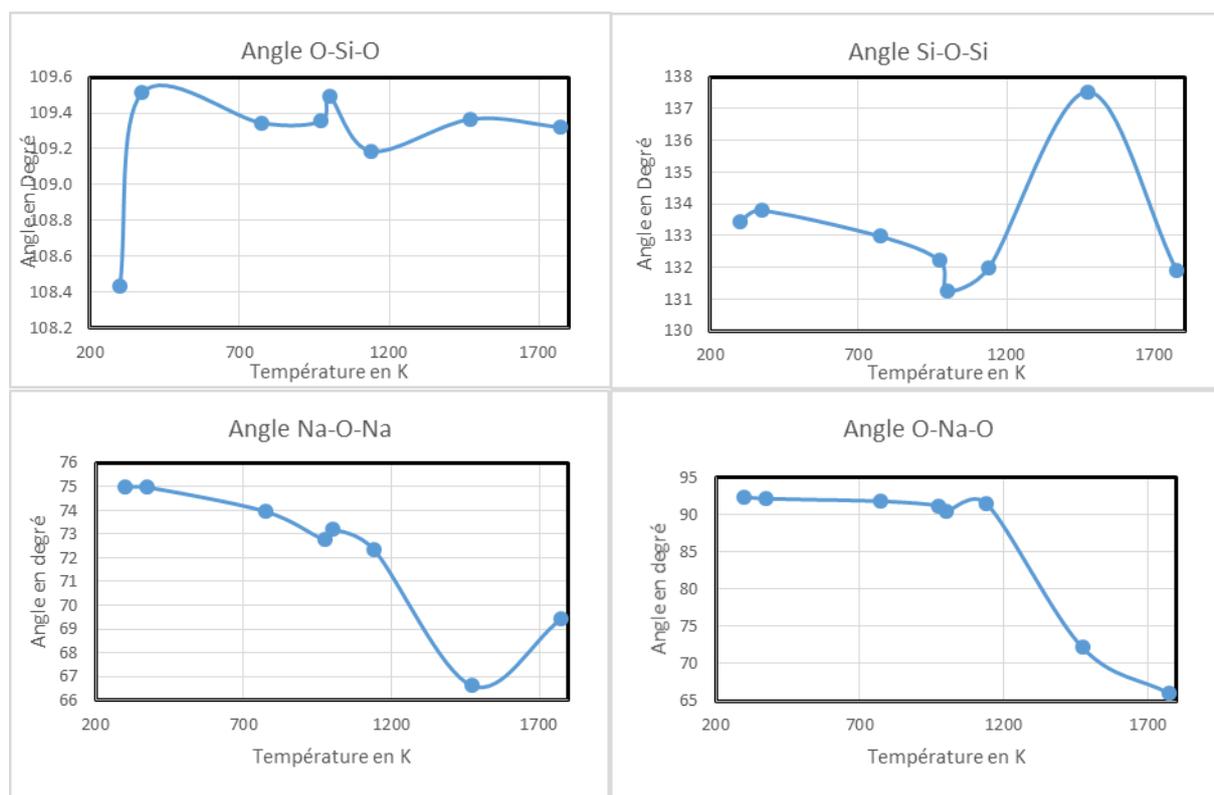


Figure 5. 13 : Evolution des angles au cours du temps et de la température.

L'angle moyen O-Si-O est d'environ 109° qui correspond approximativement à l'angle d'un tétraèdre régulier égal à 109.471° , ce résultat implique que les unités SiO_4 restent tétraédriques. Son écart type varie progressivement avec la température de $\sim 3.5^\circ$ jusqu'une valeur ne dépassant pas 10° pour la plus haute température, ce qui traduit une grande régularité de la structure tétraédrique.

Pour les angles de connections inter-tétraédriques Si-O-Si, une valeur moyenne autour de 132° est trouvée avec un grand écart type de l'ordre de 11° signalé à 773 K, atteignant 14° pour l'angle le plus élevé de 137.54° à 1473K et environ 9° dans le palier de température compris entre 973-1140 K. Cette dispersion peut être expliquée par la rupture des liaisons Si-O-Si due à la pénétration de l'alcalin Na dans le réseau et la création des oxygènes non pontants.

Il a noté qu'un changement particulier est distingué à 773 K uniquement pour les deux angles Si-O-Si et O-Si-O, qui a également été remarqué dans le spectre Raman dans le chapitre 3 et qui peut confirmer qu'une transition de phase a bien eu lieu. On reviendra sur ce point lorsqu'on abordera les propriétés vibrationnelles (spectre Infrarouge calculé par dynamique moléculaire *ab initio* 'CP').

On constate que la valeur moyenne de l'angle O-Na-O diminue de $\sim 92^\circ$ (300K-1140K) à $\sim 70^\circ$ (1473K-1773K) montrant une grande dispersion relative aux grandes valeurs de l'écart type obtenues. Cette diminution est accompagnée par l'augmentation de la distance Na-O, par contre l'angle O-Si-O reste quasiment fixe.

En ce qui concerne l'angle Na-O-Na d'une valeur moyenne vers 72° de (300-1140 et 1773) K puis une baisse à $\sim 66^\circ$ remarqué à 1473K, avec augmentation de l'écart type surtout à partir de 1473K.

5. 8 PROPRIETES DYNAMIQUES ET DE TRANSPORT ATOMIQUE

Les valeurs de diffusion sont très dispersées et rendent toute comparaison très difficile. La différence de l'ordre de grandeur des coefficients d'autodiffusion du Na^+ (conducteur) pour le cas du système amorphe $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ a été signalé par plusieurs auteurs [65, 113, 114]. Dans un liquide silicaté, les valeurs généralement admises pour le coefficient de diffusion des alcalins (Na et K) sont de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-11} m^2/s . Cette diffusivité est à l'opposé de SiO_2 dans un liquide silicaté, d'un caractère peu diffusif du Si d'un coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-14} m^2/s .

D'une manière générale, pour le cas d'un gaz, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est de $0.5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dans le cas des liquides où le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de la distance entre particules, le coefficient de diffusion est d'environ $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dans le cas des solides, où la diffusion est faible (la température induit une vibration des atomes autour d'une position d'équilibre, et peuvent se déplacer si leurs énergies cinétiques

le permet dans des cas particuliers), il est de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Le déplacement quadratique moyen total du disilicate de sodium cristallin est calculé à partir des trajectoires des particules qui sont générées par dynamique moléculaire ab initio 'CP'.

L'influence de la température étant le facteur principal du changement du MSD au cours du temps de simulation de la dynamique moléculaire et donc de la diffusion de notre système binaire. Le but recherché est de voir l'effet de l'agent modificateur du réseau 'Na⁺'

Cependant, il n'est pas évident d'expliquer la variation du déplacement MSD totale du système binaire Na₂O-2SiO₂, surtout que son évolution en température, figure (1), montre des changements dynamiques de notre matériau qui ne suit pas forcément une diffusion croissante avec l'augmentation de la température et qui peut être probablement due à des changements de l'ordre structural et/ou à transition de phase, passage par la transition vitreuse T_g(~1000K), début de la fusion T_f (~1140K).

De fait, on s'est intéressé à la détermination des propriétés de transport atomique des trois espèces constituant le matériau : Na⁺, Si⁴⁺ et O²⁻, en calculant des MSD partiels pour chaque type d'atomes en suivant leurs déplacements selon les trois directions X, Y et Z.

La figure 1, montre que le temps de simulation est assez suffisant pour atteindre la valeur asymptotique de la courbe du déplacement quadratique moyen de chaque température afin de calculer la pente qui définit le coefficient de diffusion. Le programme utilisé (par notre laboratoire réalisé par le Pr M. Krallafa) donne le coefficient d'autodiffusion moyen de chaque atome et leurs coefficients d'autodiffusion suivant les trois directions x, y et z.

Ces informations bien détaillées et très pertinentes, nous permettront de bien cerner à la fois la nature du transport atomique ainsi que le sens de son déplacement.

5.8.1 Résultats sur MSD

MSD totale montre différent déplacement suivant différentes températures, figure (5.14). On note en premier lieu, deux augmentations brutales du MSD, le premier est à 773 k et le deuxième à 1000K.

Ce dernier étant le plus important MSD correspond au passage par la transition vitreuse (T_g 1000k) puis à 773K (température correspondante au début du désordre et possibilité d'une transition de phase : à expliquer par rapport aux propriétés structurales et vibrationnelles), ensuite à 1140K (T_f) suivi par 1773K qui augmente rapidement, vers la fin de la DM MSD

par rapport au MSD à 1473k. Au-dessous, de cette température vient le MSD à 973 k suivis du MSD à 373 k présentant une légère évolution par rapport à celui de 300 K qui est resté pratiquement constant au cours du temps.

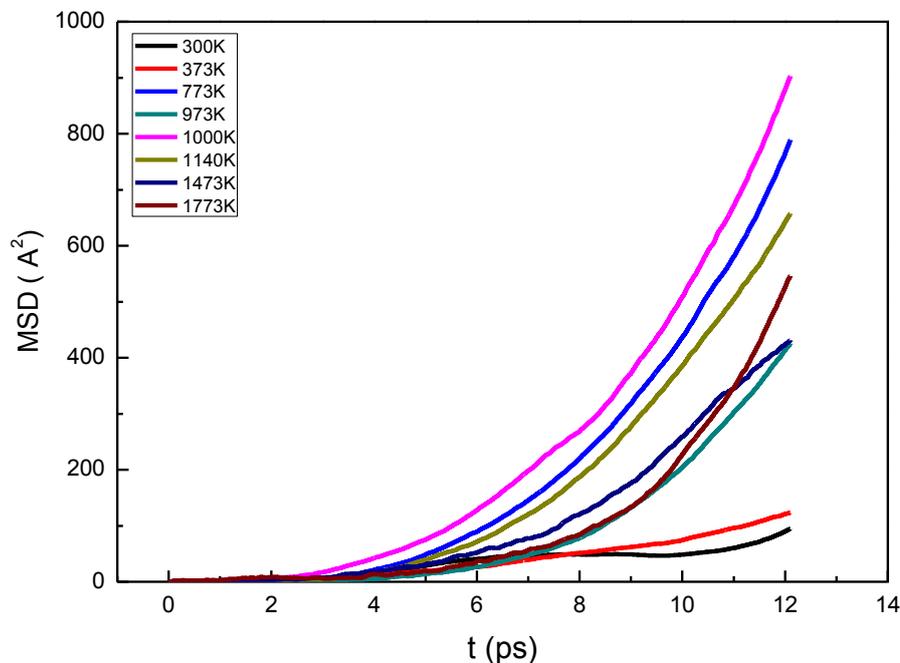


Figure 5. 14 : Evolution du MSD total en fonction de la température du système binaire $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ par dynamique moléculaire AIMD type 'CP'.

A partir des MSD partiels, les coefficients d'autodiffusion des trois atomes Na, Si et O sont résumés dans les tableaux (5.6-5.8), on constate les points suivants :

- **Entre 300 et 1000 K :** Les MSD des atomes Na, Si et O sont identiques à température fixe, c-à-d, qu'on peut se contenter d'expliquer à leurs déplacements en fonction du temps à partir du MSD totale du système (tableau 5.6 & 5.7), on note alors le coefficient $D_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}$. cela est due à ce que la dynamique est coopérative dans le cristal avec un taux de désordre variable croissant en fonction de la température jusqu'à la température de transition vitreuse. A la température de fusion 1140K par trop écarté de la température de transition vitreuse $T_g = 1000\text{K}$, le MSD reste toujours identique pour les différents atomes, cela peut être due à ce que le $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est un verre cristallin rigide donc la dynamique n'évolue pas rapidement.

- **A 1473 et 1773 K** : Pour des températures largement supérieures à la température de fusion, le déplacement du Na est dissocié de Si et O, ces derniers se déplacent ensemble (mouvement coopératif), tableau (5.8).

Le sens de déplacement varie d'une température à une autre et d'un atome à un autre. Aucune particularité par rapport à un axe ou un plan n'a été remarquée.

Tableau 5. 6 : Coefficient de diffusion moyen 'D' de Na, Si et O (en $10^{-08} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

T (K)	D _{Na}	D _{Si}	D _O
300	0.350	0.35	0.35
373	0.41	0.41	0.41
773	1.74	1.73	1.73
973	0.92	0.92	0.92
1000	1.82	1.83	1.82
1140	1.56	1.58	1.56
1473	1.53	1.12	1.09
1773	1.31	1.03	1.03

Ce tableau montre que le coefficient de diffusion moyen des atomes Na, Si et O est le même entre (300 - 1140) K et change à partir de 1473K.

Tableau 5. 7 : Coefficient de diffusion D du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ moyen et suivant les directions x, y, z entre 300 1140 K ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

T (K)	D _{xNa₂Si₂O₅}	D _{yNa₂Si₂O₅}	D _{zNa₂Si₂O₅}	< D _{Na₂Si₂O₅} >
300	0.4	0.41	0.24	0.35
373	0.37	0.028	0.84	0.41
773	2.7	2.4	0.084	1.7
973	2.2	0.53	0.085	0.092
1000	1.6	0.85	3.1	1.8
1140	2.6	2	0.079	1.6

Tableau 5. 8 : Coefficient de diffusion D du Na₂Si₂O₅ moyen et suivant les directions x, y, z à la température 1473K et 1773 K (10⁻⁸ m² s⁻¹).

Coefficient de diffusion	1473 (K)	1773 (K)
D_{xNa}	0.65	0.41
D_{yNa}	3.5	1.7
D_{zNa}	0.44	1.9
< D_{Na} >	1.5	1.3
D_{xSi,O}	0.59	0.4
D_{y Si,O}	2.6	0.74
D_{z Si,O}	0.15	2
< D_{Si,O} >	1.1	1

5. 9 PROPRIETES VIBRATIONNELLES DES SYSTEMES BINAIRES Na₂O-2SiO₂

Pour compléter les résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques par simulation de dynamique moléculaire d'une part et l'étude expérimentale par spectroscopie d'autre part, une description des modes de vibrations par des spectres Infrarouge et des VDOS calculés par CPMD seront présentés dans cette partie.

La spectroscopie infrarouge en complémentarité à la diffusion Raman, nous permettra d'identifier tous les modes de vibrations. Une lecture de ces spectres et leur corrélation avec des spectres théoriques calculés dans des conditions thermodynamiques contrôlés, nous permettrons de mieux aborder les propriétés de ces matériaux. A cet effet, le spectre de la densité d'état de vibration 'VDOS' « Vibrational Density of States » reste le moyen le plus fiable pour l'assignement des bandes vibrationnelle. La VDOS totale et sa décomposition partielle pour chaque type d'atomes permet l'assignement des modes de vibrations sur toute la région spectrale étudiée.

La reproduction des spectres Infrarouge calculés par dynamique moléculaire ab initio Car-Parinello à différentes températures est présentée dans la figure (5.14). En comparaison avec les spectres expérimentaux Raman pour les mêmes températures étudiées, on peut constater une correcte reproduction de ces derniers. Un décalage vers les basses fréquences variable en fonction de la température a été remarqué. A cet effet, nous avons procédé à la correction de décalage des spectres par rapport aux spectres de la diffusion Raman enregistrés

expérimentalement dans cette étude dans l'intervalle de température de 298 K à 973 K et par [99] pour les températures entre 1000 K à 1773 K. Cette étape est très importante pour réaliser une analyse spectroscopique avec une bonne corrélation. Le détail du décalage du nombre d'onde appliqué pour chaque température est mentionné au fur et à mesure qu'on présentera un graphe correspondant à une température bien définie.

Cependant, un deuxième décalage 'shift' des principaux pics massifs vers le rouge (faibles nombres d'onde) est dû principalement à l'effet de la température et de l'anharmonicité, il est clairement remarqué par la juxtaposition des spectres, figure (5.14). Ce point sera pris en compte lors de l'attribution des modes de vibrations dans les différentes gammes de fréquences en relation avec l'augmentation de la température.

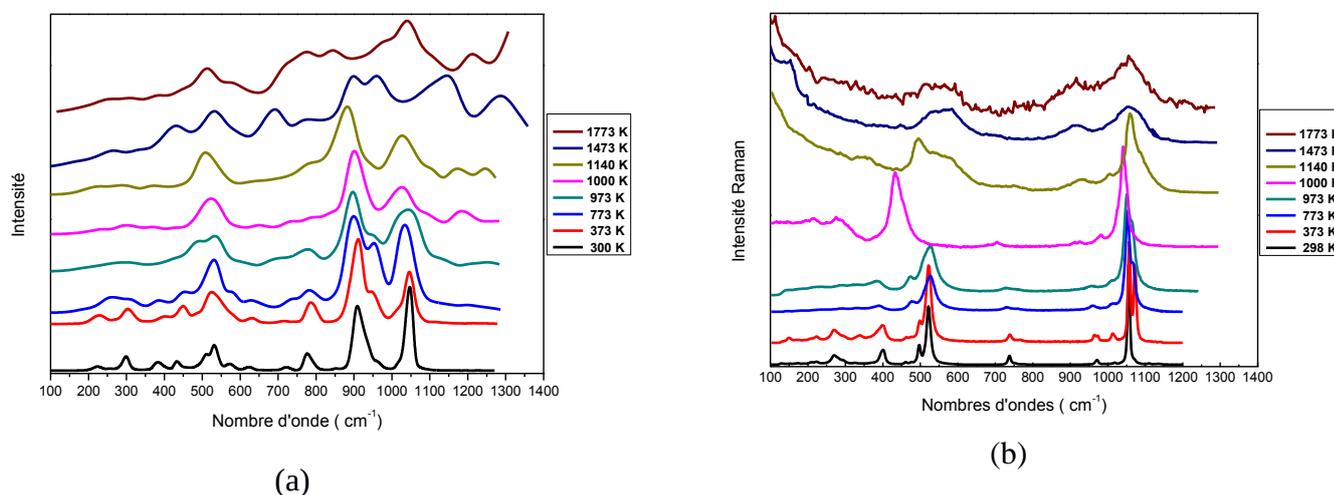


Figure 5. 14 : Spectres infrarouge AIMD (a) et Raman (b) à haute température.

A première vue, l'allure des spectres IR montre des bandes de vibrations qui sont approximativement similaires aux spectres Raman, la principale différence est la présence de la bande de vibration située entre $850 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ plus intense par rapport au massif de la diffusion Raman et le pic centré vers 1050 cm^{-1} dans le deuxième massif. Ces deux bandes massifs évoluent progressivement de la température ambiante jusqu'à la température égale à 1140 K correspondante à la température de fusion du $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristallin entraînant quelques changements de leurs allures qui seront comparés par rapport aux spectres Raman et la densité d'état des vibrations 'VDOS'. Un élargissement des bandes de vibrations est observé lorsque la température croît, accompagné par des changements de leurs intensités, leurs aires et de leurs largeurs d'une manière générale. En parallèle, les petites bandes de vibrations dans la région de basses et moyennes fréquences disparaissent alors que de nouveaux modes de

vibrations de presque de la même amplitude apparaissent dans la région haute fréquences. Ceci est la conséquence d'une transition de phase de l'état solide en passant du cristal à une structure amorphe (température de transition vitreuse ~ 1000 K) puis à la fusion à environ 1140K. Les nouveaux modes ont été détectés sur l'étude par spectroscopie IR de la silice et par [21, 92].

Le spectre à la température de 1773 K suit la même progression remarquée dans l'intervalle de température compris entre [298 – 1143] K que les autres spectres avec un élargissement plus important des bandes de vibrations montrant un désordre structural beaucoup plus prononcé et l'apparition d'un nouveau mode toujours dans la région hautes fréquences. Le spectre infrarouge à 1473 K est le plus distingué avec une allure complètement différente. Une nouvelle évolution structurale semble apparaître à partir de cette température, ce désordre dynamique sera étudié à travers les différentes propriétés thermodynamique, structurale et de transport.

L'attribution des modes de vibrations dans le cas des silicates d'alcalins d'une manière générale et de silicates (ou disilicate) de sodium en particulier, à l'état verre amorphe, cristallin et liquide, a fait l'objet de plusieurs recherche [60-63] qui peuvent nous servir de base de données et d'information dans l'analyse des résultats obtenus.

Nous avons réalisé cette étude dans la gamme de fréquences entre $100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, les spectres correspondent aux modes de vibrations des formateurs et modificateurs du réseau. Dans ce domaine spectral entre 800-1200, deux pics bien distincts y sont observés.

D'après les spectres enregistrés figures (IR AIMD), quatre régions sont distinguées et sont attribuées sur la base des références [22, 23, 115] du verre de silicate d'alcalin comme suit :

- **Région basses fréquences située entre $[100 - 400] \text{ cm}^{-1}$ (zone de modificateurs du réseau):**

La partie de faible nombre d'onde du spectre donne des informations sur les vibrations des oxydes modificateurs de réseau, en particulier sur les alcalins.

Les fréquences de vibrations des unités moléculaires sont liées à la constante de force associée aux liaisons cations-anions. Dans le cas des liaisons modificateurs-oxygène, cette constante est faible en comparaison avec les liaisons formateurs-oxygènes. Cette faible force de liaison vient des modificateurs qui ont de faibles charges et qui résident dans des sites de hautes coordinences. De ce fait, on peut dire que cette région

spectrale inclue les modes de vibration du cation modificateur (alcalin 'Na') dans son polyèdre de coordination.

[99] attribue les positions des fréquences Raman aux alentours de 335 - 384 cm^{-1} du disilicate de sodium cristallin aux modes de vibrations de Na-O et aux pics localisés entre 149 - 270 cm^{-1} à un ordre de la structure à longue distance.

- **Région de fréquences moyennes [400 - 750] cm^{-1}** : Cette gamme de fréquence est attribué aux modes de flexion des tétraèdres SiO_4 'bending' des liaisons O - Si - O du réseau silicaté. Il est généralement autour de 500 cm^{-1} .
- **Région de fréquences moyennes [750 - 850] cm^{-1}** : Zone intermédiaire (zone des connections inter-tétraédriques) qui correspond aux mouvements d'étirement du réseau silicatés des vibrations des liaisons inter tétraédriques Si-O-Si.

- **Région hautes fréquences [800 - 1200] cm^{-1}** :

Appelée généralement zone des modes d'élongation des formateurs du réseau. Elle est due aux mouvements d'étirement du réseau silicaté symétriques et antisymétriques des vibrations des tétraèdres SiO_4 , soit, des liaisons Si-O pour les oxygènes pontants (BO) et les oxygènes non pontants (NBO) représentés par les entités structurales Q_n avec $n = 0, 1, 2, 3$ et 4.

Cette gamme de fréquences est la plus étudiée et la plus complexe. Elle met en évidence les unités structurales Q_n du verre, avec n allant de 0 à 4. Ces unités sont la signature du degré de la polymérisation du réseau silicaté. Les Q_4 vibrent aux plus hautes fréquences et les Q_1 aux plus bas nombres d'onde de cette bande.

Les résultats des spectres vibrationnels relatifs à la simulation par dynamique moléculaire ab initio, à la fois infrarouge IR et VDOS ainsi que les spectres expérimentaux obtenus par diffusion Raman pour les températures étudiées sont reportés dans la figures (5.15). Rappelons que le spectre IR-AIMD est obtenues à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de dipôle. Cette dernière fonction est calculée sur la trajectoire du dipôle.

La VDOS est obtenue à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF). Cette dernière est calculée sur la trajectoire de vitesses, et peut donc être calculée sur le mouvement d'ensemble du système ou encore sur les atomes ou groupe d'atomes d'intérêt.

En premier lieu, on commence par la présentation des régions caractéristiques des spectres à température ambiante observées, en précisant les positions des pics de fréquences ainsi que l'attribution des modes de vibrations. Ces informations sont confrontées à des données obtenues par la diffusion Raman indiquées dans le tableau (5.9).

A la température ambiante, l'application d'un décalage 'shift' de 75 cm^{-1} illustré sur la figure (5.15), reproduit correctement le spectre IR. Un shift est appliqué de la même manière pour les autres températures variant de 70 à 100 cm^{-1} . Ainsi, l'attribution des modes de vibrations est presque identique pour le Raman et l'infrarouge, à l'exception de celle localisée vers 909 cm^{-1} . Cette constatation a été évoquée par [13] où les spectres IR des verres silicatés présentent un double pic d'une bande large située entre $[800 - 1200] \text{ cm}^{-1}$. Ce qui confirme que cette bande de vibration est due à l'absorption IR où elle est active et donc inactive dans le spectre Raman.

Tableau 5. 9 : Attribution des modes de vibrations par rapport Raman, IR_AIMD et VDOS.

Gamme spectrale (cm^{-1})	Raman	Raman [99]	Attribution des modes de vibration
Région I 100 - 400	131	149	Ordre à longue distance
	223	223	Ordre à longue distance
	270	270	Vibration de Na-O
	401	384	
Région II 400 – 750	522	517	Flexion des O-Si-O
Région III 750 - 850	738	763	Etirement des Si-O-Si
Région IV 850 - 1200	971	961	Etirement des Si-NBO 'Q ₁ '
	1020	1012	Etirement des Si-NBO 'Q ₂ '
	1056	-	Etirement de Si-BO
	1072	1072	Etirement des Si-NBO 'Q ₃ '

L'augmentation de la température donne lieu, à une diminution de la bande intense située entre 1050-1100 cm^{-1} avec une amplification de la deuxième bande intense autour de 870-1000 cm^{-1} . Cette dernière a été expliquée dans le cas du verre silicaté [13] par l'association de la modification de la distance cation-oxygène qui modifie l'environnement de la structure en créant des NBO dans le verre.

Les différents spectres expérimentaux et théoriques rapportés sur la figure (5.15) conduisent à une description complète de l'effet du Na sur le désordre dynamique enregistré à différentes températures. Si l'influence du sodium est importante sur les faibles nombres d'onde et les modes normaux de vibration de Si et O (100 – 500 cm^{-1}), les couplages avec des modes normaux de vibration sur l'empreinte spectrale à partir de 800 cm^{-1} du matériau sont importants.

A partir des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman dans l'intervalle de température [294 -973] K entamés au chapitre 3, on peut facilement identifier l'attribution des entités structurales Q_n qui tout à fait similaire dans les spectres IR_AIMD. En effet, les unités structurales Q_2 et Q_3 sont localisées dans le deuxième massif entre 1000-1200 cm^{-1} , par contre les espèces Q_1 sont combinées avec le nouveau et le seul mode active uniquement dans l'infrarouge. En plus, on observe l'apparition progressive patente des entités de type Q_4 vers 1100 cm^{-1} , surtout à partir de 1000K avec une baisse de l'intensité et l'augmentation de la bande vibration intense correspondante. Cela est traduit par la décroissance des quantités Q_3 indiquée dans les deux spectres Raman et IR_AIMD. Pour rappel, tous les spectres au-delà de 973K sont ceux obtenus expérimentalement par diffusion Raman de J.You [99]. D'autre part, un des nouveaux modes signalés précédemment à partir de 1473K est attribué aux espèces structurales Q_0 clairement visible à 1773K, ce qui implique la coexistence de tous les types Q_n . On peut ainsi déduire que plus la température augmente plus en résulte les différents types de Q_n aux nombres de cinq avec n (0, 1, 2, 3 et 4) qui est à l'origine d'une réaction endothermique d'après P. Zhang et all [116].

Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de [99].

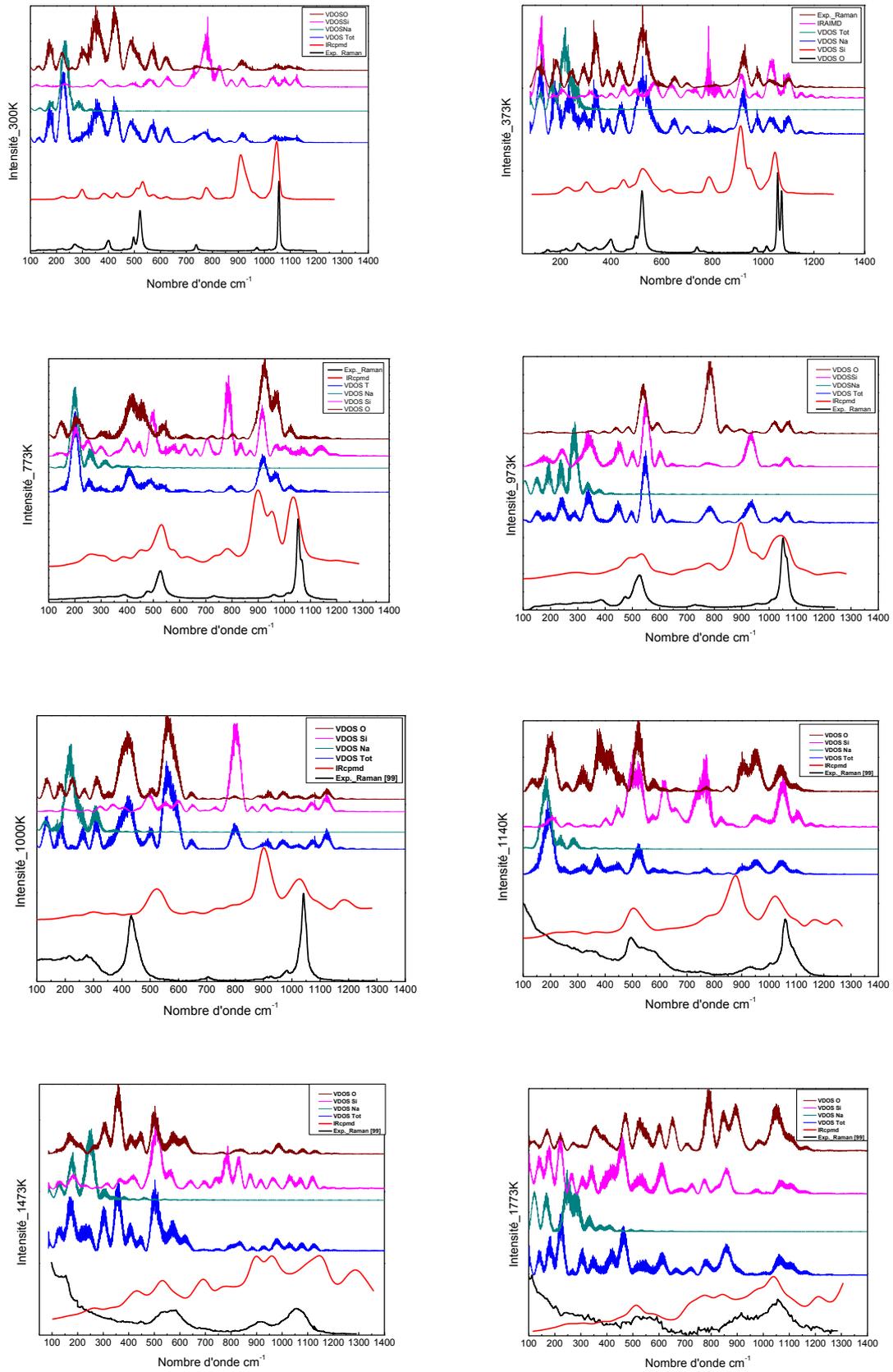


Figure 5. 15 : Spectre expérimentaux (IR et Raman) et théorique (IR) à différente température.

Conclusion Générale

Dans ce travail ont s'est focalisé sur la dépendance à la température du quartz microcristallin et des systèmes binaires de silicates de sodium en couplant la spectroscopie Raman et les méthodes de simulations de dynamiques ab initio dans des conditions extrêmes.

L'objectif est de déterminer la structure à courte et moyenne distance en fonction de l'augmentation de la température à partir de la température ambiante jusqu'à 973K pour la spectroscopie Raman et jusqu'à 2000K pour le calcul par la méthode CPMD.

La dynamique et les changements structuraux ont été analysés en fonction des propriétés dépendant du temps et de l'analyse vibrationnelle obtenue à partir de la trajectoire du moment dipolaire et de la densité des états vibrationnelle (Vibrational Density of State, VDOS). Les données calculées sont comparées aux mesures spectroscopiques Raman réalisées dans nos travaux et de la littérature pour des températures excédant l'intervalle de température étudié. De même, les mesures infrarouges obtenues, en particulier pour le cas du quartz, ont été comparés à ceux mesurés au laboratoire CEMHTI d'Orléans par Monsieur De Sousa Domingos.

L'approche est particulièrement intéressante lorsque cette étude porte sur le comportement structural et le désordre dynamique observé et caractérisé par des données géométriques et thermodynamiques.

Les résultats obtenus expérimentalement montrent d'une manière générale une différence notable des spectres en fonction de la température et les résultats obtenus par simulation s'avèrent compromettante et une corrélation entre ces deux types de résultats est à considérer pour l'étude des phases cristallines des systèmes vitrificateurs SiO_2 permettant d'acquérir des données utiles à l'analyse de l'ordre à moyenne distance dans le verre.

Les calculs confirment que la signature infrarouge et Raman en fonction de la température fournit une analyse sensible du comportement structural du quartz et des systèmes binaires. L'approche de dynamique moléculaire quantique de Car-Parrinello reproduit les principales caractéristiques des spectres Raman et infrarouges observés expérimentalement dans la région correspondant à la signature du matériau ($100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), y compris ces empreintes particulières découlant des changements structuraux et des transitions de phase qui induisent

un couplage dynamique des modes vibratoires et conduisant à des bandes élargies dans les spectres Raman et infrarouge.

L'analyse structurale et le calcul de l'entropie conformationnel (pour le quartz) ont donné des informations supplémentaires sur l'identification des principaux points critiques de température. La transition de phase α - β du quartz et les changements associés au désordre dynamique au début du processus de chauffage sont déterminés avec précision avec les données thermodynamiques associées aux spectres théoriques.

Ce présent travail nous a permis d'aboutir à des résultats intéressants laissant la place à de nombreuses perspectives de recherche dans le domaine spécifique de la spectroscopie infrarouge et Raman des solides tels que les homéotypes du quartz et d'autres types de la famille des silicates d'alcalins dans des conditions extrêmes de température et de pression.

Références

1. Pabst, W. and E. Gregorova, *Elastic properties of silica polymorphs—a review*. Ceramics-Silikaty, 2013. **57**(3): p. 167-184.
2. Cesbron, F., *Quartz et autres minéraux de la silice*. 2000: Minéraux et Fossiles.
3. Brice, J., *The lattice constants of α -quartz*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(1): p. 161-167.
4. Ranieri, V., et al., *Hydrothermal Growth and Structural Studies of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ Single Crystals*. Inorganic chemistry, 2011. **50**(10): p. 4632-4639.
5. Fenner, C.N., *The stability relations of the silica minerals*. American journal of science, 1913(214): p. 331-384.
6. Ehlers, E.G., *interpretation of geological phase diagrams*. 1972.
7. Heaney, P.J., *Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1994. **29**(1): p. 1-40.
8. Philippot, E., et al., *A general survey of quartz and quartz-like materials: packing distortions, temperature, and pressure effects*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **123**(1): p. 1-13.
9. Philippot, E., et al., *Neutron and X-ray structure refinements between 15 and 1073 K of piezoelectric gallium arsenate, GaAsO_4 : Temperature and pressure behavior compared with other α -quartz materials*. Journal of solid state chemistry, 1999. **146**(1): p. 114-123.
10. Haines, J., O. Cambon, and D. Keen, *Neutron powder diffraction and total scattering studies of α -quartz-type piezoelectric materials at high temperature*. Physica B: Condensed Matter, 2004. **350**(1): p. E979-E981.
11. Lucazeau, G., *Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity*. Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34**(7-8): p. 478-496.
12. Hemley, R., *Pressure Dependence of Raman Spectra of SiO_2 Polymorphs: α -Quartz, Coesite, and Stishovite*. High-Pressure Research in Mineral Physics: a Volume in Honor of Syun-iti Akimoto, 1987: p. 347-359.
13. Gervais, F., et al., *Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses*. Journal of non-crystalline solids, 1987. **89**(3): p. 384-401.
14. Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1980.

15. Paul, A., *Chemistry of glasses*. 1989: Springer Science & Business Media.
16. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
17. Mozzi, R. and B. Warren, *The structure of vitreous silica*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(4): p. 164-172.
18. Greaves, G. and S. Sen, *Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids*. Advances in Physics, 2007. **56**(1): p. 1-166.
19. Price, D.L., *Intermediate-range order in glasses*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996. **1**(4): p. 572-577.
20. Susman, S., et al., *Temperature dependence of the first sharp diffraction peak in vitreous silica*. Physical Review B, 1991. **43**(13): p. 11076.
21. Meneses, D.D.S., et al., *Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2013. **65**: p. 50-57.
22. Meneses, D.D.S., M. Malki, and P. Echegut, *Optical and structural properties of calcium silicate glasses*. Journal of non-crystalline solids, 2006. **352**(50): p. 5301-5308.
23. Meneses, D.D.S., M. Malki, and P. Echegut, *Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy*. Journal of non-crystalline solids, 2006. **352**(8): p. 769-776.
24. Malfait, W.J., *Quantitative Raman spectroscopy: speciation of cesium silicate glasses*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(12): p. 1895-1901.
25. Malfait, W.J., V.P. Zakaznova-Herzog, and W.E. Halter, *Amorphous materials: Properties, structure, and durability: Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts*. American Mineralogist, 2008. **93**(10): p. 1505-1518.
26. Mysen, B.O. and J.D. Frantz, *Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na₂O-1bSiO₂, K₂O-1bSiO₂ and Li₂O-1bSiO₂ binary compositions in the temperature range 25–1475° C*. Chemical geology, 1992. **96**(3): p. 321-332.
27. Massiot, D., et al., *Topological, geometric, and chemical order in materials: insights from solid-state NMR*. Accounts of chemical research, 2013. **46**(9): p. 1975-1984.
28. Stebbins, J.F., *Dynamics and structure of silicate and oxide melts; nuclear magnetic resonance studies*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1995. **32**(1): p. 191-246.
29. Smith, W., G. Greaves, and M. Gillan, *The structure and dynamics of sodium*

- disilicate glass by molecular dynamics simulation*. Journal of non-crystalline solids, 1995. **192**: p. 267-271.
30. Smith, W., G.N. Greaves, and M. Gillan, *Computer simulation of sodium disilicate glass*. The Journal of chemical physics, 1995. **103**(8): p. 3091-3097.
 31. Hulme, R.A., *Studies of Glass Structure by Neutron Scattering*. 1991.
 32. Wright, A.C., *Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies?* Journal of non-crystalline solids, 1994. **179**: p. 84-115.
 33. Wright, A.C., et al., *Neutron diffraction studies of silicate glasses*. Trans. Am. Crystallogr. Assoc, 1991. **27**: p. 239-254.
 34. JAMBON, A. and P. RICHEL, *Physique et chimie des magmas*. Mémoires de la Société géologique de France, 1993. **163**: p. 25-37.
 35. Mysen, B.R.O., D. Virgo, and C.M. Scarfe, *Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—a Raman spectroscopic study*. Am. Mineral, 1980. **65**(7-8): p. 690-710.
 36. Kanzaki, M., X. Xue, and J.F. Stebbins, *Phase relations in Na₂O–SiO₂ and K₂Si₄O₉ systems up to 14 GPa and 29 Si NMR study of the new high-pressure phases: implications to the structure of high-pressure silicate glasses*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1998. **107**(1): p. 9-21.
 37. Maekawa, H. and T. Yokokawa, *Effects of temperature on silicate melt structure: A high temperature 29Si NMR study of Na₂Si₂O₅*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(13): p. 2569-2575.
 38. Neilson, G.F. and M.C. Weinberg, *Crystallization of Na₂O–SiO₂ gel and glass*. Journal of non-crystalline solids, 1984. **63**(3): p. 365-374.
 39. Kahlenberg, V., *Structural Chemistry of Anhydrous Sodium Silicates—A Review*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2010. **64**(10): p. 716-722.
 40. Halter, W.E. and B.O. Mysen, *Melt speciation in the system Na₂O–SiO₂*. Chemical Geology, 2004. **213**(1): p. 115-123.
 41. Meshalkin, A. and A. Kaplun, *Phase equilibria in the Na₂O–SiO₂ system*. Russ. J. Inorg. Chem, 2003. **48**: p. 1567-1569.
 42. Zaitsev, A., et al., *Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na₂O–SiO₂ system*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(8): p. 1899-1907.
 43. Kahlenberg, V., et al., *The crystal structure of δ-Na₂Si₂O₅*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(2): p. 380-386.



44. Kahlenberg, V., S. Rakić, and C. Weidenthaler, *Room-and high-temperature single crystal diffraction studies on γ -Na₂Si₂O₅: an interrupted framework with exclusively Q₃-units*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2003. **218**(6): p. 421-431.
45. Pant, A., *A reconsideration of the crystal structure of β -Na₂Si₂O₅*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1968. **24**(8): p. 1077-1083.
46. Pant, A. and D. Cruickshank, *The crystal structure of α -Na₂Si₂O₅*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1968. **24**(1): p. 13-19.
47. Williamson, J.t. and F. Glasser, *Crystallisation of Na₂O. 2SiO₂-SiO₂ GLASSES*. Physics and Chemistry of Glasses, 1966. **7**(4): p. 127-+.
48. Fleet, M.E. and G.S. Henderson, *Epsilon sodium disilicate: a high-pressure layer structure [Na₂Si₂O₅]*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **119**(2): p. 400-404.
49. Bykov, V., A. Osipov, and V. Anfilogov, *Structural study of rubidium and caesium silicate glasses by Raman spectroscopy*. Physics and chemistry of glasses, 2000. **41**(1): p. 10-11.
50. Matson, D.W., S.K. Sharma, and J.A. Philpotts, *The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation*. Journal of non-crystalline solids, 1983. **58**(2-3): p. 323-352.
51. Chligui, M., *Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds*. 2010, Université d'Orléans.
52. Huang, C. and A. Cormack, *The structure of sodium silicate glass*. The Journal of chemical physics, 1990. **93**(11): p. 8180-8186.
53. Ispas, S., et al., *Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate: comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **307**: p. 946-955.
54. Zotov, N. and H. Keppler, *The structure of sodium tetrasilicate glass from neutron diffraction, reverse Monte Carlo simulations and Raman spectroscopy*. Physics and chemistry of Minerals, 1998. **25**(4): p. 259-267.
55. Lee, S.K. and J.F. Stebbins, *Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(14): p. 3141-3148.
56. Brawer, S.A. and W.B. White, *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates*. The Journal of Chemical Physics, 1975.

- 63(6)**: p. 2421-2432.
57. Naji, M., *Etude de la relaxation structurale dans un verre silicaté: approche multi-échelles*. 2013, Université d'Orléans.
 58. McMillan, P.F., G.H. Wolf, and B.T. Poe, *Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses*. *Chemical Geology*, 1992. **96(3-4)**: p. 351-366.
 59. Malfait, W.J., *Short-and medium-range order in silicate glasses and melts: insights from Raman and NMR spectroscopy and effects on bulk melt properties*. 2007.
 60. McMillan, P.F. and R.J. Kirkpatrick, *Al coordination in magnesium aluminosilicate glasses*. *American Mineralogist*, 1992. **77(7-8)**: p. 898-900.
 61. Mysen, B.O. and J.D. Frantz, *Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures*. *European Journal of Mineralogy*, 1993: p. 393-408.
 62. Mysen, B., *Physics and chemistry of silicate glasses and melts*. *European journal of mineralogy*, 2003. **15(5)**: p. 781-802.
 63. Xue, X., et al., *Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy*. *American Mineralogist*, 1991. **76(1-2)**: p. 8-26.
 64. Heinemann, I. and G.H. Frischat, *Sodium Self-Diffusion in Sodium Disilicate Single Crystals*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73(12)**: p. 3712-3714.
 65. Lei, X., Y. Jee, and K. Huang, *Amorphous Na₂Si₂O₅ as a fast Na⁺ conductor: an ab initio molecular dynamics simulation*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. **3(39)**: p. 19920-19927.
 66. Inglis, K.K., et al., *Structure and sodium ion dynamics in sodium strontium silicate investigated by multinuclear solid-state NMR*. *Chemistry of Materials*, 2016. **28(11)**: p. 3850-3861.
 67. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. *Physical Review*,, 1964. **136 B**: p. 864.
 68. Lévy, M., *Phys. Rev.*, 1982. **A 26**: p. 1200.
 69. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. *Physical review*, 1964. **136(3B)**: p. B864.
 70. Parr, R.G. and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1989.
 71. Kohn, W. and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965. **140**: p. 1133.
 72. Phillips, J.C. and L. Kleinman, *Phys. Rev.*, 1959. **116**: p. 287.
 73. Hamman, D.R., M. Schülter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 1979. **43**: p. 1494.

74. Vanderbilt, D., Phys. Rev. B, 1990. **41**: p. 7892.
75. Goedecker, S., M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B, 1996. **54**: p. 1703.
76. Hartwigsen, C., S. Goedecker, and J. Hutter, Phys. Rev. B, 1998. **58**: p. 3641.
77. Payne, M.C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients*. Rev. Mod. Phys., 1992. **64**(4): p. 1045.
78. Max, D. and J. Hutter, "Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementaion" Dans J. Grotendorst, éditeur(s), *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, 2001. **volume 1 of NIC series**: p. 301.
79. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 1976. (**Holt Saunders, Philadelphia**): p. 103.
80. Chadi, D.J. and L. Cohen, Phys. Rev. B, 1993. **8**: p. 5747.
81. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, Phys. Rev. B, 1978. **18**: p. 5897.
82. Car, R. and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 1985. **55**: p. 2471.
83. Marx, D. and J. Hutter, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry Proceedings, (Forschungszentrum Jülich, NIC Series Volume 1)*. 2000.
84. Ehrenfest, P., Z. Phys., 1927. **45**: p. 455.
85. Hartke, B. and E. Carter, Chem. Phys. Lett., 1992. **189**: p. 358.
86. Verlet, L., Phys. Rev., 1967. **159**: p. 98.
87. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids (Oxford University, Oxford)*. 1989.
88. Tuckerman, M.E. and M. Parrinello, J. Chem. Phys., 1994. **101**: p. 1302.
89. Martyna and al., "Nosé-Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics". J. Chem. Phys., 1992. **97**: p. 2635.
90. Ryckaert, J.P., G. Cicotti, and H.J. Berendsen, J. Comp. Phys., 1977. **23**: p. 327.
91. Andersen, C.H., J. Comput. Phys., 1983. **52**: p. 24.
92. Meneses, D.D.S., et al., *Phase transformations of crystalline SiO₂ versus dynamic disorder between room temperature and liquid state*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014. **26**(25): p. 255402.
93. Jayaraman, A., D. Wood, and R. Maines Sr, *High-pressure Raman study of the vibrational modes in AlPO₄ and SiO₂ (α -quartz)*. Physical Review B, 1987. **35**(16): p. 8316.
94. Kingma, K.J. and R.J. Hemley, *Raman spectroscopic study of microcrystalline silica*. American Mineralogist, 1994. **79**(3-4): p. 269-273.

95. Gregora, I., et al., *Raman study of AlPO₄ (berlinite) at the α - β transition*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(25): p. 4487.
96. McMillan, P., *Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy*. American Mineralogist, 1984. **69**(7-8): p. 622-644.
97. Mysen, B.O., D. Virgo, and F.A. Seifert, *The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma*. Reviews of Geophysics, 1982. **20**(3): p. 353-383.
98. Gaskell, P., *VIBRATIONAL SPECTRA OF SILICATES. I*. Physics and Chemistry of Glasses, 1967. **8**(2): p. 69-&.
99. You, J., G. Jiang, and K. Xu, *High temperature Raman spectra of sodium disilicate crystal, glass and its liquid*. Journal of non-crystalline solids, 2001. **282**(1): p. 125-131.
100. Peicang, X., et al., *Raman Spectroscopy in Geosciences*. Shaanxi Science & Technology Press, Xi'an, 1996. **76**.
101. Witjes, H., et al., *Automatic correction of peak shifts in Raman spectra before PLS regression*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2000. **52**(1): p. 105-116.
102. Hass, M., *Raman spectra of vitreous silica, germania and sodium silicate glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1970. **31**(3): p. 415-422.
103. Mysen, B.O., et al., *Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses*. American Mineralogist, 1982. **67**(7-8): p. 686-695.
104. Görlich, E., *The structure of SiO₂—Current views*. Ceramics International, 1982. **8**(1): p. 3-16.
105. Kihara, K., *An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure*. European Journal of Mineralogy, 1990: p. 63-78.
106. Hutter, J., et al., *CPMD; Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001*. nd.
107. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
108. Troullier, N. and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Physical review B, 1991. **43**(3): p. 1993.
109. Hoover, W.G., *Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions*. Physical review A, 1985. **31**(3): p. 1695.
110. Nosé, S., *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics*

- methods*. The Journal of chemical physics, 1984. **81**(1): p. 511-519.
111. Bernard, C., *Etude par dynamique moleculaire de la structure et des proprietes spectroscopique de verres silicates dopes par des ions terre rare*. 2000, Angers.
 112. Cormier, G., J. Capobianco, and A. Monteil, *Molecular dynamics simulation of the trivalent europium ion doped in silica and sodium disilicate glasses*. Journal of non-crystalline solids, 1993. **152**(2-3): p. 225-236.
 113. Kaps, C., *On the self-diffusion of Na⁺ ions in the glass Na₂O· 2SiO₂ around the glass transition temperature*. Journal of non-crystalline solids, 1984. **65**(1): p. 189-192.
 114. Tietz, F. and W. Urland, *Impedance spectroscopy on Na⁺ HO₃⁺⁻ β "-Al₂O₃ crystals*. Solid State Ionics, 1995. **78**(1-2): p. 35-40.
 115. Dussauze, M., et al., *How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(29): p. 12754-12759.
 116. Zhang, P., et al., *Silicon site distributions in an alkali silicate glass derived by two-dimensional ²⁹Si nuclear magnetic resonance*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **204**(3): p. 294-300.