



Étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres de chalcogénures GeS_2 et $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$

Sébastien Le Roux

► To cite this version:

Sébastien Le Roux. Étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres de chalcogénures GeS_2 et $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00688343

HAL Id: tel-00688343

<https://theses.hal.science/tel-00688343>

Submitted on 17 Apr 2012

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

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

**UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de Montpellier II,
spécialité « Chimie et Physicochimie des Matériaux »

par

Sébastien LE ROUX

**Étude par dynamique moléculaire *ab-initio*
des verres de chalcogénures GeS_2 et
 $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$**

Thèse soutenue publiquement le 11 Juillet 2008 devant le jury composé de :

Mr.	CHRISTOPHE BICHARA	Directeur de recherche	Marseille	Rapporteur
Mr.	GUILLAUME FERLAT	Maître de conférences	Paris	Examineur
Mr.	PHILIPPE JUND	Professeur des universités	Montpellier	Directeur de thèse
Mr.	MATTHIEU MICOULAUT	Maître de conférences	Paris	Rapporteur
Mme.	ANNIE PRADEL	Directrice de recherche	Montpellier	Présidente

**UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de Montpellier II,
spécialité « Chimie et Physicochimie des Matériaux »

par

Sébastien LE ROUX

**Étude par dynamique moléculaire *ab-initio*
des verres de chalcogénures GeS_2 et
 $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$**

Thèse soutenue publiquement le 11 Juillet 2008 devant le jury composé de :

Mr.	CHRISTOPHE BICHARA	Directeur de recherche	Marseille	Rapporteur
Mr.	GUILLAUME FERLAT	Maître de conférences	Paris	Examineur
Mr.	PHILIPPE JUND	Professeur des universités	Montpellier	Directeur de thèse
Mr.	MATTHIEU MICOULAUT	Maître de conférences	Paris	Rapporteur
Mme.	ANNIE PRADEL	Directrice de recherche	Montpellier	Présidente

« Le ridicule n'existe pas : ceux qui osèrent le braver en face conquièrent le monde »

Octave Mirbeau

À ma mère et à mes frères ...

Remerciements

UN travail de thèse ne peut être mené à bien sans l'aide d'autres scientifiques, la complicité de ses amis ou le soutien de sa famille.

Les lignes suivantes rendent hommage à plusieurs personnes sans lesquelles ce travail n'aurait jamais abouti.

Je tiens en premier lieu à remercier Michel RIBES de m'avoir permis de venir réaliser ma thèse au sein du **L**aboratoire de **P**hysicochimie de la **M**atière **C**ondensée « LPMC ». Qu'il sache toute la gratitude et la reconnaissance que j'ai envers lui.

Je remercie également Jean-Claude TEDENAC ancien directeur du LPMC et François FAJULA directeur du *nouvel* **I**nstitut **C**harles **G**erhardt « ICG » de m'avoir permis de réaliser mes travaux de thèse au sein de ces structures de recherches.

Je pense ensuite à Annie PRADEL responsable de l'équipe dans laquelle j'ai travaillé durant cette période, merci pour ces heures passées à m'écouter parler, merci pour ton soutien et tes encouragements. Puissent tous les thésards s'enrichir autant de la présence de leur responsable d'équipe.

Il n'est bien évidemment pas de thèse qui puisse être menée à bien sans la présence d'un directeur de thèse, je remercie donc Philippe JUND d'avoir guidé mes pas à travers la science durant ces 3 ans et 9 mois. Merci d'avoir su m'inculquer toute la rigueur et toute l'exigence nécessaire à la poursuite d'une carrière scientifique.

Je tiens à remercier Matthieu MICOULAUT et Christophe BICHARA de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également Guillaume FERLAT d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail de thèse, et je tiens particulièrement à lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apporté lors de l'utilisation du code SIESTA.

Je remercie Sébastien BLAINEAU-ORTEGA pour son aide précieuse dans les premiers instants de ce travail de thèse.

Les mots vont me manquer pour exprimer les sentiments que je ressens en pensant à Benoit COASNE et à ce qu'il m'a apporté durant cette thèse. À l'eutectique d'un mélange (habilement dosé) de Guinness et de Science, Benoit a su faire naître entre nous une véritable amitié. Il m'est très difficile de faire une liste, même non exhaustive, de tout ce pourquoi je souhaite le remercier (je devrais écrire une thèse en deux volumes dans le cas contraire).

Je pense tout particulièrement à nos nombreuses discussions, celles qui ont commencé dans son bureau et qui ont continué au Fitzpatrick's. Le connaissant il ne manquerait pas cette belle occasion de mettre en avant l'association des mots « bureau » et « Fitzpatrick's » dans une même phrase. Et avec un subtil jeu de mots, il tenterait une fois encore de me faire oublier que la Science seule peut réellement étancher sa soif. Pour tous les moments que nous avons partagé, et pour tous ceux que nous partagerons encore : **merci mon Ami.**

PS : la prochaine tournée est pour moi :) ...

PS(2) : ... la phrase précédente est une phrase à usage unique !

Force a été de constater durant cette thèse, que l'utilisation massive de ressources informatiques, nécessite également celle, (tout autant massive), d'informaticiens compétents. Merci tout d'abord à Pierre SANS responsable de l'informatique au sein du laboratoire et juge de paix magnanime lors de mes nombreux conflits avec le « blade center ».

Merci également aux informaticiens du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur « CINES », Philippe FALANDRY pour m'avoir initié à OpenDX, Alain MANGO pour sa disponibilité et son aide sur la programmation parallèle, et Bertrand CIROU pour ses lumières en algorithmique.

J'ai une pensée toute particulière pour plusieurs personnes dont j'ai été très proche durant ces années passées à l'université de Montpellier II. Certaines sont maintenant parties, Nathalie « Gentillesse » PRUD'HOMME, Nicolas « BD » PRADEILLES, Anne « Bionique » NICOLAS, Jérôme « La tête dans les étoiles » FRAYRET, d'autres pas encore, Guillaume « Les PZT sur le pont d'Avignon » FRAYSSE, Aude « À cheval » MEZY, Julien « Squash » NAZON, Audrey

« Ma moto, mon amour » CHAMOIRE. Merci à chacun d'entre vous pour son amitié et son soutien. Je souhaite que vous puissiez un jour vous reposer sur moi comme j'ai pu le faire sur vous durant ma thèse.

Tengo tambien algunas palabras para Andrea PIARRISTEGUY : gracias para tu amistad y por el tiempo que has perdido enseñandome tu lengua ... que no se llama Español sino Porteño !

Merci enfin à tous les autres membres du **LPMC** de l'**Institut Charles Gerhardt « ICG »** dont j'ai pu croiser la route au cours de ces années.

Sans le soutien inconditionnel de ma famille il m'aurait été impossible de réaliser cette thèse et plus généralement de poursuivre des études aussi longues. Je vais donc terminer ces remerciements en m'adressant à mes proches.

Tout d'abord à mon oncle Jacques-Thierry MONTI et sa femme, ma tante adorée, Nadine, ce que vous m'avez donné durant ces années passées dans le sud n'a pas de prix. Je me sens aujourd'hui redevable d'une dette inestimable dont, je le sais, vous ne souhaitez être remboursé. Peut être toutefois, me laisserez vous la liberté de rendre un jour à mon cousin Christophe et ma cousine Caroline l'amour et l'appui que vous m'avez offert durant ces années Montpelliéraino-Nîmoises.

Je souhaite enfin, que ma mère Martine et mes frères Cédric et Vincent sachent que pour chaque goutte de sueur que j'ai donné pour réaliser ce travail, j'ai bien conscience qu'ils en ont eux donné dix pour me soutenir. Cette thèse vous appartient tout autant qu'à moi, je vous aime.

Sommaire

Sommaire	i
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
1 Généralités sur les verres	5
1.1 Le verre et ses propriétés	5
1.1.1 Verre et transition vitreuse	5
1.1.2 Structure	7
1.1.3 Dynamique vibrationnelle	13
1.1.4 Structure électronique	16
1.2 Les verres de chalcogénures	16
1.2.1 Structure et composition	17
1.2.2 Propriétés optiques	18
1.2.3 Propriétés de conduction ionique	18
1.2.4 Le disulfide de germanium - GeS_2	19
2 Modèle Théorique	27
2.1 La dynamique moléculaire	27
2.1.1 Les modèles classiques	28
2.1.2 Les modèles <i>ab-initio</i>	29
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	32
2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
2.2.2 Equations de Kohn et Sham	33
2.2.3 Approximations de l'énergie d'échange-corrélation	35
2.2.4 Evaluation de l'énergie totale en DFT	37

2.3	Implémentation des modèles de calcul	38
2.3.1	Le code FIREBALL96	38
2.3.2	Le code SIESTA	42
2.4	Méthodes de calcul	47
2.4.1	Les conditions aux limites périodiques	47
2.4.2	Intégration des équations de Newton	49
3	Méthodes et outils d'analyse	57
3.1	Propriétés structurales	57
3.1.1	Fonctions de distribution radiales	57
3.1.2	Facteur de structure neutronique total	59
3.1.3	Facteurs de structure partiels	62
3.2	Propriétés dynamiques	66
3.2.1	Déplacement carré moyen	66
3.2.2	Spectre de Vibrations	67
3.3	La recherche d'anneaux	68
3.3.1	Taille d'un anneau	68
3.3.2	Les différents types d'anneaux	69
3.3.3	Description d'un réseau en utilisant les anneaux	75
3.3.4	Effets des défauts de liaisons sur la statistique d'anneaux	86
3.3.5	Aller plus loin dans l'analyse des recherches d'anneaux	88
4	GeS₂ de l'état liquide à l'état vitreux	97
4.1	Le GeS ₂ liquide	97
4.1.1	Méthodologie	98
4.1.2	Propriétés structurales	98
4.1.3	Statistiques d'anneaux	106
4.2	La trempe : du liquide GeS ₂ au verre GeS ₂	114
4.2.1	Méthodologie	114
4.2.2	La transition vitreuse	114
4.3	Etude de l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés physiques du GeS ₂ vitreux . . .	119
4.3.1	Méthodologie	119
4.3.2	Propriétés structurales	120
4.3.3	Statistiques d'anneaux	133
4.4	Conclusion et développements	143

5	Etude d'un verre GeS₂ dopé au Sodium : (Na₂S)_{0.33}(GeS₂)_{0.66}	149
5.1	Modélisation des verres (Na ₂ S) _{0.33} (GeS ₂) _{0.66}	149
5.1.1	Création des échantillons vitreux dopés	149
5.1.2	Méthodologie	150
5.2	Propriétés structurales du verre (Na ₂ S) _{0.33} (GeS ₂) _{0.66}	151
5.3	Propriétés dynamiques du verre (Na ₂ S) _{0.33} (GeS ₂) _{0.66}	152
5.3.1	Déplacement carré moyen	152
5.3.2	Les chemins de diffusion	153
5.3.3	Statistiques d'anneaux et diffusion	156
5.4	Conclusion	166
6	Utilisation de SIESTA pour modéliser les verres de chalcogénures	171
6.1	Premier pas avec SIESTA	171
6.1.1	Problématique initiale et objectifs	171
6.1.2	Premiers tests	172
6.1.3	Modélisation de (Ag ₂ S) _{0.33} (GeS ₂) _{0.66}	185
6.1.4	Le GeS ₂ liquide	188
6.2	Nouvelle problématique	190
6.2.1	Les pseudo-potentiels	191
6.2.2	Paramétrisation avancée des calculs <i>ab-initio</i>	196
6.2.3	Minimisation des forces inter-atomiques	200
6.2.4	Optimisation de la base d'orbitales numériques	202
6.3	Conclusion et développements	203
	Conclusion générale	209

Annexes I

A	Le code Structural and Dynamical Properties of Solids « SDPS »	I
A.1	Structure générale	I
A.2	Les fichiers d'entrée	IV
A.2.1	Le fichier « input »	IV
A.2.2	Le fichier « options »	VI
A.3	Temps de calculs	X
A.4	Détails sur la parallélisation du code	XI
A.5	Visualisation avec OpenDX	XII

B	Recherches d’anneaux dans les polymorphes cristallins et amorphes du GeS₂	XIII
B.1	Avant propos	XIII
B.2	Polymorphes cristallins de formule GeS ₂	XVI
B.3	Disulfide de germanium amorphe g-GeS ₂	XX
B.3.1	Critère de King ABAB	XXI
B.3.2	Plus courts chemins ABAB	XXII
B.3.3	Anneaux primitifs ABAB	XXIII
B.3.4	Critère de King	XXIV
B.3.5	Plus courts chemins	XXV
B.3.6	Anneaux primitifs	XXVI
C	La méthode « Cook and Quench »	XXVII
C.1	Configuration initiale	XXVII
C.2	« Cook »	XXVIII
C.3	« Quench »	XXIX
D	Nature des liaisons chimiques entre atomes 1^{er} et 2nd voisins dans le GeS₂.	XXXI
D.1	Protocole d’étude	XXXI
D.1.1	Liaisons entre atomes premiers voisins	XXXII
D.1.2	Distances entre seconds voisins	XXXIV
D.2	Résultats	XXXVII
D.2.1	Phases cristallines	XXXVII
D.2.2	Phases vitreuses issues de la simulation	XLI
D.2.3	Comparaison	XLIII
E	Les phases cristallines GeS₂ description et caractéristiques	XLVII
E.1	α -GeS ₂ - P2 _{1/c}	XLVII
E.2	β -GeS ₂ - P _c	XLVIII
E.3	γ -GeS ₂ - I $\bar{4}$ 2d	XLIX
E.4	I-GeS ₂ - Fdd2	L
F	Installation du code SIESTA sur un système à architecture parallèle	LI
F.1	Pré-requis	LI
F.1.1	Codes sources	LI
F.1.2	Paramétrage de l’environnement	LII
F.2	Installation	LIII
F.2.1	Les compilateurs	LIII
F.2.2	MPI	LIII

F.3	Librairies mathématiques	LV
F.3.1	BLAS et LAPACK	LV
F.3.2	BLACS	LVI
F.3.3	SCALAPACK	LVII
F.4	SIESTA	LVIII
G	Construction de pseudo-potentiels pour le code SIESTA	LXI
G.1	le fichier d'entrée	LXI
G.2	Création d'un pseudo-potentiel	LXII
G.3	Le meilleur couple de pseudo-potentiels pour GeS ₂	LXV
G.3.1	Ge	LXV
G.3.2	S	LXVI
G.3.3	Ag	LXVI

Liste des figures

1.1	Evolution du volume V ou l'enthalpie H au cours d'une trempe.	6
1.2	Représentations des phases cristallines et amorphes du GeS_2 à l'aide de tétraèdres GeS_4	8
1.3	Modèle de Lebedev.	9
1.4	Modèle de Zachariasen.	9
1.5	Modèle de Porai-Koshits.	10
1.6	Facteur de structure du GeS_2 amorphe.	12
1.7	Spectre Raman du GeS_2 amorphe aux basses fréquences.	14
1.8	Formation d'atomes chalcogènes non-pontants dans le système $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2$	17
2.1	Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques.	48
3.1	Discretisation de l'espace dans le calcul de la fonction de distribution radiale.	58
3.2	Fonctions de distribution radiales partielles pour le GeS_2 vitreux à 300 K.	59
3.3	Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 vitreux à 300 K.	61
3.4	Exemple de fonctions de distribution neutrons-pondérées - GeS_2 vitreux à 300 K.	62
3.5	Facteurs de structure partiels du GeS_2 vitreux à 300 K.	65
3.6	Le critère de King dans l'analyse statistique des anneaux.	69
3.7	Le critère des plus courts chemins dans l'analyse statistique des anneaux.	70
3.8	Illustrations de la différence entre le critère de King et le critère des plus courts chemins.	72
3.9	Profondeur de recherche limite dans pour les critères de King et des plus courts chemins.	73
3.10	Anneaux primitifs dans l'analyse statistique des anneaux.	74
3.11	Anneaux forts dans l'analyse statistique des anneaux.	75
3.12	Un réseau très simple.	76
3.13	Illustration de deux réseaux très simples, aux compositions très voisines.	77
3.14	Le premier élément de comparaison : le nombre total d'anneaux dans le réseau.	78
3.15	Les différents réseaux de 16 noeuds composés de 2 anneaux de 6 noeuds et d'un anneau de 4 noeuds.	79
3.16	Représentation schématique des cas $g \rightarrow i$ (1) et $e \rightarrow f$ (2) illustrés sur la figure [Fig. 3.15].	81
3.17	Portion d'un réseau amorphe de type AB_2 , comprenant un défaut de liaison.	87
3.18	Illustration de la présence de liaisons homopolaires dans des cycles de type ABAB.	88
3.19	Evaluation de propriétés standards pour un anneau.	90
3.20	Illustration des cercles inscrit et circonscrit pour un polygone idéal de 8 sommets.	91

4.1	Fonctions de distribution radiales partielles du liquide GeS_2 à 2000 K.	99
4.2	Distribution des angles de liaisons dans le liquide GeS_2 à 2000 K.	102
4.3	Facteur de structure neutronique total du liquide GeS_2 à 2000 K.	103
4.4	Facteur de structure neutronique total « instantané » du liquide GeS_2 à 2000 K.	104
4.5	Résultats des recherches d'anneaux dans le liquide GeS_2 à 2000 K - NAB(t) et PNA(t).	107
4.6	Nombres d'anneaux trouvés et potentiellement non-trouvés dans le liquide GeS_2 à 2000 K.	110
4.7	Comparaison de différentes possibilités de recherches d'anneaux dans le liquide GeS_2 à 2000 K.	112
4.8	Energie potentielle en fonction de la température pour un échantillon trempé à 0.09×10^{14} K/s.	115
4.9	Facteur de structure neutronique total « instantané » durant une trempé à 0.09×10^{14} K/s.	116
4.10	Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de trempé γ	117
4.11	$T_g = f(\gamma)$, déterminée d'après les variations de l'énergie potentielle, ajustement et extrapolation.	118
4.12	Temps CPU nécessaires pour obtenir un échantillon vitreux en fonction de la vitesse de trempé γ	120
4.13	Fonctions de distribution radiales partielles en fonction de la vitesse de trempé γ	121
4.14	Facteur de structure neutronique total « instantané » d'un verre GeS_2 trempé à 0.09×10^{14} K/s.	124
4.15	Intensité du PPD depuis le liquide initial jusqu'à l'échantillon vitreux à 300 K.	125
4.16	Position du PPD depuis le liquide initial jusqu'à l'échantillon vitreux à 300 K.	125
4.17	Facteurs de structure neutroniques totaux simulés et comparaison avec l'expérience.	126
4.18	$\Delta S(q)$ dans la région du Premier Pic de Diffraction « PPD ».	128
4.19	ΔQ_{SR} pour chaque particule d'un échantillon vitreux de GeS_2 à 300 K.	130
4.20	Illustration et comparaison de ΔQ_{SR} dans le cristal $\alpha\text{-GeS}_2$ et dans le verre GeS_2 à 300 K.	131
4.21	NAB(t) et PNA(t) selon le critère des plus courts chemins dans le GeS_2 à 300 K.	135
4.22	Influence des liaisons homopolaires lors des recherches d'anneaux dans les verres GeS_2 à 300 K.	138
4.23	Influence des atomes choisis comme origine des recherches d'anneaux dans les verres GeS_2 à 300 K.	139
4.24	Corrélations entre le facteur de connectivité et la déviation de charge à courte portée.	142
5.1	Fonctions de distribution radiales des verres $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ à 300, 600, 800 et 1000 K.	151
5.2	Déplacement Carré Moyen « DCM » des atomes de sodium à 300, 600, 800 et 1000 K.	153
5.3	Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 300 K.	154
5.4	Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 600 K.	154
5.5	Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 800 K.	154
5.6	Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 1000 K.	154
5.7	Trajectoires des 5 atomes de sodium dont le DCM est le plus élevé à 800 K.	155
5.8	Résultats des recherches d'anneaux ABC dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ à 800 K.	158
5.9	Résultats des recherches d'anneaux ABAB dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ à 800 K.	160
5.10	Distance entre les particules de sodium et le barycentre de l'anneau de type ABC le plus proche.	161
5.11	Distance entre les particules de sodium et le barycentre de l'anneau de type ABAB le plus proche.	164
6.1	$g\text{-GeS}_2$ 96 particules, $g(r)$ partielles en fin de calcul : $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$ et $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$	174
6.2	$g\text{-GeS}_2$ 96 particules, $E_{\text{tot}} = f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$	176
6.3	$g\text{-GeS}_2$ 258 particules, $E_{\text{tot}} = f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$	177
6.4	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules, $E_{\text{tot}} = f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$	177
6.5	Evolution de l'énergie totale à la fin du calcul avec le code SIESTA.	178

6.6	Evolution de l'énergie totale durant le calcul avec le code SIESTA.	179
6.7	$g\text{-GeS}_2$ 96 particules, temps total du calcul = $f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$	180
6.8	$g\text{-GeS}_2$ 258 particules, temps total du calcul = $f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$	181
6.9	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules, temps total du calcul = $f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$	181
6.10	Evolution des temps de calculs avec le code SIESTA.	182
6.11	Parallélisation du code SIESTA - Evolution des temps de calculs.	184
6.12	Evolution de la température de l'échantillon au cours de la trempe avec le code SIESTA.	186
6.13	Facteur de structure neutronique total pour $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à 300 K.	187
6.14	Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide.	189
6.15	Fonctions de distribution radiales du GeS_2 liquide à 2000 K.	190
6.16	Séparation énergétique des couches électroniques de coeur et de valence pour Ag, Ge et S.	191
6.17	Pseudopotentiels : GeS_2 liquide à 2000 K - fonctions de distribution radiales.	195
6.18	Paramétrisation : facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide.	198
6.19	Paramétrisation : Fonctions de distribution radiales du GeS_2 liquide à 2000 K.	199
6.20	Forces inter-atomiques : facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide.	201
6.21	Optimisation des bases d'OA : facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide.	203
A.1	Structure du code SDPS - diagramme simplifié.	II
A.2	Recherche d'anneaux dans le code SDPS - diagramme simplifié.	III
A.3	Evolution des temps de calcul avec la « PMR » des recherches d'anneaux dans le code SDPS.	X
A.4	Evaluation de la parallélisation dans le code SDPS.	XI
A.5	Exemple d'interface graphique de visualisation développée avec OpenDX.	XII
B.1	Profil de connectivité de la phase cristalline Fdd2 du GeS_2	XVIII
B.2	Profil de connectivité de la phase cristalline $\beta\text{-GeS}_2$	XVIII
B.3	Profil de connectivité de la phase cristalline $\alpha\text{-GeS}_2$	XIX
B.4	NAB(t) et NAN(t) résultats des recherches d'anneaux ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XX
B.5	NAB(t) et NAN(t) résultats des recherches d'anneaux pour le GeS_2 vitreux.	XX
B.6	Profil de connectivité selon le critère de King ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XXI
B.7	Profil de connectivité selon le critère des plus courts chemins ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XXII
B.8	Profil de connectivité selon le critère des anneaux primitifs ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XXIII
B.9	Profil de connectivité selon le critère de King pour le GeS_2 vitreux.	XXIV
B.10	Profil de connectivité selon le critère des plus courts chemins pour le GeS_2 vitreux.	XXV
B.11	Profil de connectivité selon le critère des anneaux primitifs pour le GeS_2 vitreux.	XXVI
C.1	Maille élémentaire de la structure cristalline $\alpha\text{-GeS}_2$	XXVIII
C.2	Feuillets 2D dans le cristal $\alpha\text{-GeS}_2$	XXVIII
C.3	Echantillon liquide de GeS_2	XXX
D.1	Liaisons atomiques Ge-S dans les composés polymorphes du GeS_2	XXXII
D.2	Liaisons homopolaires Ge-Ge dans la matrice vitreuse GeS_2	XXXIII
D.3	Liaisons homopolaires S-S dans la matrice vitreuse GeS_2	XXXIII
D.4	Les 4 types de distances seconds voisins Ge-Ge	XXXIV

<i>D.5 Les 4 types de distances seconds voisins S-S.</i>	XXXV
<i>D.6 Les 3 classes de distances seconds voisins Ge-S.</i>	XXXVI
<i>E.1 Structure cristalline α-GeS₂.</i>	XLVII
<i>E.2 Structure cristalline β-GeS₂.</i>	XLVIII
<i>E.3 Structure cristalline γ-GeS₂.</i>	XLIX
<i>E.4 Structure cristalline GeS₂ Fdd2.</i>	L

Liste des tableaux

1.1	Distances inter-atomiques dans la famille des composés du GeS_2 .	21
2.1	Expressions usuelles de potentiels inter-atomiques classiques à deux corps.	29
3.1	Résultats des calculs de $\text{NAB}(t)$ et $\text{NAN}(t)$ pour deux réseaux très simples.	77
3.2	Nombre d'anneaux différents dans des réseaux très simples.	78
3.3	Nombre d'anneaux différents pour les réseaux représentés sur la figure [Fig. 3.15].	80
3.4	Nombre d'anneaux par noeud NAN , pour les réseaux représentés sur la figure [Fig. 3.15].	80
3.5	Matrice générale de connectivité.	81
3.6	Les matrices de connectivité pour les différents réseaux d'anneaux de la figure [Fig. 3.15].	82
3.7	Proportion de Noeuds à l'origine d'un anneau de taille t pour les réseaux de la figure [Fig. 3.15].	83
3.8	Profils de connectivité pour les réseaux représentés sur la figure [Fig. 3.15]	85
4.1	Environnements structuraux locaux de l'atome de Ge dans le GeS_2 liquide à 2000 K.	100
4.2	Environnements structuraux locaux de l'atome de S dans le GeS_2 liquide à 2000 K.	101
4.3	Charges de Löwdin en fonction de l'environnement structural local dans le GeS_2 liquide à 2000 K.	105
4.4	Proportion de Ge dans chaque environnement structural local en fonction de la vitesse de trempe γ .	122
4.5	Proportion de S dans chaque environnement structural local en fonction de la vitesse de trempe γ .	123
4.6	Evolution du nombre moyen de zones chargées en fonction de la vitesse de trempe.	132
4.7	Nombre moyen de particules par zone chargée en fonction de la vitesse de trempe.	132
6.1	Distances inter-atomiques et des nombres de coordination pour $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à 300 K.	188
6.2	Distances inter-atomiques et nombres de coordination pour le GeS_2 liquide à 2000 K.	189
6.3	Paramétrisation : distances inter-atomiques et nombres de coordination pour le GeS_2 liquide.	199
6.4	Norme des forces dans le GeS_2 liquide à 2000 K - Moment angulaire maximum = 3.	200
6.5	Norme des forces dans le GeS_2 liquide à 2000 K - Moment angulaire maximum = 1.	201
B.1	Statistiques d'anneaux dans les polymorphes cristallins de formule GeS_2 . $\text{NAB}(t)$.	XVI
B.2	Statistiques d'anneaux dans les polymorphes cristallins de formule GeS_2 . $\text{NAN}(t)$.	XVII
B.3	Matrice de connectivité $\text{PNA}(t,t)$ selon le critère de King ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XXI
B.4	Matrice de connectivité $\text{PNA}(t,t)$ des plus courts chemins ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XXII
B.5	Matrice de connectivité $\text{PNA}(t,t)$ des anneaux primitifs ABAB pour le GeS_2 vitreux.	XXIII
B.6	Matrice de connectivité $\text{PNA}(t,t)$ selon le critère de King pour le GeS_2 vitreux.	XXIV

B.7	Matrice de connectivité $PNA(t, t)$ des plus courts chemins pour le GeS_2 vitreux.	XXV
B.8	Matrice de connectivité des anneaux primitifs pour le GeS_2 vitreux $PNA(t, t)$	XXVI
D.1	Liaisons Ge-S dans la phase α - GeS_2	XXXVII
D.2	Distances seconds voisins Ge-Ge dans la phase α - GeS_2	XXXVII
D.3	Distances seconds voisins S-S dans la phase α - GeS_2	XXXVII
D.4	Liaisons Ge-S dans la phase β - GeS_2	XXXVIII
D.5	Distances seconds voisins Ge-Ge dans la phase β - GeS_2	XXXVIII
D.6	Distances seconds voisins S-S dans la phase β - GeS_2	XXXVIII
D.7	Liaisons Ge-S dans la phase $Fdd2$ du GeS_2	XXXIX
D.8	Distances seconds voisins Ge-Ge dans la phase $Fdd2$ du GeS_2	XXXIX
D.9	Distances seconds voisins S-S dans la phase $Fdd2$ du GeS_2	XXXIX
D.10	Liaisons Ge-S dans la phase γ - GeS_2	XL
D.11	Distance seconds voisins Ge-Ge dans la phase γ - GeS_2	XL
D.12	Distances seconds voisins S-S dans la phase γ - GeS_2	XL
D.13	Liaisons homopolaires Ge-Ge - Evolution avec la vitesse de trempe γ	XLI
D.14	Liaisons homopolaires S-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ	XLI
D.15	Liaisons Ge-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ	XLI
D.16	Distance seconds voisins Ge-Ge - Evolution avec la vitesse de trempe γ	XLII
D.17	Distance seconds voisins S-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ	XLII
D.18	Distance seconds voisins Ge-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ	XLII
D.19	Correspondance des liaisons Ge-S dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2	XLIII
D.20	Rapport des liaisons Ge-S dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2 : $\frac{d_{Ge-S}(gGeS_2)}{d_{Ge-S}(cGeS_2)}$	XLIII
D.21	Correspondance des distances Ge-Ge dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2	XLIV
D.22	Rapport des distances Ge-Ge dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2 : $\frac{d_{Ge-Ge}(gGeS_2)}{d_{Ge-Ge}(cGeS_2)}$	XLIV
D.23	Correspondance des distances S-S dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2	XLV
D.24	Rapport des distances S-S dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2 : $\frac{d_{S-S}(gGeS_2)}{d_{S-S}(cGeS_2)}$	XLV

Introduction générale

Du basalte magmatique au cristal de Baccarat le plus délicat, de la chope de Guinness aux miroirs du télescope spatial Hubble, des vitraux de la cathédrale de Reims aux fibres optiques relayant l'information dans les foyers du XXI^e siècle : la classe de matériaux que l'on désigne par le terme générique « verre » est omniprésente. Certains *verres* sont célèbres entre tous, d'autres complètement anodins, cependant tous possèdent des propriétés physiques remarquables qui attisent chaque jour d'avantage la curiosité des scientifiques.

Parmi la multitude de composés vitreux existant, une catégorie émergente de composés amorphes fait sensation dans la recherche appliquée et fondamentale. En raison de leurs propriétés physicochimiques remarquables, les verres de chalcogénures représentent en effet une famille particulièrement intéressante de matériaux vitreux. Leurs propriétés de conduction ionique de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles des verres d'oxydes comme la silice, en font des électrolytes solides remarquables. Leur capacité de transparence dans une large gamme du spectre infrarouge assure également leur utilisation dans de nombreux domaines de l'optique et de l'électronique. Les verres de chalcogénures sont ainsi des matériaux prometteurs dans de nombreux domaines tels que les fibres optiques, les mémoires non-volatiles ou les capteurs chimiques.

Au sein de cette famille des verres de chalcogénures les verres GeS₂ ont fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales concernant leur propriétés structurales, dynamiques et électroniques. L'Institut Charles Gerhardt « ICG » de Montpellier est directement impliqué dans les recherches sur les propriétés de conduction ionique des verres GeS₂, en particulier au sein de l'équipe Physicochimie des Matériaux Désordonnés et Poreux « PMDP ». Plusieurs études théoriques ont également vu le jour au sein du laboratoire, en particulier sur les verres GeS₂ et GeS₂ dopés au sodium de formule (Na₂S)_x(GeS₂)_{1-x}.

Ces travaux effectués en utilisant des techniques de modélisation informatique ont ainsi permis d'obtenir des informations cruciales sur les propriétés structurales, électroniques et dynamiques des verres thiogermanates.

Les particularités des verres de chalcogénures en font de remarquables candidats pour des études approfondies telles que le permettent les techniques comme la dynamique moléculaire *ab-initio*. Cette technique, qui repose sur les premiers principes de la mécanique quantique, est en effet parfaitement adaptée à l'étude de tels systèmes amorphes : elle donne d'une part accès aux positions exactes des atomes au cours du temps, et d'autre part permet d'analyser des phénomènes dynamiques hors de portée des expérimentateurs, à des échelles de temps de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-9} s.

Le protocole de travail suivi lors de telles simulations consiste à reproduire la technique expérimentale de fabrication d'un verre appelée « trempe » : un liquide est refroidi si rapidement que le temps de relaxation du système devient plus grand que l'échelle de temps de l'expérience (de la simulation), le système subit alors un arrêt cinétique et, à condition qu'il ne cristallise pas, passe par une transition vitreuse pour finir piégé dans une configuration désordonnée. Des études expérimentales et théoriques ont déjà montré que les propriétés du verre ainsi formé, comme la densité ou la température de transition vitreuse, dépendent de son historique de formation et en particulier de la vitesse à laquelle il a été trempé. Or les vitesses de trempe accessibles en dynamique moléculaire restent de plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux vitesses de trempe expérimentales. En conséquence les températures de transition vitreuse des verres obtenus en simulation sont significativement plus élevées que celles mesurées au laboratoire.

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans une optique d'élargissement et de développement des connaissances concernant les propriétés physiques des systèmes amorphes obtenus par des méthodes de simulations. Dans un premier temps nous nous proposons d'étudier l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés physiques des verres de chalcogénures GeS_2 obtenus par des techniques de dynamique moléculaire *ab-initio*.

Nous nous proposons ensuite, dans la continuation des travaux déjà menés au laboratoire sur les propriétés structurales des verres GeS_2 dopés, d'étudier par dynamique moléculaire *ab-initio* la diffusion des atomes de sodium dans les verres GeS_2 dopés de formule $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$.

Enfin parmi les verres GeS_2 dopés, les verres dopés à l'argent de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, sujets de nombreuses études expérimentales, possèdent des propriétés de conduction ionique et d'optique non linéaire extrêmement intéressantes.

Pour finir nous nous proposons donc d'essayer de modéliser par dynamique moléculaire *ab-initio* les verres GeS_2 dopé à l'argent de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ qui sont d'un intérêt croissant dans le développement de nouvelles technologies.

Dans un premier chapitre nous introduirons certaines généralités sur les matériaux vitreux, en décrivant tout d'abord le processus de formation d'un verre. Nous rappellerons ensuite les premières tentatives de description théorique de la structure des systèmes vitreux et plus particulièrement de l'ordre à moyenne portée dans les matériaux amorphes. Nous décrirons par la suite les spécificités des propriétés dynamiques des verres, notamment pour les modes vibrationnels aux basses fréquences, et rappellerons brièvement les méthodes d'analyse de la structure électronique des matériaux désordonnés. Enfin, nous introduirons la grande famille des verres de chalcogénures, en détaillant leurs propriétés singulières en comparaison de celles des verres d'oxydes. Nous présenterons pour finir les différents polymorphes cristallins et vitreux du disulfide de germanium et comparerons les caractéristiques structurales de différentes compositions connues du thiogermanate à l'état solide, à celles des verres dopés $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ et aux résultats de précédentes simulations.

Un second chapitre sera consacré à la description détaillée du modèle théorique utilisé durant nos modélisations. Après avoir brièvement rappelé le principe des simulations de dynamique moléculaire classiques et *ab-initio*, nous présenterons en détail la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT », modèle théorique sur lequel reposent les programmes FIREBALL96 et SIESTA utilisés durant nos travaux. Nous illustrerons les différences entre les deux codes et détaillerons les approximations relatives à chaque méthode d'implémentation de la DFT. Nous présenterons ensuite les techniques de calcul qui ont été utilisées dans le cadre de nos simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*.

Dans un troisième chapitre nous présenterons les différents outils utilisés pour analyser les résultats de nos calculs de dynamique moléculaire et ayant fait l'objet d'une implémentation au sein d'un code d'analyse durant cette thèse. La fonction de distribution radiale et le facteur de structure neutronique seront en particulier présentés dans ce chapitre. Ces techniques s'avérant parfois d'une aide limitée pour étudier les résultats des simulations, nous nous sommes intéressés en détail à une autre méthode d'analyse permettant de sonder précisément le matériau à différentes échelles. Une partie importante du chapitre sera ainsi consacrée à un état des lieux de la recherche d'anneaux en analyse structurale, avec un accent particulier sur les verres de chalcogénures.

De plus une nouvelle méthode d'analyse de la connectivité à l'aide des statistiques d'anneaux sera proposée.

Un quatrième chapitre aura pour objet principal l'étude par dynamique moléculaire *ab-initio* de l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés physiques des verres GeS_2 . Le travail présenté dans ce chapitre portera dans un premier temps sur l'analyse des propriétés de la phase liquide du GeS_2 point de départ de nos simulations. La seconde partie du chapitre regroupera les informations relatives aux phases de trempe, étapes cruciales du passage de l'état liquide à l'état vitreux. L'évolution de la température de transition vitreuse avec la vitesse de trempe sera ainsi analysée. Enfin une troisième et dernière partie présentera l'étude de l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés structurales et électroniques des verres GeS_2 obtenus par dynamique moléculaire *ab-initio*. Dans ce chapitre une attention particulière sera portée sur l'analyse des connectivités des matrices liquides et vitreuses, mettant ainsi en évidence une différence fondamentale entre ces deux états pour les systèmes désordonnés à base de chalcogénures.

Un cinquième chapitre présentera le travail effectué dans le but d'approfondir l'étude des verres GeS_2 dopés au sodium de formule $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$. Nous tenterons en particulier de déterminer l'effet des agents modificateurs de réseau sur les mécanismes de la conduction ionique en dynamique moléculaire *ab-initio*. Une attention particulière sera portée aux relations entre les propriétés de diffusion et la connectivité des particules.

Nous présenterons dans un sixième et dernier chapitre les travaux réalisés pour tenter de modéliser les verres de chalcogénures $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ et GeS_2 avec le code SIESTA. Dans une première partie les caractéristiques du fonctionnement du code SIESTA seront détaillées et les premiers résultats des modélisations de verres $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ seront présentées. Dans une seconde partie les principales étapes et réorientations du travail effectuées pour essayer d'améliorer la description des matrices vitreuses seront exposées.

Enfin nous terminerons en détaillant les principales conclusions de nos travaux, et nous soulignerons les principales perspectives ouvertes par cette thèse.

GÉNÉRALITÉS SUR LES VERRES

Résumé

Ce chapitre est une introduction au vaste sujet que représente le verre en science de la matière condensée. Dans une première partie les caractéristiques des matériaux vitreux sont analysées : formation avec le passage par la transition vitreuse, modèles d'analyse des propriétés structurales ainsi que caractéristiques physiques sont détaillés. Dans une seconde partie les verres de chalcogénures sont présentés avec un accent particulier sur le disulfide de germanium.

1.1 Le verre et ses propriétés

1.1.1 Verre et transition vitreuse

En physicochimie le terme verre est utilisé pour désigner un solide amorphe (non cristallin) dont l'arrangement atomique présente un ordre à courte distance et un désordre à longue distance. La formation de ce solide est caractérisée par une transition réversible de l'état liquide à l'état solide appelée transition vitreuse.

La technique la plus fréquemment utilisée pour obtenir un solide vitreux est un procédé appelé « trempe » qui consiste à refroidir très rapidement un matériau à partir de son état liquide. En abaissant la température d'un liquide jusqu'à son point de fusion T_f certaines grandeurs thermodynamiques comme le volume V ou l'enthalpie H décroissent de façon régulière [Fig. 1.1]. Si lors du refroidissement d'un liquide en dessous de sa température de fusion T_f la viscosité η est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de

se produire et un liquide surfondu est obtenu. Aucune discontinuité dans l'enthalpie H n'est alors observée et à T_f sa pente reste inchangée. Il semble alors possible si l'on suit la pente de la courbe [Fig. 1.1], d'obtenir un composé ayant une entropie inférieure à celle du composé cristallisé correspondant ; cette observation caractéristique de la formation d'un verre est appelée paradoxe de Kauzmann [1]. En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide. Lorsqu'elle atteint 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie (la pente devient presque la même que pour celle du composé cristallisé). La température à laquelle se produit ce changement s'appelle température de transition vitreuse, T_g . Pour une température inférieure à T_g , le matériau est un solide avec un désordre structural proche de celui d'un liquide : c'est un verre. Le désordre, et donc l'entropie, est plus élevé dans un verre que dans un cristal, d'un point de vue thermodynamique le verre est dans un état métastable, l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé. La température de transition vitreuse T_g est une propriété intrinsèque du verre, elle dépend d'une part de la nature du matériau et d'autre part de son historique de formation (conditions de température et pression). En particulier elle dépend de la vitesse de refroidissement utilisée lors de la trempe : plus le liquide est refroidi rapidement, plus la température T_g est élevée.

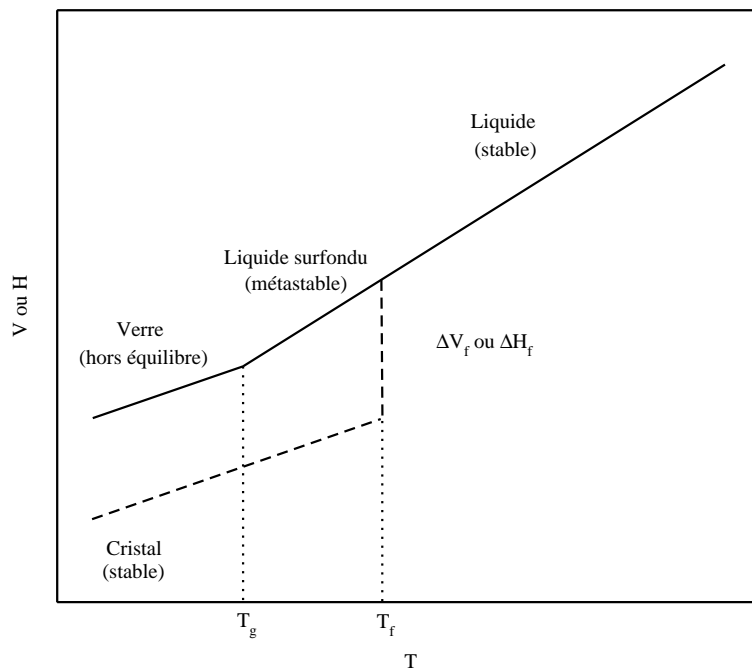


Figure 1.1 Evolution du volume V ou l'enthalpie H au cours d'une trempe.

Les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer la T_g d'un matériau sont nombreuses le principe étant à chaque fois de suivre l'évolution d'une grandeur physique en fonction de la température. Parmi ces méthodes figurent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (DTA) où l'on mesure la variation de l'enthalpie en fonction de la température $\Delta H = f(T)$, ainsi que l'analyse dynamique mécanique thermique (DMTA) où l'on mesure l'évolution de la viscosité en fonction de la température $\eta = f(T)$.

Pour les verriers la viscosité est une caractéristique fondamentale du matériau car de nombreuses opérations sont effectuées en fonction de sa valeur : recuit, soufflage, fibrage, coulée ou affinage. Elle varie considérablement avec la température ce qui a conduit C.A. Angell à proposer une classification des verres suivant l'évolution de leur viscosité au voisinage de la transition vitreuse [2], permettant ainsi de distinguer les verres « fragiles » (à caractère ionique), des verres « forts » (à caractère covalent, ex : SiO_2) .

Le désordre inhérent aux structures amorphes rend la compréhension des propriétés physiques des verres incroyablement complexe, c'est d'ailleurs pourquoi de nombreuses hypothèses ont été formulées pour tenter de décrire l'arrangement structural des matrices vitreuses.

1.1.2 Structure

1.1.2.1 L'ordre à courte portée

L'Ordre à Courte Portée « OCP » correspond à l'arrangement des premières sphères de coordination des atomes pour une échelle de longueurs comprises entre 2 et 5 Å. Dans les matériaux amorphes, l'OCP est extrêmement similaire à son équivalent dans les milieux cristallins. La plupart des verres présentent en effet un arrangement régulier de voisins autour de chaque atome, créant un OCP bien défini qu'il est possible de représenter en utilisant des polyèdres. Les verres GeS_2 peuvent, par exemple, être modélisés comme un assemblage de tétraèdres GeS_4 qui existent également dans les différentes configurations cristallines de GeS_2 [Fig. 1.2].

En utilisant un tel modèle de construction polyédrique, trois paramètres sont nécessaires pour caractériser l'OCP dans les matériaux covalents :

- la longueur de liaison r_{ij} entre les atomes i et j .
- le nombre N_i de plus proches voisins autour de l'atome i .
- l'angle θ_{jik} entre les liaisons des atomes $i - j$ et $i - k$.

Dans le cas de structures hétéroatomiques, il est nécessaire de différencier les espèces présentes dans le matériau et donc de prendre en compte l'atome d'origine du polyèdre de coordination afin de pouvoir évaluer ces différentes grandeurs. De manière générale un paramètre supplé-

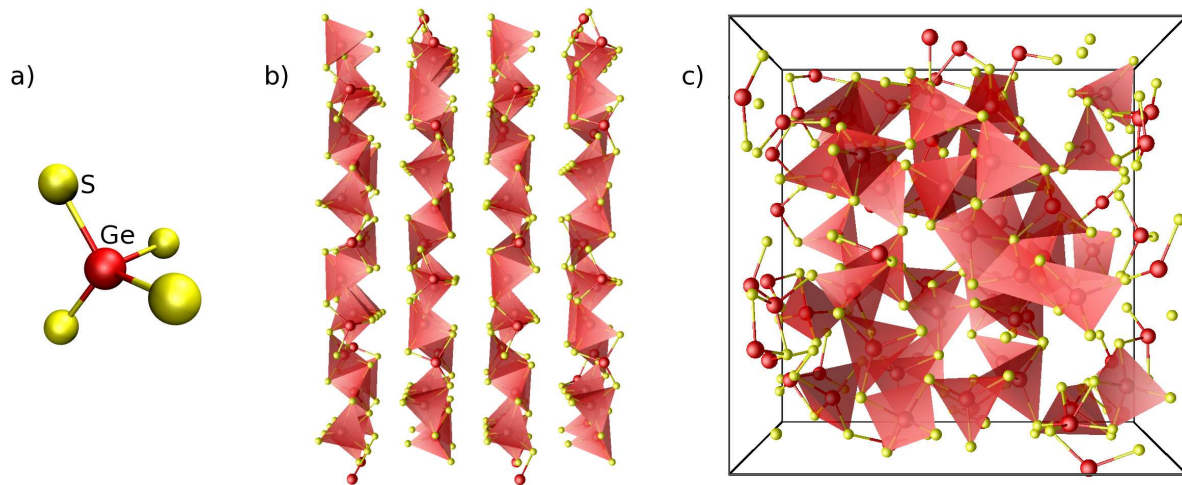


Figure 1.2 a) Tétrahèdre GeS_4 , b) représentation de la phase cristalline $\alpha\text{-GeS}_2$ et c) représentation d'un verre g-GeS_2 en utilisant des tétraèdres.

mentaire doit être introduit dans le cas de composés non-stoechiométriques ou comportant des défauts structuraux comme les verres :

- la nature des plus proches voisins autour de l'atome i .

Des écarts notables entre phases cristallines et amorphes peuvent apparaître lors de l'évaluation de ces propriétés, et en particulier se manifester sous la forme de défauts de liaisons. Ces défauts existent par définition lorsque l'environnement d'un atome est différent de son environnement standard dans le cristal. Ainsi, lorsque le nombre de voisins N_i^α de l'espèce α autour de l'atome i est différent de sa valeur cristalline « standard », l'environnement de cet atome est considéré comme comportant un défaut. La statistique de ces défauts de liaison est une caractéristique importante permettant de décrire l'OCP des verres.

1.1.2.2 L'ordre à moyenne portée

Contrairement à l'OCP, l'Ordre à Moyenne Portée « OMP » est très difficile à étudier dans les verres en raison du désordre structural inhérent aux matériaux amorphes. De nombreux modèles ont toutefois été proposés au cours des dernières décennies pour tenter de représenter l'OMP des verres.

Le premier modèle appelé « Théorie des cristallites » proposé en 1921 par Lebedev [3] est basé sur l'analogie entre les figures de diffraction des rayons X du verre et celles du cristal. Il suggère que les verres sont composés d'un assemblage de microcristallites [Fig.1.3]. Le but de cette représentation est d'expliquer le manque de raies bien définies dans les spectres de

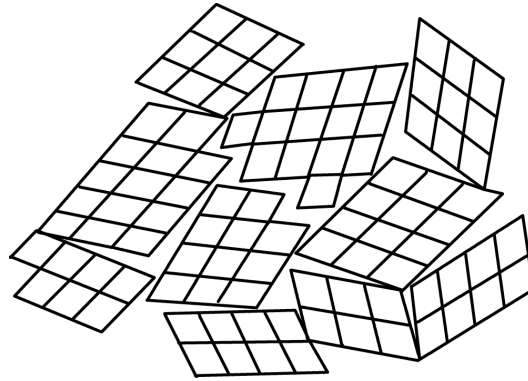


Figure 1.3 *Modèle de Lebedev.*

diffraction des verres contrairement à ceux des matériaux cristallins. Cependant, le calcul de l'ordre de grandeur de ces microcristallites supposés montre que leur taille est si petite qu'elle se réduit parfois à la maille élémentaire du cristal, ce qui ne permet pas de justifier l'utilisation d'un tel modèle.

Le second appelé modèle CRN « Continuous-Random Network » a été proposé en 1932 par Zachariasen [4] et se base sur une série de règles empiriques pour décrire le verre comme un réseau tridimensionnel composé d'éléments structuraux (ex : tétraèdres GeS_4) dont la disposition est désordonnée. L'enchaînement purement aléatoire de ces unités de base provoque un excès de charges négatives qui sont neutralisées par l'introduction aléatoire de cations métalliques tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} appelés modificateurs de réseau. Dans un tel schéma le verre est alors considéré comme un réseau ne présentant aucun arrangement cristallin [Fig.1.4].

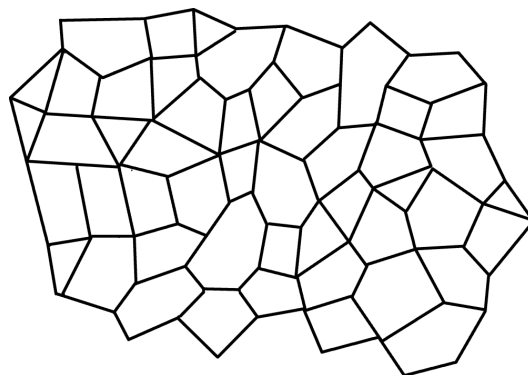


Figure 1.4 *Modèle de Zachariasen.*

Un modèle intermédiaire entre ces deux théories a été proposé par Porai-Koshits [5] qui décrit une structure paracristalline dans laquelle la maille est aléatoirement déformée [Fig.1.5].

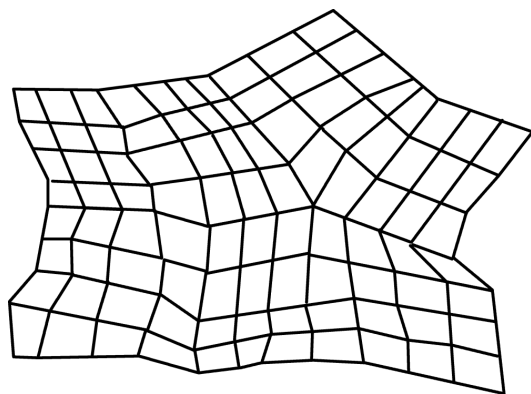


Figure 1.5 *Modèle de Porai-Koshits.*

En raison de l'absence de théorie universelle pour décrire l'OMP de nombreuses théories ont été proposées : le modèle de l'agrégat mixte contraint de Goodmann [6], le modèle MRN (Modified Random Model) de Greaves [7] ou encore le modèle des microdomaines de Ingram [8].

Elliott [9] a proposé de diviser l'OMP en trois sous-échelles de longueur correspondant à différents niveaux d'assemblage du modèle polyédrique utilisé pour décrire l'OCP :

L'ordre à moyenne portée proche : Il correspond aux distances d'environ 5 Å, et permet de décrire les connexions inter-polyédriques. Ces connexions peuvent être de plusieurs natures, selon que les polyèdres aient des sommets, des arêtes ou des faces communes. L'angle inter-polyédrique ϕ définit alors les corrélations orientationnelles entre les polyèdres, et devient un paramètre important dans l'étude de l'OMP proche dans les matériaux vitreux.

L'ordre à moyenne portée intermédiaire : Il apparaît aux échelles de longueurs comprises entre 5 et 8 Å. L'OMP intermédiaire peut être caractérisé par les corrélations entre paires d'angles dièdre ϕ . Si cet ordre est suffisamment important, des entités structurales peuvent apparaître dans la structure vitreuse sous la forme d'anneaux. La statistique des anneaux d'une structure vitreuse devient alors également une mesure de l'OMP intermédiaire.

L'ordre à moyenne portée lointain : Il concerne les distances comprises entre 8 et 20 Å, et peut être associé à la dimension locale du réseau formé par les liaisons covalentes dans

la structure amorphe. L'isotropie structurale correspond alors à une dimension locale de 3, comme la forme cristalline β -GeS₂. Une structure planaire organisée en feuillets telle que la forme cristalline α -GeS₂, a une dimension de 2. Il existe aussi des structures de dimension locale égale à 1 dans des structures en chaînes telles que SiSe₂, ainsi que des agrégats isolés de dimension locale 0. L'apparition d'agrégats d'atomes correspondant à des arrangements ordonnés d'anneaux peut être une caractéristique de l'OMP lointain.

1.1.2.3 Le Premier Pic de Diffraction (PPD)

Une des signatures caractéristiques de l'ordre à moyenne portée des matériaux amorphes apparaît dans les figures de diffraction de rayons X et de neutrons. Ces spectres mesurables expérimentalement permettent d'étudier l'organisation des particules dans un matériau donné, la représentation usuelle de l'information structurale étant une fonction des vecteurs d'onde q de l'espace réciproque. Une interprétation partielle de l'apparition de pics à certains vecteurs d'ondes q dans ces spectres est l'existence d'une corrélation sur certaines distances d entre les atomes dans le solide amorphe tel que $d = \frac{2\pi}{q}$. Un **Premier Pic de Diffraction** ou PPD apparaît de façon marquée entre 1 Å⁻¹ et 2 Å⁻¹ dans les matériaux vitreux [Fig. 1.6] ce qui correspond à des corrélations sur des distances dans l'espace réel comprises entre 7 Å et 3 Å et révèle ainsi l'existence d'un ordre à moyenne portée intermédiaire dans les verres.

Le PPD semble anormal pour plusieurs raisons. Il est en règle générale plus intense et plus étroit que les autres pics du spectre, de plus son comportement par rapport à la température et la pression diffère de celui des autres pics. Son intensité décroît avec la pression et sa position se décale vers des vecteurs d'onde plus élevés [11, 12], le rendant beaucoup plus sensible aux conditions de pression que les autres composantes du facteur de structure [13, 14]. Son intensité augmente avec la température [15, 16], et bien qu'il ne soit pas évident que son comportement soit général, il va à l'encontre de celui d'autres pics du facteur de structure qui suivent une variation classique obéissant à la loi de Debye-Waller.

Une transformée de Fourier spatiale des spectres de diffraction permet d'obtenir les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ rendant accessibles les distances inter-atomiques moyennes et les environnements des atomes. Il est remarquable de constater qu'inclure ou non le PPD dans le calcul n'entraîne aucune modification significative des résultats [17].

Tout comme pour l'ordre à moyenne portée, l'origine de pics dans les systèmes amorphes a été, et est toujours, sujette à controverse, différentes hypothèses ont été formulées à son propos.

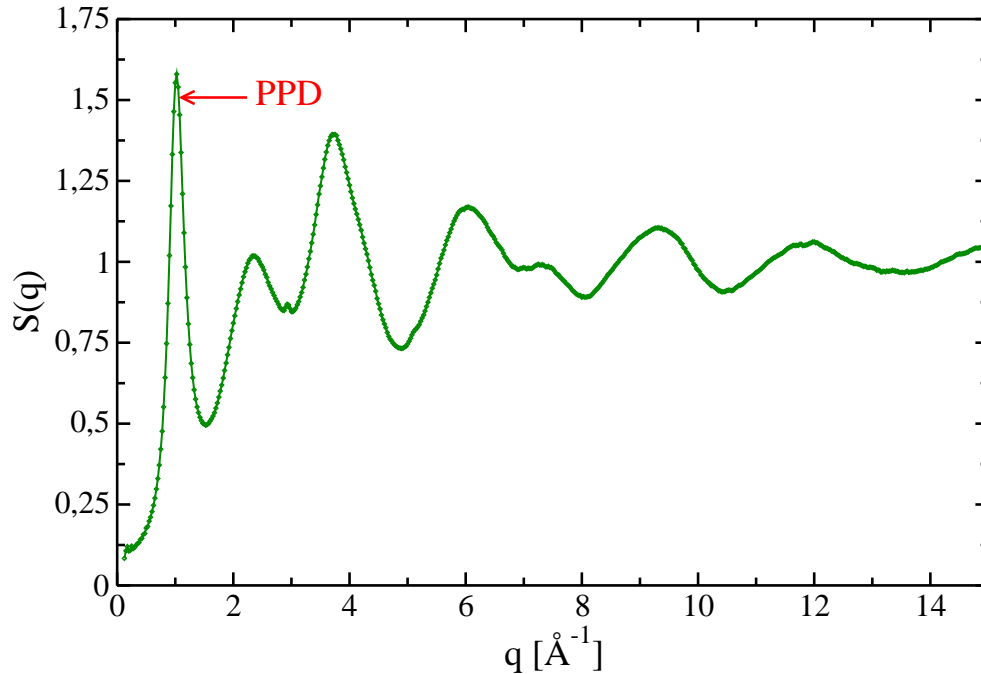


Figure 1.6 Facteur de structure du GeS_2 amorphe d'après [10].

En se basant sur les structures cristallines bidimensionnelles de nombreux formateurs de réseau vitreux, Gaskell [18] a postulé l'existence de quasi-plans de Bragg dans les matériaux amorphes. Cet arrangement quasi-périodique d'atomes provoquerait un PPD similaire à un pic de Bragg dans la phase cristalline. La position du PPD dans le verre correspondant souvent à celle du pic de Bragg dans le cristal d'origine corroborerait cette analyse. Les arrangements pseudo-cristallins en couche se répéteraient à une distance interplanare d_{cryst} , se qui engendrerait dans le facteur de structure un pic au vecteur d'onde $q = \frac{2\pi}{d_{\text{cryst}}}$.

Les travaux de microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) effectuées par Gaskell [18] ont semblé détecter ces quasi-plans de Bragg dans certaines structures amorphes. Cependant certaines observations expérimentales viennent contredire ce schéma, comme l'absence de structures en couches dans bon nombre de systèmes vitreux. De même la présence d'un PPD dans le facteur de structure des phases liquides de certains chalcogènes [19] rend ce modèle non justifiable, un arrangement quasi-cristallin n'étant pas envisageable dans de telles conditions.

Une autre explication au PPD implique la présence d'agrégats dans la structure vitreuse [17, 20]. Dans un tel matériau le facteur de structure serait décomposable en la somme de 2 contributions, $D_m(q)$ et $f_m(q)$, représentant respectivement les corrélations inter-moléculaires

et intra-moléculaires d'agrégats. Dans ce modèle, le PPD serait attribuable soit à un pic très intense dans la fonction $D_m(q)$ provoqué par les corrélations entre agrégats soit à une interférence provoquée par l'addition des deux fonctions $D_m(q)$ et $f_m(q)$.

On remarque qu'en utilisant cette description de la matrice vitreuse sous la forme d'agrégats, le PPD perd en signification sur le plan structural, de plus il est souvent difficile de définir et d'identifier de tels agrégats dans les matériaux amorphes.

Elliott a proposé de considérer la structure des verres du type AX_2 comme un assemblage de vides interstitiels entourant des agrégats, ces derniers étant centrés autour des cations A et séparés par la distance d_{AA} [21, 22]. De cette façon le PPD pourrait être attribué aux corrélations entre les vides interstitiels entourant les agrégats, provoquant un pré-pic dans le facteur de structure partiel concentration-concentration $S_{CC}(q)$, qui décrit l'ordre chimique dans le formalisme de Bhatia-Thornton [23].

Suivant ce modèle, Blétry [24] a montré que la structure d'un matériau amorphe tétravalent pouvait être représenté comme un mélange d'atomes et de trous sphériques de même diamètre arrangés suivant un empilement maximisant l'ordre local chimique à courte portée.

L'utilisation de ce modèle permet également de déduire une position pour le PPD à un vecteur d'onde $Q_{ppd} = \frac{3\pi}{2d_{AA}}$, ce qui a permis d'obtenir des valeurs théoriques pour la position du PPD proches des résultats expérimentaux pour un certain nombre de verres [21, 22].

Le modèle d'Elliott permet également de comprendre les effets de la pression sur le PPD de certains verres. En augmentant la pression et donc la densification du verre, le volume interstitiel diminue, ainsi que la distance cation-cation d_{AA} , décalant ainsi le PPD vers les plus grands vecteurs d'onde, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales. De plus, la densité d'un verre diminue en augmentant la température, la pression va donc décroître et le nombre de vides autour d'un cation va se réduire. Ainsi l'intensité du PPD va diminuer et rendre compte du comportement attendu dans les conditions de fortes températures.

Les propriétés structurales présentées ne sont pas les seules caractéristiques de l'état vitreux. On retrouve en effet une signature particulière de l'état amorphe dans leurs propriétés vibrationnelles.

1.1.3 Dynamique vibrationnelle

Les propriétés dynamiques des systèmes désordonnés présentent une différence fondamentale avec celles des systèmes cristallins. En effet une caractéristique universellement reconnue

des matériaux amorphes est de présenter dans leur densité d'états de vibration une anomalie appelée « Pic Boson ». Le pic boson est attribué à l'existence d'un excès de modes de vibration aux basses fréquences par rapport aux valeurs calculées pour un solide élastique homogène dans le régime de Debye [25, 26] :

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi\rho v^3} \quad (1.1)$$

où $g(\omega)$ est la densité d'états vibrationnels, ρ la densité massique et v la vitesse du son.

Par convention le pic boson est défini à partir de la quantité $g(\omega)/\omega^2$, dans laquelle il apparaît en effet un maximum aux environs de 40 cm^{-1} (selon les matériaux). Cet effet est attribué à l'existence de « modes mous » dans les matériaux vitreux.

Les manifestations expérimentales de cet excès de modes sont multiples :

- maximum dans les mesures de chaleur spécifique réduite à basse température (entre 10 et 30 K) [27] en violation du modèle de Debye.
- plateau dans les mesures de conductivité thermique à basse température ($\simeq 10 \text{ K}$) [27].
- pic dans la densité d'état de vibration en diffusion inélastique des neutrons [25, 26, 28, 29, 30, 31] en infrarouge lointain, et surtout très distinctement en diffusion Raman [32, 33], aux fréquences comprises entre 20 cm^{-1} et 60 cm^{-1} [Fig. 1.7].

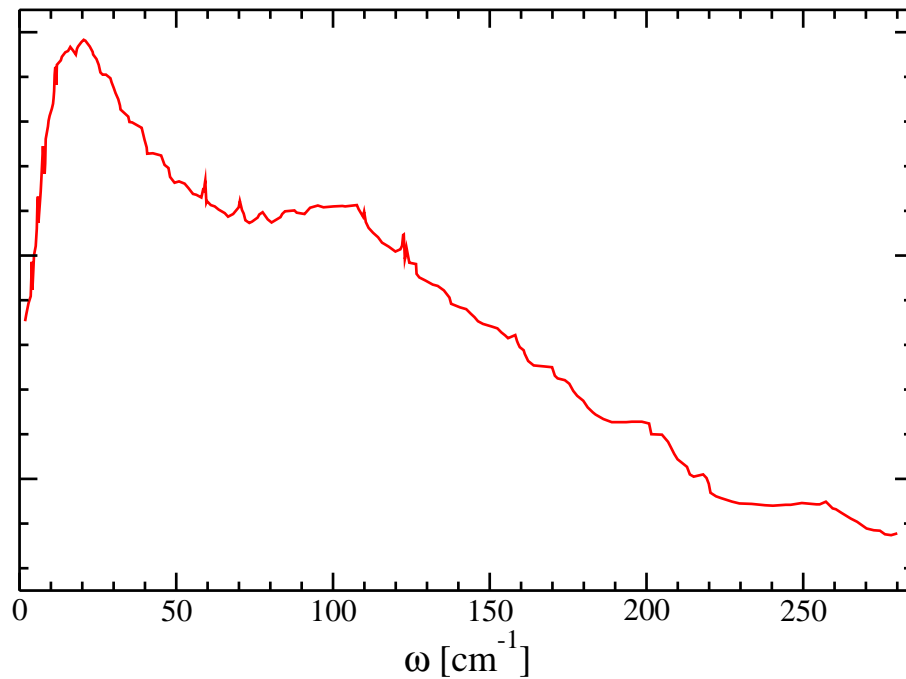


Figure 1.7 Spectre Raman du GeS_2 amorphe aux basses fréquences d'après [34].

L'appellation de « Pic Boson » provient de son comportement en fonction de la température qui suit l'évolution du facteur de Bose-Einstein. Son intensité peut être calculée de manière semi-empirique en utilisant la formule de Shuker-Gammon [35] reliant l'intensité du pic au facteur de Bose :

$$I(\omega) = g(\omega)C(\omega)\frac{n(\omega) + 1}{\omega} \quad (1.2)$$

où $C(\omega)$ est un coefficient de couplage entre la lumière et les vibrations et $n(\omega)$ est le facteur de Bose-Einstein.

L'origine du pic boson reste controversée et plusieurs théories ont été proposées pour tenter de l'expliquer.

Une première approche découle de l'utilisation du modèle à double puits de potentiel DWP « Double Well Potential » pour décrire les matériaux amorphes [36] (un atome ou un groupe d'atomes peut avoir deux positions d'équilibre plus ou moins équivalentes), et propose d'attribuer les modes aux basses fréquences à des excitations causées par des interactions entre des unités polyédriques de base. Dans cette optique Buchenau [31] a montré que des ondes acoustiques coexistent avec d'autres types d'excitations causées par des rotations entre des couples de tétraèdres SiO_4 dans la silice amorphe. Guillot *et al.* [37] ont confirmé ces observations par des simulations de dynamique moléculaire, attribuant le pic boson au résultat d'excitations collectives causées par des mouvements cohérents de plusieurs tétraèdres SiO_4 .

Une autre classe d'explication consiste à attribuer ces modes mous à des excitations propres aux verres, qui s'ajouteraient aux excitations usuelles comme les vibrations propagatives. Masciovecchio [38] et Benassi [39] ont ainsi déterminé l'existence de propagations collectives non-localisées autour de la région du pic boson.

Gurevich *et al.* [40, 41], ont proposé une description dans laquelle les modèles à simple et double puits de potentiel sont tout deux responsables des processus de relaxation aux basses fréquences. L'interaction entre les deux types d'oscillateurs conduit alors à l'apparition de modes harmoniques quasilocalisés, provoquant une instabilité vibrationnelle qui explique le pic boson. Selon Taraskin et Elliott [42], le pic boson est dû à la quasi-localisation des phonons acoustiques causée par le couplage entre les phonons acoustiques et les phonons du bas de la bande optique. Plus récemment Duval *et al.* [43] ont développé une approche dans laquelle l'origine du pic est la structure inhomogène du verre qui serait constitué de domaines de taille nanométrique de forte cohésion entre les particules, séparés par des zones interfaciales plus molles. L'hybridation des modes acoustiques avec des modes localisés autour de ces nano-hétérogénéités provoquerait l'excès de modes dans la densité d'états de vibrations des matériaux amorphes.

Enfin Parisi [44] et Grigera [45] ont proposé en se plaçant dans le cadre de la théorie du couplage de modes MCT « Mode Coupling Theory » [46] une approche dans laquelle le pic boson est une conséquence du passage du système d'un état d'équilibre à un autre par une transition de phase dynamique. L'excès de modes se produisant plus particulièrement au passage par le point selle lors de cette transition.

1.1.4 Structure électronique

L'absence d'ordre à longue portée, et donc de périodicité spatiale, rend le théorème de Bloch inapplicable dans les matériaux vitreux. Il est impossible de construire les fonctions d'ondes comme des ondes planes $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ (associées à un état de valence d'un indice de bande n et de vecteur \mathbf{k} appartenant à la première zone de Brillouin) ce qui empêche de déterminer la structure de bandes permettant de décrire les états électroniques. Il est cependant possible d'évaluer dans les verres comme dans les cristaux la densité d'états électroniques EDOS(E) qui définit le nombre d'états occupés dans l'intervalle ΔE compris entre E et $E+\Delta E$. Les électrons sont des fermions, ils obéissent par conséquent à la statistique d'occupation des niveaux d'énergie de Fermi-Dirac. Il est donc possible de déterminer le niveau de Fermi E_F , qui est une information importante notamment dans le cadre du développement des composants semi-conducteur. La densité d'états électroniques peut se mesurer expérimentalement par spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS), ainsi que par spectroscopie Mössbauer. La spectroscopie Raman électronique (SRE) permet également d'accéder au spectre des excitations électroniques et d'obtenir une signature de l'état physique du matériau étudié (conducteurs, semi-conducteurs, supra-conducteurs, isolants).

Il s'avère que les propriétés électroniques relèvent principalement de l'ordre à courte portée. Celles-ci ne varient donc généralement pas d'une manière conséquente entre les systèmes amorphes et leurs équivalents cristallins, à moins que l'OCP ne soit particulièrement modifié. La présence de défauts de liaisons dans les verres, qui apparaissent à courte portée, peut donc affecter les propriétés électroniques des matériaux vitreux, provoquant en particulier des états électroniques localisés.

1.2 Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des matériaux originaux, d'une part à cause de leur aspect opaque à la lumière visible, qui rappelle d'avantage celui d'un métal que celui d'un verre d'oxyde traditionnel comme la silice, et d'autre part à cause de leurs nombreux domaines d'uti-

lisations potentielles. Ces composés possèdent en effet un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui ont suscité un engouement croissant de la part des chercheurs ces dernières années : leurs propriétés thermomécaniques rendent possibles leur mise en forme et leur utilisation quotidienne, ce qui couplé à des propriétés physiques intrinsèques remarquables permet d'envisager un large éventail d'applications.

1.2.1 Structure et composition

Dans la composition de ces matériaux amorphes entrent un ou plusieurs éléments chalcogènes S, Se ou Te (colonne VI A), ainsi que d'autres éléments des groupes IV et V du tableau périodique de Mendeleïev. Les formateurs de base du réseau vitreux dans ces structures sont des composés à caractère covalent, qui présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les verres d'oxydes. Parmi les nombreux formateurs de verres chalcogénures on compte par exemple GeS_2 , GeSe_2 , As_2S_3 ou P_2S_5 . A ces matériaux amorphes peuvent s'ajouter des modificateurs de réseau, qui sont des composés à caractère ionique ne pouvant former à eux seuls un réseau vitreux (Li_2S , Na_2S , Ag_2S , etc...). Ces composés modificateurs provoquent, lors de leur introduction dans le réseau formateur chalcogénure, la rupture de certaines liaisons ainsi que la création de nouvelles liaisons à caractère ionique plus marqué. La représentation habituelle de ce processus est de considérer que chaque ion modificateur casse une liaison entre deux polyèdres de coordination de base du réseau vitreux. Cette rupture de la liaison chimique est illustrée sur la figure [1.8] qui représente l'impact supposé d'un composé modificateur M_2S , où M est un métal, de transition (ex : Ag) ou alcalin (ex : Na) sur un système formateur GeS_2 . Ici, chaque "molécule" M_2S détruit une liaison inter-tétraédrique, formant deux atomes chalcogènes S terminaux connectés à un cation M^+ .

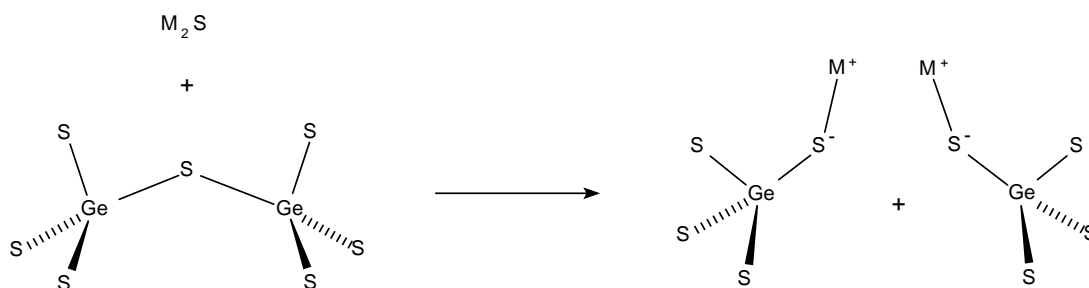


Figure 1.8 Représentation usuelle de la formation d'atomes chalcogènes non-pontants dans le système $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ lors de l'introduction de l'agent modificateur M_2S - M métal de transition, ou alcalin.

1.2.2 Propriétés optiques

Dans les verres de chalcogénures la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, ou « gap » est relativement faible (entre 1 et 3.2 eV) de ce fait ces matériaux sont globalement semi-conducteurs contrairement aux verres d'oxydes qui sont en règle générale des isolants avec des valeur de gap importantes ($\simeq 10$ eV pour SiO_2).

Si ils absorbent complètement les rayonnements sur l'ensemble du spectre visible les verres de chalcogénures sont en revanche transparent dans l'infrarouge pour une gamme importante de longueurs d'onde qui s'étend de 2 à 22 μm selon leur composition. Cette caractéristique remarquable les distingue des verres d'oxydes dont la transmission dans l'I.R. est limitée à une faible zone spectrale proche de 3 μm .

Les domaines d'application utilisant les propriétés des verres de chalcogénures dans l'I.R. sont multiples : lentilles de caméra à vision nocturne infrarouge ou thermique, radiomètre, guide d'onde lumineuse dans les fibres optiques, senseur en spectroscopie infrarouge, ou dans des revêtements anti-réflexion pour filtres infrarouges.

1.2.3 Propriétés de conduction ionique

Lorsque des verres de chalcogénures contiennent des ions modificateurs tels que Li^+ , Ag^+ ou Na^+ , ces derniers peuvent par leur diffusion au sein du réseau vitreux modifier les propriétés de la matrice vitreuse et provoquer un phénomène de conduction ionique. Les premiers verres conducteurs ioniques à base de chalcogènes ont été synthétisés en 1978 [47], et se sont avérés être des électrolytes solides aux propriétés remarquables.

En effet, leurs performances en termes de conductivité ionique peuvent parfois atteindre $\simeq 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ [48], surpassant ainsi les meilleurs électrolytes solides cristallisés. Dans ce domaine leur gain est également de 1 à 2 ordres de grandeurs plus important que celui des verres d'oxydes. Leur conductivité peut être en effet multipliée par 100 lorsque leur concentration en ions modificateurs de réseaux est doublée.

De nombreux travaux ont depuis été réalisés sur ce type de verres, en particulier au Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée « LPMC » (au sein de l'équipe rebaptisée Physicochimie des Matériaux Désordonnés et Poreux « PMDP » de l'Institut Charles Gerhardt « ICG »), afin d'étudier l'évolution des conductivités en fonction de la concentration en ion modificateur sur différents verres de chalcogénures tels que les verres thiosilicates (Si-S) [49] et thiogermanates (Ge-S) [50].

Cependant, les mécanismes intervenant au niveau microscopique, et qui sont à l'origine de ces phénomènes de conduction ionique sont encore mal compris de nos jours. Divers travaux

théoriques ont ainsi été effectués, afin de répondre à ces interrogations. En particulier des simulations de dynamique moléculaire sur des verres à base de SiO_2 ont déterminé que l'existence de canaux de conduction dynamiques au sein de la structure vitreuse, facilitait les propriétés de transport dans certaines zones privilégiées de la matrice amorphe [51]. Des travaux similaires sur d'autres matériaux vitreux permettraient de déterminer si ces propriétés sont universelles pour tout système vitreux ou si elles dépendent de la nature du verre.

1.2.4 Le disulfide de germanium - GeS_2

Le disulfide de germanium, de formule GeS_2 , est un composé de couleur noire faisant partie de la famille des chalcogénures. Il est constitué de tétraèdres GeS_4 , qui sont les éléments de construction de base de ce matériau [Fig. 1.2]. En plus de la phase vitreuse le GeS_2 peut exister sous quatre formes cristallines différentes à l'état solide :

- La phase stable à haute température $\alpha\text{-GeS}_2$ [52] : c'est une structure en couche, constituée d'un empilement de feuillets bidimensionnels. C'est la seule variété cristalline du GeS_2 dans laquelle on trouve des connexions tétraédriques par partage d'arêtes (ou Edge-Sharing) en plus des connexions par sommet commun (ou Corner-Sharing) [Tab. 1.1]. Elle cristallise dans le groupe $\text{P2}_1/c$.
- La phase stable à basse température $\beta\text{-GeS}_2$ [53] : c'est une structure tridimensionnelle plus complexe. Elle cristallise dans le groupe P_c .
- Deux phases métastables à haute pression et température, plus exotiques I-GeS_2 et $\gamma\text{-GeS}_2$, qui cristallisent respectivement dans les groupes d'espace Fdd2 [54] et $\text{I}\bar{4}2d$ [55, 56].

Comme le montre le tableau [Tab. 1.1] les distances inter-atomiques sont relativement voisines dans les différents polymorphes cristallins du GeS_2 . La forme vitreuse $g\text{-GeS}_2$ est, comme de nombreux matériaux amorphes, encore mal comprise de nos jours. Certaines théories la considèrent par exemple comme un mélange entre les formes cristallines $\alpha\text{-GeS}_2$ et $\beta\text{-GeS}_2$, car malgré l'absence de structures en couches dans la matrice vitreuse, la présence de liaisons inter-tétraédriques par partage d'arêtes a déjà été prouvée [Tab. 1.1] par les nombreuses études expérimentales ayant porté sur ces systèmes [10, 57, 56, 58, 59].

Les verres $g\text{-GeS}_2$ ont également fait l'objet de plusieurs études théoriques en particulier au sein du laboratoire où les propriétés structurales, dynamiques et électroniques du disulfide de germanium vitreux ont déjà été étudiées en détail en utilisant la modélisation informatique [60, 61, 62]. La qualité de ces simulations, est reflétée par l'accord entre les distances inter-atomiques expérimentales et celles issues des calculs [Tab. 1.1], et a permis d'améliorer nos

connaissances des matrices vitreuses.

L'analyse des structures amorphes progresse donc considérablement, toutefois certains paramètres nécessaires à leur étude, comme leurs conditions de formation n'ont pas été pris en compte dans les précédents travaux théoriques. Dans un premier temps nous proposons d'étudier par dynamique moléculaire *ab-initio* l'impact des conditions de température durant la synthèse de ce type de matériaux en déterminant en particulier l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés physiques du disulfide de germanium vitreux.

Parmi les travaux théoriques effectués au laboratoire figure également l'étude des propriétés physiques des verres GeS_2 dopés en ions Na^+ à différentes concentrations en sodium [63, 64]. Dans le but d'approfondir l'étude de ces composés et d'essayer de déterminer l'effet des agents modificateurs de réseau sur les mécanismes de la conduction ionique nous nous pencherons également sur l'étude par dynamique moléculaire *ab-initio* de la diffusion ionique dans les verres du type $(\text{M}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ dopés d'une part avec de l'argent et d'autre part avec du sodium.

Table 1.1 Distances inter-atomiques dans la famille des composés du GeS_2 .

Composés cristallins						
	r_{GeS} (Å)	r_{GeGe} (Å)	r_{SS} (Å)	r_{GeAg} (Å)	r_{AgS} (Å)	r_{AgAg} (Å)
$\alpha\text{-GeS}_2$ [56]	2.21(7), 2.22[65]	2.91(9)/3.39(9) « ES/CS », 2.92[65]	3.71(1)			
$\beta\text{-GeS}_2$ [56]	2.22(4)	3.44(4)	3.63(1)			
I- GeS_2 [54]	2.19(5)	3.41(4)	3.58(3)			
$\gamma\text{-GeS}_2$ [55, 56]	2.21(2)	3.56(8)	3.61(3)			
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [66]					2.48 et 2.63	
$\alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ [65]	2.23			3.74	2.55, 2.53[66]	3.20
Composés vitreux						
	r_{GeS} (Å)	r_{GeGe} (Å)	r_{SS} (Å)	r_{GeAg} (Å)	r_{AgS} (Å)	r_{AgAg} (Å)
$\text{GeS}_{1.5}$ [67]	2.22(2), 2.23[68]	2.52[68]	2.05(1)			
GeS_2 [67]	2.21(1), 2.21(2)[58]		2.05(1)			
GeS_3 [67]	2.21(1)		2.05(1)			
GeS_4 [67]	2.20(2)		2.06(1)			
GeS_5 [67]	2.20(2)		2.05(1)			
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{GeS}_2)_{0.85}$	2.22[68]				2.51[66]	
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.3}(\text{GeS}_2)_{0.7}$ [69]	2.23			3.58	2.66, 2.50 [67]	3.08
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.4}(\text{GeS}_2)_{0.6}$ [69]	2.24			3.63	2.63	3.07
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ [65, 69]	2.23(1), 2.24	3.55(2),		3.85, 3.70	2.5(3), 2.62	2.9(3), 3.06
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.55}(\text{GeS}_2)_{0.45}$ [68]					2.51	
Simulation						
	r_{GeS} (Å)	r_{GeGe} (Å)	r_{SS} (Å)	r_{GeNa} (Å)	r_{NaS} (Å)	r_{NaNa} (Å)
GeS_2 [62]	2.22	2.91/3.41 « ES/CS »	3.66			
$(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ * [64]	2.23				2.4	

* 258 particules, $0 < x \leq 0.5$ avec $2.75 < \rho \leq 2.50 \text{ g/cm}^3$

Bibliographie

- [1] W. Kauzmann. *Chem. Rev.*, **43**(2) :219–256 (1948). (Page 6.)
- [2] C. A. Angell. *J. Phys. Chem. Sol.*, **49**(8) :863–871 (1988). (Page 7.)
- [3] J. Zarzycky. *Les Verres et l'état vitreux*. Masson, Paris (1982). (Page 8.)
- [4] W. H. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(10) :3841 (1932). (Page 9.)
- [5] E. A. Porai-Koshits. *J. Non-Cryst. Solids.*, **123**(1-3) :1–13 (1990). (Page 10.)
- [6] C. H. M. Goodman. *Phys. Chem. Glasses*, **26**(1) :1–10 (1985). (Page 10.)
- [7] G.N. Greaves. *J. Non-Cryst. Solids.*, **71**(1-3) :203–217 (1985). (Page 10.)
- [8] D. D. Ingram. *Phil. Mag. B*, **60**(6) :729–740 (1989). (Page 10.)
- [9] S. R. Elliott. *Nature*, **354** :445–452 (1991). (Page 10.)
- [10] E. Bychkov, M. Fourmentin, Miloshova M., and C Benmore. *ILL Millennium Symposium - Grenoble, France April 6-7*. page 54 (2001). (Pages 12, 19, 126 et 202.)
- [11] S. Susman, K. J. Violin, R. C. Liebermann, G. D. Gwanmesia, and Y. Wang. *Phys. Chem. Glasses*, **31** :144 (1990). (Page 11.)
- [12] S. Susman, K. J. Violin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kalia, P. Vashishta, G. D. Gwanmesia, Y. Wang, and R. C. Liebermann. *Phys. Rev. B*, **43**(1) :1194–1197 (1991). (Page 11.)
- [13] H. Tsutsu, K. Tamura, and H. Endo. *Solid State Com.*, **52**(10) :877–879 (1984). (Page 11.)
- [14] K. Tanaka. *J. Non-Cryst. Solids.*, **90**(1-3) :363 (1987). (Page 11.)
- [15] L. E. Busse and S. R. Nagel. *Phys. Rev. Lett.*, **47**(25) :1848–1851 (1981). (Page 11.)
- [16] L. E. Busse. *Phys. Rev. B*, **29**(6) :3639–3651 (1984). (Page 11.)
- [17] S. C. Moss and D. L. Price. *Physics of Disordered Materials*. Plenum, New York (1985). (Pages 11 et 12.)
- [18] P. H. Gaskell and D. J. Wallis. *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1) :66–69 (1996). (Pages 12 et 102.)

- [19] S. Susman, D. L. Price, K. J. Violin, Dejus R. J., and D. G. Montague. *J. Non-Cryst. Solids.*, **106**(1) :26–29 (1988). (Page 12.)
- [20] D. L. Price, S. C. Moss, R. Reijers, M. L. Sabougni, and S. Susman. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**(32) :L1069–L1072 (1988). (Page 12.)
- [21] S. R. Elliott. *Phys. Rev. Lett.*, **67**(6) :711–714 (1991). (Page 13.)
- [22] S. R. Elliott. *Phys. Rev. Lett.*, **67**(11) :1477 (1991). (Page 13.)
- [23] A. B. Bhatia and D. E. Thornton. *Phys. Rev. B*, **2**(8) :3004–3012 (1970). (Pages 13, 63 et 65.)
- [24] J. Blétry. *Phil. Mag. B*, **62**(5) :469 (1990). (Page 13.)
- [25] V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov. *Solid State Com.*, **57**(9) :757–761 (1986). (Page 14.)
- [26] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov, and M. G. Zemlyanov. *Eur. Phys. Lett.*, **11**(1) :43–47 (1990). (Page 14.)
- [27] R. O. Pohl. *Amorphous Solids : Low-Temperature Properties*. Springer-Verlag, Berlin (1981). (Page 14.)
- [28] U. Buchenau, N. Nücker, and A. J. Dianoux. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(24) :2316–2319 (1984). (Page 14.)
- [29] U. Buchenau, N. Nücker, and A. J. Dianoux. *Phys. Rev. Lett.*, **56**(5) :539 (1986). (Page 14.)
- [30] U. Buchenau, Prager M., N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips. *Phys. Rev. B*, **34**(8) :5665–5673 (1986). (Page 14.)
- [31] U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nücker, K. S. Gilroy, and W. A. Phillips. *Phys. Rev. Lett.*, **60**(13) :1318–1321 (1988). (Pages 14 et 15.)
- [32] G. Winterling. *Phys. Rev. B*, **12**(6) :2432–2440 (1975). (Page 14.)
- [33] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, and D. Quitmann. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(13) :2062–2065 (1993). (Page 14.)
- [34] M. Yamaguchi and T. Yagi. *Eur. Phys. Lett.*, **47**(4) :462–467 (1999). (Page 14.)
- [35] R. Shuker and R. W. Gammon. *Phys. Rev. Lett.*, **25**(4) :222–225 (1970). (Page 15.)
- [36] F. N. Ingatiev, V. G. Karpov, and M. I. Klinger. *J. Non-Cryst. Solids.*, **55**(3) :307–323 (1983). (Page 15.)
- [37] B. Guillot and Y. Guissani. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(12) :2401–2404 (1997). (Page 15.)
- [38] C. Masciovecchio, G. Ruocco, F. Sette, M. Krisch, R. Verbeni, U. Bergmann, and M. Soltwisch. *Phys. Rev. Lett.*, **76**(18) :3356–3359 (1996). (Page 15.)

- [39] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18) :3835–3838 (1996). (Page 15.)
- [40] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober. *Phys. Rev. B*, **48**(22) :16318–16331 (1993). (Page 15.)
- [41] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober. *JETP Lett.*, **76**(9) :650–654 (2002). (Page 15.)
- [42] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. *Phys. Rev. B*, **56**(14) :8605–8622 (1997). (Page 15.)
- [43] E. Duval, A. Mermet, and L. Saviot. *Phys. Rev. B*, **75**(2) :024201–024210 (2007). (Page 15.)
- [44] G. Parisi. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **15**(11) :S765–S774 (2003). (Page 16.)
- [45] T. S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio. *Nature*, **422** :289 (2003). (Page 16.)
- [46] W. Gotze and L. Sjogren. *Rep. Prog. Phys.*, **55**(3) :241–376 (1992). (Pages 16, 117 et 118.)
- [47] B. Barrau, A. Kone, M. Ribes, Souquet J. L., and M. Maurin. *C. R. Acad. Sci. Paris, C83* (1978). (Page 18.)
- [48] M. Ribes, E. Bychkov, and A. Pradel. *J. Optoelect. Adv. Mat.*, **3**(3) :665–674 (2001). (Page 18.)
- [49] A. Pradel and M. Ribes. *Solid State Ionics*, **18-19**(1) :351–355 (1986). (Page 18.)
- [50] J. L. Souquet, E. Robinel, B. Barrau, and M. Ribes. *Solid State Ionics*, **3-4** :317–321 (1981). (Page 18.)
- [51] P. Jund, W. Kob, and R. Jullien. *Phys. Rev. B*, **64**(13) :134303 (2001). (Page 19.)
- [52] G. Dittmar and H. Schäfer. *Acta Cryst. B*, **B31**(8) :2060–2064 (1975). (Pages 19 et XLVII.)
- [53] G. Dittmar and H. Schäfer. *Acta Cryst. B*, **B32**(4) :1188–1192 (1976). (Pages 19 et XLVIII.)
- [54] W. H. Zachariasen. *J. Chem. Phys.*, **4**(9) :618–619 (1936). (Pages 19, 21 et L.)
- [55] C. T. Prewitt and H. S. Young. *Science*, **149**(3683) :535–537 (1965). (Pages 19, 21 et XLIX.)
- [56] K. Miyauchi, J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto, and N. Kitamura. *J. Non-Cryst. Solids.*, **279**(2-3) :186–195 (2001). (Pages 19 et 21.)
- [57] A. Ibanez, M. Bionducci, E. Philippot, L. Descôtes, and R. Bellissent. *J. Non-Cryst. Solids.*, **202**(3) :248–252 (1996). (Page 19.)

-
- [58] I. Petri and P. S. Salmon. *J. Non-Cryst. Solids.*, **293-295** :169–174 (2001). (Pages 19, 21, 118, 119, 120 et XXIX.)
- [59] L. Cai and P. Boolchand. *Phil. Mag. B*, **82**(15) :1649–1657 (2002). (Pages 19 et 120.)
- [60] S. Blaineau, P. Jund, and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **67**(9) :094204 (2003). (Pages 19, 42, 98, 99, 102, 127 et 190.)
- [61] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **69**(6) :064201 (2004). (Pages 19, 87, 126 et 190.)
- [62] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **70**(18) :184210 (2004). (Pages 19, 21, 31, 42, 126, 129, 190, 204 et 205.)
- [63] S. Blaineau and P. Jund. *Chem. Phys.*, **317**(2) :137–142 (2005). (Page 20.)
- [64] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **74**(18) :054203 (2006). (Pages 20, 21 et 126.)
- [65] P. Armand, A. Ibanez, J.-M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre, and E. Philippot. *Phys. Rev. B*, **56**(17) :10852–10859 (1997). (Page 21.)
- [66] A. Ibanez, P. Armand, E. Philippot, and H. Dexpert. *Solid State Ionics*, **59**(1-2) :157–165 (1993). (Page 21.)
- [67] P. Armand, A. Ibanez, and E. Philippot. *J. Sol. Stat. Chem.*, **104**(2) :308–318 (1993). (Page 21.)
- [68] E. Philippot, A. Ibanez, S. Benazeth, and H. Dexpert. *J. Non-Cryst. Solids.*, **127**(1) :25–35 (1991). (Page 21.)
- [69] J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel, A. C. Hannon, M. Ribes, and S. R. Elliott. *Phys. Rev. B*, **54**(6) :3895–3909 (1996). (Pages 21, 171, 186, 187, 188 et 190.)

MODÈLE THÉORIQUE

Résumé

Dans ce chapitre, nous passerons en revue les modèles théoriques que nous avons utilisé dans nos simulations. Après un bref rappel des principes de la dynamique moléculaire, nous présenterons en détails la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité** « DFT » utilisée dans le cadre de nos modélisations à travers les codes SIESTA et FIREBALL96. Enfin nous détaillerons les techniques de calcul que nous avons utilisé pour mener à bien nos simulations de dynamique moléculaire.

2.1 La dynamique moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire est de déterminer la trajectoire des N particules d'un système (molécule individuelle, solide, liquide ou gaz) en suivant l'évolution de la position \vec{r}_i et de la vitesse \vec{v}_i de chaque particule i ($i = 1, \dots, N$.) au cours du temps. Les différentes configurations successives du système sont obtenues en intégrant les équations du mouvement de Newton, et plus particulièrement en résolvant l'équation différentielle [2.1] dérivée de la seconde loi de Newton ($\vec{F} = m\vec{a}$).

$$\frac{d^2x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i} \quad (2.1)$$

qui décrit le mouvement d'une particule i de masse m_i , suivant la direction x et selon la force F_{x_i} appliquée sur cette particule dans la direction x .

Pour cela il faut avoir connaissance des positions \vec{r}_i , des vitesses \vec{v}_i et des masses m_i de chaque particule i du système pour $i = 1, \dots, N$.

En discrétisant le temps en intervalles Δt il devient possible de résoudre le système :

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = \vec{F}_j(\{\vec{r}_i\}) = -\vec{\nabla} \mathcal{V}(\{\vec{r}_i\}) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (2.2)$$

où \mathcal{V} est le potentiel décrivant les interactions entre les N atomes du système et \vec{F}_j représente la force appliquée sur l'atome j et provoquée par les $N - 1$ autres particules i .

Il apparaît que la connaissance du potentiel \mathcal{V} est essentielle à la résolution des équations de Newton, et par conséquent nécessaire à toute simulation de dynamique moléculaire.

Dans le modèle très simpliste des premières simulations réalisées sur des phases condensées par Alder et Wainwright en 1957 [1] des sphères rigides identiques sont utilisées pour représenter les atomes, chacune se déplaçant en ligne droite et à vitesse constante entre des collisions. Celles-ci sont parfaitement élastiques et se produisent quand la distance entre les centres de deux sphères est égale au diamètre d'une sphère.

Depuis, de nombreux modèles ont été développés pour tenter de décrire de façon plus réaliste les interactions entre particules lors des simulations. Ces modèles peuvent être regroupés en deux catégories principales : les modèles paramétrés (ou classiques) et les modèles *ab-initio*.

2.1.1 Les modèles classiques

Dans un modèle de dynamique moléculaire classique les potentiels inter-atomiques sont déterminés de manière empirique, en étant ajustés soit à partir de valeurs expérimentales, soit à partir de valeurs obtenues par des calculs théoriques.

Certains potentiels sont dits à deux corps, car ils ne dépendent que de paramètres décrivant l'interaction entre une paire d'atomes $i-j$: la distance r_{ij} entre les deux particules, les charges q_i et q_j de chaque particule, etc ...

Le tableau [2.1] présente différents exemples de potentiels classiques utilisés en dynamique moléculaire :

Table 2.1 Expressions usuelles de potentiels inter-atomiques classiques à deux corps.

Lennard-Jones généralisé ($p > q$)	Buckingham [2] (atomes à coeur « mou »)	B.K.S [3] (silicates et aluminophosphates)
$\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^p - \frac{p}{q} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^q \right)$	$A_{ij} e^{-B_{ij}r_{ij}} - C_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$	$\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-B_{ij}r_{ij}} - C_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$

Les différents coefficients (ϵ_{ij} , σ_{ij} , A_{ij} , B_{ij} et C_{ij}) sont ajustés pour obtenir des quantités expérimentales ou théoriques spécifiques à chaque paire d'atomes considérée.

Dans le but d'obtenir une description toujours plus fidèle de la structure étudiée, des potentiels dit à trois corps ont été développés. Ces modèles plus complexes, sont définis sur la base d'interactions entre 3 particules (i , j et k). Dans de tels cas de figures des paramètres comme l'angle \widehat{ijk} entre les 3 atomes, la torsion ou l'étirement des liaisons inter-atomiques peuvent intervenir dans l'expression du potentiel. C'est le cas par exemple des modèles développés par Feuston *et al.* [4] ou Jin *et al.* [5] pour modéliser la silice vitreuse.

L'avantage de ces modèles classiques est qu'ils sont relativement peu coûteux en temps CPU, et permettent ainsi de modéliser sur des échelles de temps relativement grandes (1 ns - 1 μ s) des systèmes contenant un grand nombre de particules (10^3 - 10^6 atomes). Cependant les données expérimentales sont souvent difficilement accessibles, voire inexistantes, pour bon nombre de composés. De plus dans ce type de modèle les charges ponctuelles q sont définies de manière unique pour chaque espèce, par conséquent les fluctuations dues aux transferts de charge ne sont pas prises en compte, ce qui peut s'avérer particulièrement dommageable dans le cas de la modélisation d'une matrice vitreuse. Les calculs *ab-initio* sont donc de plus en plus fréquemment utilisés pour paramétriser les champs de forces utilisés dans les modèles classiques.

2.1.2 Les modèles *ab-initio*

D'autres types de modèles sont définis directement à partir des premiers principes de la mécanique quantique, afin de prendre correctement en compte la structure électronique des différents atomes. Les simulations de dynamique *ab-initio* peuvent être classifiées en 2 grandes catégories la dynamique de type Born-Oppenheimer et la dynamique de Car-Parrinello, dans lesquelles le traitement des phénomènes dynamiques diffère.

2.1.2.1 Dynamique Born-Oppenheimer

Dans cette approche la simulation est effectuée dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, et consiste donc à calculer la structure électronique du système selon les positions « des noyaux fixes » à chaque pas de temps de la dynamique. Déterminer la structure électronique du système considéré se réduit donc à résoudre l'équation Schrödinger non dépendante du temps [Eq. 2.3] :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.3)$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien du système, $|\Psi\rangle$ est la fonction d'onde de l'état fondamental du système et E est l'état de plus basse énergie.

Les forces s'exerçant sur les particules sont ensuite obtenues en dérivant l'énergie selon le théorème [Eq. 2.4] d'Hellmann-Feynman [6, 7] :

$$\vec{F} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{r}} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial \vec{r}} \right\rangle \quad (2.4)$$

La détermination de la structure électronique et le déplacement des particules par dynamique classique se font concurremment suivant les équations [Eq. 2.3] et [Eq. 2.4] qui suffisent par conséquent pour définir une dynamique de type Born-Oppenheimer.

2.1.2.2 Dynamique Car-Parrinello

L'idée de base de la méthode développée par Car et Parrinello [8], a été d'utiliser l'écart adiabatique de temps, qui en mécanique quantique sépare les déplacements rapides des électrons de ceux, lents des atomes, et de le transformer en un écart adiabatique d'énergie typique de la dynamique classique où l'évolution du système est causale et déterministe.

Le problème à deux composantes, quantique et classique, de la dynamique Born-Oppenheimer est transformé en un problème à deux composantes purement classiques ayant chacune sa propre échelle d'énergie. Le coût de cette transformation est la perte de la dépendance temporelle explicite pour la dynamique du système quantique.

2.1.2.3 Les méthodes de calcul de la structure électronique

Calculer la structure électronique du système considéré revient à utiliser une des différentes méthodes de résolution de l'équation [Eq. 2.3].

Parmi ces méthodes figures :

- Les méthodes de type Hartree-Fock [9, 10]
- Les méthodes d’interaction de configuration CI ou Full-CI (ex : CISD [11])
- Les méthodes à champ auto-cohérent multi-configurationnel MCSCF (ex : CASSCF [12])
- Les méthodes de type « Coupled Cluster » CC [13]
- Les méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » [14, 15].

Cette liste des méthodes de calcul des structures électroniques n’est pas exhaustive, toutefois il est possible de remarquer que les méthodes perturbatives de type Møller-Plesset MP [16] n’en font pas partie. En effet les fonctions d’ondes déterminées par ces méthodes ne satisfaisant pas le théorème d’Hellmann-Feynman, l’équation [Eq. 2.4] ne permet pas d’obtenir les valeurs correctes des forces appliquées sur les particules.

Il est bien évident que les techniques de dynamique *ab-initio* ne peuvent être utilisées pour tous les systèmes, car bien qu’elles puissent être très précises elles sont également extrêmement prohibitives en temps CPU. En raison des temps de calcul nécessaires pour résoudre les systèmes d’équations extrêmement complexes de ces méthodes quantiques, les simulations de dynamique moléculaire qui les utilisent ne donnent en général accès qu’à des temps de simulation relativement faibles (1 ps - 100 ps) pour des systèmes de taille réduite (de l’ordre de 10^2 atomes).

Il est également clair que la force ou la faiblesse d’une dynamique *ab-initio* repose sur le choix de la méthode de calcul de la structure électronique. Au cours des dernières décennies de nombreuses simulations de dynamique *ab-initio* ont été réalisées en combinaison avec les méthodes de Hartree-Fock [17, 18, 19, 20, 21], CASSCF [22], d’interaction de configuration [23], et, depuis les quinze dernières années avec un engouement croissant, la DFT [8, 24, 25].

Afin de modéliser de façon réaliste les verres de chalcogénures il est nécessaire de prendre en compte correctement les transferts de charges entre les particules [26, 27]. Les atomes sont en effet plus lourds et ont une structure électronique relativement plus complexe que ceux constituant les verres d’oxydes, ce qui les rend plus facilement polarisables. Nous avons donc utilisé des modèles de dynamique moléculaire *ab-initio*, de type Born-Oppenheimer et reposant sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT ».

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans l'approximation de Hartree-Fock, on suppose que l'on peut écrire la fonction d'onde décrivant le système sous la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions d'onde mono-électroniques. Dans le calcul de l'énergie d'un système intervient alors pour des électrons de même spin, un potentiel d'échange qui découle de l'antisymétrisation de la fonction d'onde. On peut dès lors considérer un électron comme une particule entourée d'une zone d'exclusion, ou trou de Fermi, pour les électrons de même spin, le potentiel d'échange en étant la manifestation énergétique. L'énergie du système calculée dans l'approximation de Hartree-Fock ne coïncide pas avec l'énergie réelle, en effet l'absence autour de chaque électron, d'une zone d'exclusion pour les électrons de spin contraire, ou trou de Coulomb, entraîne une surestimation des répulsions inter-électroniques. La manifestation énergétique du trou de Coulomb est appelée énergie de corrélation. Il faut donc considérer un électron comme une particule entourée d'une zone d'échange et de corrélation.

Dans l'optique d'implémenter ces phénomènes d'échange-corrélation dans les calculs de structure électronique, Hohenberg et Kohn [14] développèrent la théorie de la fonctionnelle de la densité ou « DFT » et démontrèrent que l'on peut déterminer les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction à partir de sa densité électronique. Kohn et Sham [15], en réutilisant ce résultat, déterminèrent une méthode de calcul de la densité électronique et également de l'énergie totale d'un système de N particules en interaction. En résolvant une équation de type Schrödinger à une particule appelée équation de Kohn-Sham, la difficulté du problème fut ramenée au calcul d'un potentiel d'échange-corrélation, le problème de N électrons en interaction étant ramené à celui de N électrons n'interagissant pas mais évoluant dans un potentiel effectif.

2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pour un système de N électrons¹ en interaction l'hamiltonien peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.5)$$

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

¹Pour un électron j , la masse est décrite par \mathbf{m}_j , la charge par \mathbf{z}_j et la position dans \mathbb{R}^3 par \mathbf{r}_j .

Hohenberg et Kohn[14] ont prouvé que pour un tel système la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique, $\Psi_0 = \Psi(\rho_0)$ donc que n'importe quelle observable \hat{O} est de fait une fonctionnelle de la densité. En particulier l'énergie totale du système qui s'écrit alors sous la forme :

$$E_V[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (2.6)$$

avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.7)$$

et :

$$V_{\text{ext}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

$F_{HK}[\rho]$ et $V_{\text{ext}}[\rho]$ représentent respectivement, la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, et le potentiel extérieur. La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est universelle dans le sens où elle reste la même pour les atomes, les molécules et les solides. $V_{\text{ext}}[\rho]$ est donc non-universelle et discrimine atomes, molécules et solides.

La fonctionnelle $E_V[\rho]$ est minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

En résumé Hohenberg et Kohn énoncèrent les théorèmes suivant :

THÉORÈME 1 *La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel extérieur V_{ext} . Quand on connaît la densité, on connaît le potentiel extérieur.*

THÉORÈME 2 *L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Cela établit un principe variationnel pour l'énergie.*

Cependant ces théorèmes ne permettent pas de construire l'application $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi_{[\rho]}$ qui permet de déterminer $F_{HK}[\rho]$.

2.2.2 Equations de Kohn et Sham

L'idée de base introduite par Kohn et Sham[15] a été d'utiliser un système fictif d'électrons non interagissant en remplaçant la répulsion instantanée par un potentiel effectif. En utilisant une base de fonctions d'onde pour obtenir la densité on peut réécrire la fonctionnelle de la densité [Eq. 2.6] de la partie [2.2.1] sous la forme :

$$E_V[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.9)$$

où le terme $T_s[\rho]$ décrit l'énergie cinétique d'électrons n'interagissant pas et caractérisés par la densité $\rho(r)$, le terme $J[\rho]$ décrit l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, le terme $E_{XC}[\rho]$ correspond à l'énergie d'échange corrélation.

Par définition $T_s[\rho]$ s'écrit sous la forme ² :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle \quad (2.10)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

En minimisant $E_V[\rho]$ [Eq. 2.9] par rapport aux ψ_i , en tenant compte du théorème [2] de la partie [2.2.1] et en introduisant les paramètres de Lagrange ε_i il vient :

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \left[E_V - \varepsilon_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (2.12)$$

Soit après calcul :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

avec

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

où

$$V_H(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{est appelé potentiel de Hartree.} \quad (2.15)$$

et

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{est appelé potentiel d'échange-corrélation.} \quad (2.16)$$

Les équations [Eq. 2.13] appelées équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon itérative : on part d'un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ puis on calcule les fonctions $\psi_i(\mathbf{r})$ en résolvant l'équation [Eq. 2.13]. A partir de l'équation [Eq. 2.11] on trouve la densité électronique puis grâce à l'équation [Eq. 2.14] le nouveau potentiel effectif. Le procédé est répété jusqu'à ce que $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ne varie plus, la méthode est dite auto-cohérente. En théorie si la valeur exacte de $E_{XC}[\rho]$ était connue la densité $\rho(\mathbf{r})$ et l'énergie E_V calculées seraient exactes, mais comme donner une expression de $E_{XC}[\rho]$ pour un système arbitraire est impossible il faut l'approximer.

²On travaille dans les unités atomiques de Hartree ($\hbar = e = m_e = 1$)

2.2.3 Approximations de l'énergie d'échange-corrélation

2.2.3.1 Modèle du gaz uniforme d'électron

On considère un système fictif tel que la densité locale soit celle d'un gaz uniforme d'électrons, ou de façon équivalente, une fonction variant lentement dans tout l'espace. On introduit également un ensemble de charges positives neutralisant la répulsion inter-électronique. L'expression de l'énergie totale du système [Eq. 2.9] de la partie [2.2.2] devient alors :

$$E_V[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] = T_s[\rho] + E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.17)$$

Les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes ce qui permet d'obtenir des expressions analytiques de $T_s[\rho]$ et de $E_X[\rho]$, la fonctionnelle de corrélation $E_C[\rho]$, peut quant à elle être déterminée à partir de la paramétrisation de Perdew et Zunger[28] obtenue à partir des résultats de Ceperley et Alder[29] (simulations numériques sur un gaz uniforme d'électrons avec une méthode de type Monte-Carlo quantique). Dans un tel contexte il est possible d'écrire l'approximation locale de la densité :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}_s)] d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

où $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}_s)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron, dans le gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\mathbf{r}_s)$ et \mathbf{r}_s est appelé rayon de Wigner-Seitz et correspond au rayon moyen de la sphère à laquelle on assimile un électron à cette densité : $\mathbf{r}_s = [3/(4\pi\rho)]^{1/3}$.

Le modèle du gaz uniforme d'électrons, ou, approximation locale de la densité (LDA), est utilisé pour obtenir les structures de bandes et les énergies totales dans le solide. En chimie quantique elle est néanmoins beaucoup moins utilisée car elle ne donne pas d'informations quantitatives sur les liaisons chimiques dans les molécules.

2.2.3.2 Approximation du gradient généralisé

La plus grande source d'erreur de la LDA vient de la sous-estimation de l'énergie d'échange de 10 à 15 % [30, 31] dont la contribution à l'énergie totale est la plus importante. L'énergie de corrélation est surestimée de façon plus importante (200 %) [30, 31] mais sa contribution en valeur absolue à l'énergie totale est nettement plus faible, voir négligeable. L'erreur sur l'énergie d'échange a d'ailleurs tendance à annuler celle sur l'énergie de corrélation [30, 31].

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'approximation du gradient généralisé GGA [28, 32] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient de la densité électronique.

La contribution de l'énergie d'échange-corrélation dans l'énergie totale du système devient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_{XC}^{LDA}[\rho, \nabla\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \sigma(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

où F_{XC} est une fonction de la densité électronique et du gradient réduit (sans dimension) $\sigma(\mathbf{r})$ de la densité électronique définie par :

$$\sigma(\mathbf{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (2.20)$$

Les contributions de l'échange et de la corrélation étant souvent développées séparément on peut écrire :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (2.21)$$

Des fonctionnelles ont été développées pour calculer le terme de corrélation $E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho]$, la plus connue étant probablement la fonctionnelle LYP de Lee, Yang et Parr [33]. Toutefois le majeur problème de la GGA provenant du calcul de l'énergie d'échange une attention particulière fut portée sur le développement de la partie $E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho]$ dans le calcul en décomposant :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r}_s)] F_X(\sigma(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

où $\epsilon_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r}_s)]$ est l'énergie d'échange dans le gaz uniforme d'électron et F_X est une fonction du gradient réduit (sans dimension) $\sigma(\mathbf{r})$ de la densité électronique.

Parmi les fonctions F_X figurent celles développées par Becke (B88) [34], Perdew (PW86) [35], ou encore Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [32].

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique, il arrive en effet que la GGA surcorrige la LDA [36, 37, 38].

2.2.4 Evaluation de l'énergie totale en DFT

Dans la DFT l'énergie totale est obtenue en résolvant les N équations d'Euler [Eq. 2.13] du système à N particules non interagissantes.

Dans le cas d'un remplissage complet des couches électroniques ou configuration « closed shell » l'énergie totale du système peut s'écrire³ :

$$E_{\text{tot}} = \underbrace{\sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle}_{T_s[\rho]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{(\rho(\mathbf{r}) + \rho^Z(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') + \rho^Z(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{E_{\text{POT}}[\rho]} + \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho] d\mathbf{r}}_{E_{\text{XC}}[\rho]} \quad (2.23)$$

Le premier terme décrit l'énergie cinétique d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\mathbf{r})$ (l'entier *occ* représente le nombre d'orbitales occupées et l'entier n_i l'occupation de l'orbitale ψ_i), le second terme décrit les interactions de Coulomb électrons-électrons, noyaux-électrons et noyaux-noyaux ($\rho^Z(\mathbf{r})$ est la densité de charge associée aux noyaux), le troisième terme décrit quant à lui l'énergie d'échange-corrélation. Le terme $E_{\text{POT}}[\rho]$ peut être décomposé en :

$$E_{\text{POT}}[\rho] = \underbrace{\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{J[\rho]} + \int_{\mathbb{R}^6} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

où $J[\rho]$ correspond à la fonctionnelle de Hartree qui décrit les répulsions coulombiennes entre les électrons, et le potentiel extérieur V_{ext} qui est défini pour un système de K noyaux⁴ par :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \underbrace{- \sum_{I=1}^K \frac{\mathbf{Z}_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}}_{V_{\text{Ne}}} + \underbrace{\sum_{I < J} \frac{\mathbf{Z}_I \mathbf{Z}_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{V_{\text{NN}}} \quad (2.25)$$

Les expressions de V_{Ne} et V_{NN} peuvent être modifiées en fonction de la description utilisée pour décrire les états de coeur, en particulier dans l'approximation des pseudo-potentiels.

³On travaille dans les unités atomiques de Hartree ($\hbar = e = m_e = 1$)

⁴Pour un noyau I , la masse est décrite par \mathbf{M}_I , la charge par \mathbf{Z}_I et la position dans \mathbb{R}^3 par \mathbf{R}_I .

On détermine les valeurs propres électroniques ϵ_i qui vérifient les équations de Kohn-Sham [Eq. 2.13] pour chaque état occupé :

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) |\psi_i|^2 d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{H}}(\mathbf{r}) |\psi_i|^2 d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) |\psi_i|^2 d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

où $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree et $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation.

L'expression de l'énergie [Eq. 2.23] peut alors être simplifiée en remplaçant $T_s[\rho]$ par la valeur obtenue sur la base de la combinaison des ϵ_i , ce qui conduit à l'expression :

$$E_{\text{tot}}[\rho] = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] - \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

Différentes procédures de résolution des équations [Eq. 2.26] et [Eq. 2.27] existent. Elles vont dépendre, entre autres, du choix du potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ainsi que de la méthode de calcul de l'échange-corrélation qui auront été implémentés dans le logiciel de calcul utilisé.

2.3 Implémentation des modèles de calcul

Deux codes différents reposant tout deux sur la dynamique moléculaire *ab-initio* ont été utilisés pour mener à bien les travaux présentés dans cette thèse. Le premier s'appelle FIREBALL96 [39], son utilisation s'inscrit dans la continuité des travaux déjà effectués au laboratoire pour modéliser le GeS_2 vitreux ainsi que le GeS_2 vitreux dopé au sodium. Le second code appelé SIESTA [40, 41, 42] a été choisi en raison de l'incapacité du premier à modéliser convenablement des éléments à la structure électronique plus complexe, comme celle des métaux de transition, en particulier pour décrire de façon plus réaliste le verre GeS_2 dopé avec de l'argent.

2.3.1 Le code FIREBALL96

Le programme FIREBALL96 a été développé en 1989 par Sankey et Niklewski [39]. Il est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » [14] formulée dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA) [15], de plus des pseudo-potentiels ioniques non-localisés sont utilisés pour décrire les atomes.

Dans ces conditions il est possible de reformuler l'expression de l'énergie totale du système [Eq. 2.23] en :

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T_s[\rho] + \sum_{J=1}^K \sum_i^{\text{occ}} n_i \langle \psi_i | V_{\text{PS}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J) | \psi_i \rangle + \underbrace{\sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{\text{NN}}} + \frac{1}{2} J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.28)$$

où les termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique, à l'interaction entre les électrons et les pseudo-potentiels ioniques non-localisés, à l'interaction de type coulombienne entre les charges ioniques de valence Z des pseudo-atomes, à la fonctionnelle de Hartree qui décrit les répulsions coulombiennes entre les électrons, et à l'énergie d'échange-corrélation,

Dans l'approximation des pseudo-potentiels seul les électrons de valence sont pris en compte (quatre pour Ge, six pour S, et un pour Na). Les pseudo-potentiels non-localisés sont de type Hamann-Schlüter-Chiang [43], et sont divisés en une composante de « coeur » localisée et une composante non-localisée :

$$V_{\text{PS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{LOC}}(\mathbf{r}) + V_{\text{NL}}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

avec

$$V_{\text{NL}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^2 V_l(\mathbf{r}) \hat{P}_l \quad (2.30)$$

où \hat{P}_l est l'opérateur projection sur le moment angulaire l .

Le pseudo-potentiel de coeur V_{LOC} est paramétré d'après la forme de Bachelet *et al.* [44], où les charges nucléaires et les charges des électrons de coeur sont remplacées par une répartition gaussienne des charges telle que :

$$V_{\text{LOC}}(\mathbf{r}) = \frac{-Z_v}{\mathbf{r}} \left[\sum_{i=1}^2 C_i \operatorname{erf} \left[(\alpha_i)^{1/2} \mathbf{r} \right] \right] \quad (2.31)$$

Z_v est la charge de valence, les coefficients C_i sont reliés par $C_1 + C_2 = 1$.

erf désigne la fonction d'erreur de Gauss définie par :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.32)$$

Le pseudo-potentiel $V_l(\mathbf{r})$ non-localisé est de courte portée, et défini par :

$$V_l(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \left[A_i(l) + \mathbf{r}^2 A_{i+3}(l) \right] e^{-\alpha(l)\mathbf{r}^2} \quad (2.33)$$

Les valeurs des paramètres C_i , α_i , $A_i(l)$, et $\alpha(l)$ sont répertoriées pour un grand nombre de matériaux [45].

Dans cette approche les équations de Kohn-Sham [Eq. 2.13] sont de la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{J=1}^K [V_{\text{LOC}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J) + V_{\text{NL}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J)] + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

L'expression de l'énergie [Eq. 2.28] peut alors être simplifiée en utilisant les valeurs propres de l'équation [2.34], ce qui conduit à :

$$E_{\text{tot}}[\rho] = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] - \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{NN}} \quad (2.35)$$

Ces équations peuvent être résolues de manière auto-cohérente, toutefois plusieurs approximations faites dans le code FIREBALL96 vont permettre de simplifier la détermination des valeurs propres de l'énergie.

2.3.1.1 La fonctionnelle de Harris-Foulkes

Dans l'approche développée en parallèle par Harris [46] et Foulkes [47] la densité électronique est décomposée selon :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

où $\rho_0(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique engendrée par les atomes neutres :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (2.37)$$

et $\delta\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité locale engendrée par les transferts de charge entre les atomes. La densité locale des atomes neutres $\rho_0(\mathbf{r})$ est utilisée dans les équations de Kohn-Sham [Eq. 2.34] pour obtenir les fonctions d'onde, ainsi qu'une approximation de $\delta\rho(\mathbf{r})$:

$$h^0 \tilde{\psi}_i = \tilde{\epsilon}_i \tilde{\psi}_i \quad (2.38)$$

avec

$$h^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

où $\tilde{\epsilon}_i$ et $\tilde{\psi}_i$ représentent respectivement les valeurs propres et les fonctions d'onde de l'hamiltonien approché h_0 à un électron.

Dans l'approche de Harris-Foulkes la résolution des équations de Kohn-Sham [Eq. 2.38] n'est pas auto-cohérente, la densité électronique $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ définie par les solutions $\tilde{\psi}_i$ est donc en général différente de celle obtenue lors de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} n_i |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

La variation de densité $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ est une approximation au premier ordre de la densité auto-cohérente $\delta\rho(\mathbf{r})$.

Dans l'approximation de Harris-Foulkes, l'énergie totale du système est donc de fait une fonctionnelle de la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ exprimée au premier ordre en $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{r})$:

$$E_H[\rho_0] = E_{BS} - \frac{1}{2}J[\rho_0] + E_{XC}^{LDA}[\rho_0] - \int_{\mathbb{R}^3} V_{XC}(\mathbf{r})\rho_0 d\mathbf{r} + E_{NN} \quad (2.41)$$

avec :

$$E_{BS} = \sum_{i=1}^{occ} n_i \tilde{\epsilon}_i \quad (2.42)$$

où les $\tilde{\epsilon}_i$ sont les valeurs propres de l'équation de Schrödinger à un électron [Eq. 2.38]. L'expression de l'énergie [Eq. 2.41] est appelée fonctionnelle de Harris.

2.3.1.2 Les orbitales pseudo-atomiques

L'approximation des liaisons fortes développe la fonction d'onde du système suivant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans le modèle utilisé par FIREBALL96, celles-ci sont remplacées par des orbitales pseudo-atomiques, en anglais « Pseudo-Atomic Orbitals » (PAO) $\phi^{PAO}(\mathbf{r})$.

Les orbitales pseudo-atomiques sont les orbitales électroniques de valence de l'atome dans son état fondamental auxquelles on applique une légère excitation. Cette excitation impose aux orbitales électroniques de s'annuler au-delà d'un rayon de coupure \mathbf{r}_c ,

$$\phi^{PAO}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} = 0 \quad (2.43)$$

Le rayon \mathbf{r}_c est choisi tel que $\mathbf{r}_c = 5 a_0 \simeq 2.645 \text{ \AA}$. Les orbitales utilisées dans nos simulations s'annulent donc au-delà de cette distance, ce qui implique que deux atomes voisins cessent d'interagir dès lors que la distance qui les sépare est supérieure à $2\mathbf{r}_c$.

Dans le cas des intégrales à trois corps, les éléments de la matrice de recouvrement sont nuls dès lors que l'une des trois conditions suivantes n'est pas vérifiée :

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < 2\mathbf{r}_c, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3| < 2\mathbf{r}_c, |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| < 2\mathbf{r}_c \quad (2.44)$$

Durant nos travaux nous avons également eu recours à une base minimale correspondant à une hybridation de type sp^3 pour décrire les orbitales atomiques de notre système. Ainsi, seules apparaissent dans nos simulations les orbitales $4s$ et $4p$ des atomes de germanium, les orbitales $3s$ et $3p$ des atomes de soufre, ainsi que les orbitales $3s$ des atomes de sodium.

Ces approximations allègent le temps CPU nécessaire pour effectuer une simulation de dynamique moléculaire. Le programme FIREBALL96 a été utilisé avec succès sur de nombreux matériaux [27, 48, 49, 50, 51] amenant à des résultats extrêmement proches des données expérimentales, et de ceux obtenus par des méthodes purement *ab initio* [52, 53].

2.3.2 Le code SIESTA

Le terme SIESTA (acronyme de **S**panish **I**nitiative for **E**lectronic **S**imulations with **T**housand of **A**toms) [40, 41, 42] désigne à la fois une méthode, et son implémentation numérique pour réaliser des calculs de structure électronique et de dynamique moléculaire *ab-initio*. La méthode SIESTA est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » dans l'approximation des pseudo-potentiels. Toutefois au lieu d'être développée sur une base d'ondes planes la fonction d'onde est développée sur une base d'orbitales atomiques.

2.3.2.1 Les pseudo-potentiels

Des pseudo-potentiels à norme conservée [43, 44, 54] sont utilisés sous la forme purement non-locale du formalisme de Kleinman-Bylander [55] pour décrire les états de coeur :

$$V_{\text{PS}}^{\text{KB}} = V^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) + V^{\text{KB}} \quad (2.45)$$

où $V^{\text{LOC}}(\mathbf{r})$ est la partie locale du pseudo-potentiel et V^{KB} la partie non-locale (de Kleinman-Bylander) du pseudo-potentiel.

$$V^{\text{KB}} = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}^{\text{KB}}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{\text{KB}}} |\chi_{lmn}^{\text{KB}}\rangle \mathcal{V}_{ln}^{\text{KB}} \langle \chi_{lmn}^{\text{KB}}| \quad (2.46)$$

où les $\chi_{lmn}^{\text{KB}}(\mathbf{r})$ sont des opérateurs de projection appelés projecteurs de Kleinman-Bylander :

$$|\chi_{lmn}^{\text{KB}}\rangle = |\varphi_{ln} Y_{lm} \delta V_l\rangle \quad (2.47)$$

et :

$$\mathcal{V}_{ln}^{\text{KB}} = [\langle \varphi_{ln} Y_{lm} | \delta V_l(\mathbf{r}) | \varphi_{ln} Y_{lm} \rangle]^{-1} \quad (2.48)$$

avec :

$$\delta V_l(\mathbf{r}) = V_l(\mathbf{r}) - V^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

$V_l(\mathbf{r})$ un pseudo-potentiel radial semi-local différent pour chaque moment angulaire l .

Les $Y_{lm}(\mathbf{r})$ sont les harmoniques sphériques de moment angulaire l et les $\varphi_{ln}(\mathbf{r})$ sont des fonctions construites suivant le schéma proposé par Blöchl [56] :

$$\varphi_{ln}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_{ln}(\mathbf{r}) - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(\mathbf{r}) | \tilde{\psi}_{ln} \rangle}{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(\mathbf{r}) | \varphi_{ln'} \rangle} \quad (2.50)$$

où les $\tilde{\psi}_{ln}$ sont les pseudo-fonctions d'ondes d'énergies propres ε_{nl} et solutions de l'équation de Shrödinger radiale :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] |\tilde{\psi}_{ln}\rangle = \varepsilon_{nl} |\tilde{\psi}_{ln}\rangle \quad (2.51)$$

La partie local $V^{\text{LOC}}(\mathbf{r})$ du pseudo-potentiel est la seule à dépendre d'une représentation dans l'espace réel. Sa valeur est en principe arbitraire, mais doit prendre la même valeur que le potentiel semi-local $V_l(\mathbf{r})$ au delà du rayon de coeur \mathbf{r}_c , ainsi $\delta V_l(\mathbf{r})$ doit être nul pour $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$.

2.3.2.2 Les orbitales pseudo-atomiques

Dans le cadre de l'utilisation de SIESTA, la fonction d'onde du système est développée sur une base localisée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. En effet l'utilisation des pseudo-potentiels sous la forme présentée précédemment impose un choix de base d'orbitales de type pseudo-atomique. On utilise pour cela les solutions des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'atome isolé dans la description du pseudo-potentiel [Eq. 2.51]. Les orbitales pseudo-atomiques sont strictement confinées et par conséquent nulles au delà d'un certain rayon noté r_c . Les orbitales sont décrites suivant une méthode dérivée [57] de la méthode de séparation des orbitales de valence ou « split-valence » [58] usuelle en chimie quantique, on parle alors de bases d'orbitales multiples- ζ . Dans le cas d'une base minimale ces orbitales sont

du même type que celles développées par Sankey et Niklewski pour FIREBALL96 [39]. L'orbitale ζ -« première » est une combinaison linéaire fixe de Gaussiennes qui ont été déterminées suivant un principe variationnel, ou par un ajustement sur les fonctions d'ondes atomiques numériques. L'orbitale ζ -« seconde » est alors l'une de ces Gaussiennes (généralement celle qui affaiblit le moins la combinaison) qui a été libérée ou séparée de la combinaison. Les orbitales ζ plus élevées sont construites sur le même principe en « libérant » plus de Gaussiennes. Les bases standard disponibles avec le code sont les bases simple et double- ζ sur lesquelles peuvent se greffer des orbitales de polarisation en rajoutant à la couche de valence des fonctions de nombre quantique l supérieur.

2.3.2.3 L'énergie d'échange-corrélation

Le code repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, comme pour FIREBALL96, mais contrairement à ce dernier il est possible de faire le calcul de la structure électronique dans les approximations de Harris, de la densité locale LDA et du gradient généralisé GGA.

Dans le code SIESTA l'énergie d'échange corrélation de l'équation [Eq. 2.63] peut donc être obtenue selon :

- La fonctionnelle de Harris : le calcul est semblable à celui réalisé dans le code FIREBALL96 [Eq. 2.41].
- L'approximation LDA : une densité électronique uniforme d'électrons est utilisée comme base pour le calcul qui est auto-cohérent.
- L'approximation GGA : différentes fonctionnelles permettant d'améliorer la description de la densité électronique sont disponibles dans le code, le calcul est également auto-cohérent.

Lors des calculs que nous avons effectué avec le code SIESTA dans le cadre de la GGA nous avons choisis d'utiliser la fonctionnelle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [32].

2.3.2.4 Hamiltonien et énergie totale du système

En utilisant la description proposée dans le code SIESTA pour les pseudo-potentiels et les orbitales pseudo-atomiques il devient possible d'écrire l'hamiltonien mono-électronique d'un système de K noyaux sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{I=1}^K V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) + \sum_{I=1}^K V_I^{\text{KB}} + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

Dans le but d'éliminer la contribution à longue portée du potentiel local $V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r})$ centré sur le noyau I , on définit une densité de charge $\rho_I^{\text{atom}}(\mathbf{r})$ à partir des charges atomiques de valence appropriées. Cette densité de charge produit un potentiel électrostatique local $V_I^{\text{atom}}(\mathbf{r})$ centré sur le même noyau. En définissant $V_I^{\text{NA}}(\mathbf{r})$ comme le potentiel écranté de l'atome neutre I on peut écrire :

$$V_I^{\text{NA}}(\mathbf{r}) = V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) + V_I^{\text{atom}}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

Pour le noyau I cette densité de charge positive est confinée à un rayon \mathbf{r}_I^c et au delà génère un potentiel de la forme Z_I/r .

Si l'on appelle $\delta\rho(\mathbf{r})$ la différence entre la densité électronique auto-cohérente $\rho(\mathbf{r})$ et la somme des densités électroniques atomiques $\rho_I^{\text{atom}}(\mathbf{r})$:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{I=1}^K \rho_I^{\text{atom}}(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

alors $\delta\rho(\mathbf{r})$ représente la modification de la densité électronique due aux liaisons et aux transferts de charges entre les atomes. De plus $\delta\rho(\mathbf{r})$ entraîne la création d'un potentiel électrostatique $\delta V_H(\mathbf{r})$, ce qui permet de reformuler l'écriture de l'hamiltonien du système en :

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{\text{KB}} + V_{\text{NA}}(\mathbf{r}) + \delta V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

$$\text{avec } V_{\text{KB}} = \sum_{I=1}^K V_I^{\text{KB}} \quad \text{et} \quad V_{\text{NA}}(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^K V_I^{\text{NA}}(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

Dans l'expression de l'énergie totale du système dans l'approximation des pseudo-potentiels [Eq. 2.35] intervient le terme E_{NN} qui décrit les interactions de type coulombienne entre les charges de valence des pseudo-atomes. Dans le but d'empêcher les interactions à longue distance de ce type, on construit à partir du pseudo-potentiel $V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r})$ une densité de charge $\rho_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r})$ dont le potentiel électrostatique est égale à $V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r})$:

$$\rho_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

En considérant qu'il n'y a aucun recouvrement entre les rayons de coeurs des différents noyaux il devient possible de reformuler E_{NN} :

$$\sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^K U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ}) + \sum_{I < J} \delta U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ}) - \sum_{I=1}^K U_I^{\text{LOC}} \quad (2.58)$$

où le premier terme $U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ})$ est défini comme l'interaction électrostatique entre les charges ioniques diffuses des atomes I et J :

$$U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ}) = \int_{\mathbb{R}^3} V_I^{\text{LOC}}(\mathbf{r}) \rho_J^{\text{LOC}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.59)$$

Le second terme $\delta U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ})$ est une interaction à courte portée modifiable pour corriger les recouvrements possibles entre les charges des ions et qui apparaît lorsque les densités de coeur sont très étendues :

$$\delta U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ}) = \frac{Z_I Z_J}{\mathbf{R}_{IJ}} - U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ}) \quad (2.60)$$

Le troisième terme U_I^{LOC} décrit les auto-interactions fictives entre les charges des ions :

$$U_I^{\text{LOC}} = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} V_I^{\text{LOC}}(r) \rho_I^{\text{LOC}}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.61)$$

Si l'on définit maintenant une densité $\rho_I^{\text{NA}}(r)$ par rapport au potentiel écranté de l'atome neutre $V_I^{\text{NA}}(r)$ [Eq. 2.53] de façon analogue à $\rho_I^{\text{LOC}}(r)$ par rapport à $V_I^{\text{LOC}}(r)$ il vient :

$$\rho_I^{\text{NA}}(r) = \rho_I^{\text{LOC}}(r) + \rho_I^{\text{atom}}(r) \quad (2.62)$$

En utilisant ce résultat et la reformulation [Eq. 2.58] il devient possible, après développement, d'obtenir l'expression de l'énergie totale du système telle qu'elle est calculée dans le code SIESTA :

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}}[\rho] = & T_s[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{KB}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{NA}}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^K U_{IJ}^{\text{NA}}(\mathbf{R}_{IJ}) + \sum_{I < J} \delta U_{IJ}^{\text{LOC}}(\mathbf{R}_{IJ}) - \sum_{I=1}^K U_I^{\text{LOC}} + E_{\text{XC}}[\rho] \end{aligned} \quad (2.63)$$

avec :

$$U_{IJ}^{\text{NA}}(\mathbf{R}_{IJ}) = \int_{\mathbb{R}^3} V_I^{\text{NA}}(\mathbf{r}) \rho_J^{\text{NA}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.64)$$

Dans le cas de la LDA et de la GGA cette équation est résolue de façon itérative jusqu'à la limite d'auto-cohérence fixée par l'utilisateur.

2.4 Méthodes de calcul

L'application du modèle théorique présenté ci-dessus dans le cadre d'une simulation numérique ne peut pas se faire de manière directe. Il est nécessaire d'avoir recours à un certain nombre de techniques de calcul afin d'effectuer une simulation aussi réaliste que possible, malgré les limitations informatiques. Nous décrivons ici les méthodes utilisées dans la cadre de notre modélisation.

2.4.1 Les conditions aux limites périodiques

Le traitement correct des problèmes dûs aux effets de taille finie est un point crucial des méthodes de simulation car il permet l'évaluation de propriétés macroscopiques de systèmes de petite taille. En effet, malgré la puissance de calcul des plateformes actuelles il n'est pas encore possible ni même envisageable d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire sur des systèmes de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro ($\simeq 10^{23}$).

Pour comprendre l'importance des effets de surface il suffit d'imaginer un cube d'un litre d'eau à température ambiante. Ce cube contient environ 3.3×10^{25} molécules d'eau, chacune étant assimilable à une sphère de diamètre 2.8 Å. Suivant ce schéma les interactions de surface peuvent s'étendre jusqu'à dix sphères ou molécules d'eau du bord du cube. Dans de telles conditions le nombre de molécules d'eau en interaction avec la surface est d'environ 2×10^{19} , ce qui représente une proportion infime de $1/15 \times 10^6$ molécules influencées par les parois du cube. En comparaison dans une modélisation de dynamique moléculaire d'une boîte cubique d'un millier de molécules d'eau placées dans les mêmes conditions, la majorité si ce n'est la totalité, des molécules d'eau vont être influencées par les effets de troncature de la boîte de simulation. Pour contourner les effets de taille finie dûs à la petite taille des échantillons modélisés, nous appliquons donc les conditions aux limites périodiques qui consistent à répéter infiniment la boîte de simulation dans les trois directions de l'espace.

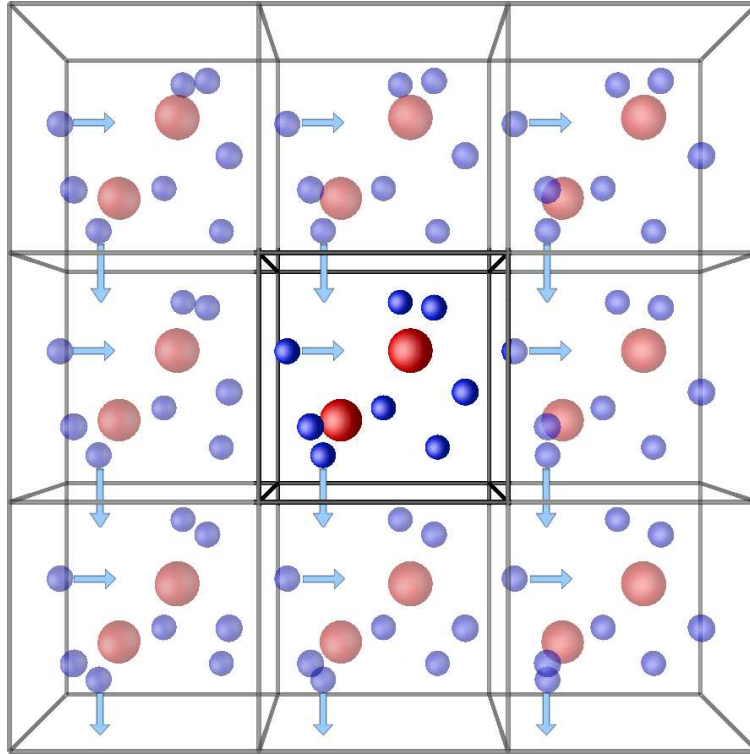


Figure 2.1 *Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques.*

La figure [Fig. 2.1] illustre ce principe, une particule qui sort de la boîte de simulation par une face donnée est réintroduite dans la boîte par l'extrémité opposée (la face opposée à trois dimensions).

La distance inter-atomique maximale r_{cut} susceptible d'être prise en compte dans les calculs équivaut alors à la moitié de la longueur de la boîte

$$r_{cut} = L/2 \quad (2.65)$$

Les effets de surface seront ainsi limités au cours de notre modélisation, et ils le seront d'autant plus que la boîte de simulation sera grande et contiendra un grand nombre d'atomes.

Nous avons recours dans ce modèle à la sommation d'Ewald afin de traiter les interactions coulombiennes à longue portée [59, 60]. Une faible valeur du rayon de coupure r_{cut} impliquera une sommation d'autant plus étendue dans l'espace réciproque.

2.4.2 Intégration des équations de Newton

Une simulation numérique de dynamique moléculaire implique que le temps t soit discrétisé en intervalles finis Δt . Cette grandeur représente alors l'unité élémentaire de temps des calculs, et les équations du mouvement sont intégrées sur chacun de ces intervalles.

La discrétisation du temps implique la nécessité d'avoir recours à des algorithmes de calcul pour effectuer l'intégration des équations de Newton. L'algorithme utilisé par FIREBALL96 est appelé Gear Predictor-Corrector, et parmi ceux disponibles dans le code SIESTA nous avons choisi d'utiliser le Velocity-Verlet.

2.4.2.1 L'algorithme Gear Predictor-Corrector

La méthode proposée par Gear [61] pour intégrer les équations de Newton consiste à développer les positions des particules, ainsi que leurs dérivées successives, suivant un développement de Taylor par rapport au temps t .

Si $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ et $\vec{a}(t)$ sont respectivement les vecteurs position, vitesse et accélération d'une particule quelconque au temps t , et que l'on appelle $\vec{b}(t)$ et $\vec{c}(t)$ les dérivées première et seconde de $\vec{a}(t)$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)(\Delta t)^3 + \frac{1}{24}\vec{c}(t)(\Delta t)^4 + \dots \\
 \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{c}(t)(\Delta t)^3 + \dots \\
 \vec{a}(t + \Delta t) &= \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{c}(t)(\Delta t)^2 + \dots \\
 \vec{b}(t + \Delta t) &= \vec{b}(t) + \vec{c}(t)\Delta t + \dots \\
 \vec{c}(t + \Delta t) &= \vec{c}(t) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

L'algorithme de Gear que nous utilisons dans nos simulations est du quatrième ordre, c'est à dire que le développement de Taylor se fait jusqu'à la dérivée quatrième de $\vec{r}(t)$. Ce développement ne suffit cependant pas pour obtenir des trajectoires correctes, car les forces appliquées sur le système n'interviennent pas ici.

Nous devons alors, à partir des nouvelles positions des particules au temps $t + \Delta t$, recalculer les forces mises en jeu et en déduire l'accélération « corrigée » $\vec{a}^c(t + \Delta t)$. La différence entre cette accélération et celle qui avait été prévue par l'algorithme de Gear détermine alors la marge d'erreur de nos calculs.

$$\Delta\vec{a}(t + \Delta t) = \vec{a}^c(t + \Delta t) - \vec{a}(t + \Delta t) \tag{2.67}$$

On effectue alors la correction suivante sur les résultats obtenus :

$$\begin{aligned}
 \vec{\mathbf{r}}^{\mathbf{c}}(t + \Delta t) &= \vec{\mathbf{r}}(t + \Delta t) + c_0 \Delta \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t) \\
 \vec{\mathbf{v}}^{\mathbf{c}}(t + \Delta t) &= \vec{\mathbf{v}}(t + \Delta t) + c_1 \Delta \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t) \\
 \vec{\mathbf{a}}^{\mathbf{c}}(t + \Delta t) &= \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t) + c_2 \Delta \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t) \\
 \vec{\mathbf{b}}^{\mathbf{c}}(t + \Delta t) &= \vec{\mathbf{b}}(t + \Delta t) + c_3 \Delta \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t) \\
 \vec{\mathbf{c}}^{\mathbf{c}}(t + \Delta t) &= \vec{\mathbf{c}}(t + \Delta t) + c_4 \Delta \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t)
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

où c_0, c_1, c_2, c_3, c_4 sont des coefficients à déterminer.

Gear a établi une liste de ces coefficients [61], choisis de telle sorte que les résultats soient le plus proche possible des trajectoires réelles des particules.

2.4.2.2 L'algorithme Velocity-Verlet

L'idée de base introduite par Verlet [62] a été d'écrire deux développements de Taylor de $\mathbf{r}(t)$ au troisième ordre par rapport au temps t , l'un avec un décalage arrière dans le temps [Eq. 2.69] et l'autre avec un décalage avant dans le temps [Eq. 2.70] :

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \tag{2.69}$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \tag{2.70}$$

où \mathbf{v} est la vitesse, \mathbf{a} l'accélération et \mathbf{b} la dérivée troisième de \mathbf{r} par rapport au temps t .

En additionnant les équations [Eq. 2.69] et [Eq. 2.70] il vient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \tag{2.71}$$

soit :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = -\mathbf{r}(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \tag{2.72}$$

Cet algorithme a vite été très populaire en dynamique moléculaire d'une part en raison de sa facilité d'implémentation et d'autre part car l'erreur sur la propagation du système en Δt n'est que de l'ordre de $(\Delta t)^4$ bien que les dérivées troisième \mathbf{b} n'apparaissent pas dans son expression. Le calcul des vitesses se fait selon :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \tag{2.73}$$

Cependant l'erreur associée à cette expression est de l'ordre $(\Delta t)^2$ et non $(\Delta t)^4$.

Dans le but d'améliorer ce résultat, des versions modifiées de cet algorithme ont été développées et en particulier la forme Velocity de l'algorithme de Verlet [63] où les positions, vitesses et accélérations au temps $t + \Delta t$ sont alors obtenues à partir des mêmes quantités au temps t :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 \quad (2.74)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t \quad (2.75)$$

Dans un premier temps les nouvelles positions à $t + \Delta t$ sont évaluées d'après l'équation [Eq. 2.74], puis on calcule les vitesses à mi-pas de temps avec :

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (2.76)$$

Les forces et les accélérations sont alors calculées à $t + \Delta t$ selon :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.77)$$

L'erreur associée à cette expression n'est plus de l'ordre $(\Delta t)^2$ sur les vitesses comme dans l'algorithme de Verlet, mais de l'ordre de $(\Delta t)^3$. Cette méthode, de part sa qualité et sa facilité d'implémentation est actuellement l'une des plus utilisée en dynamique moléculaire.

2.4.2.3 Choix de l'intervalle de temps Δt

Il est important de choisir judicieusement l'intervalle de temps Δt entre chaque itération. En effet, plus cet intervalle sera grand, plus les temps d'évaluation de la dynamique du système seront importants pour une même durée de calcul réelle. Cependant, l'augmentation de Δt engendre des fluctuations de plus en plus importantes de l'énergie totale. Au-delà d'un certain point, ces fluctuations deviennent trop importantes et l'énergie du système n'est alors plus conservée. Il est par conséquent judicieux de choisir l'intervalle de temps Δt le plus grand possible, sans toutefois que la conservation de l'énergie totale ne soit compromise.

- FIREBALL96

Dans le cadre de l'utilisation du code FIREBALL96 nous avons effectué nos simulations de dynamique moléculaire avec une valeur de l'intervalle de temps $\Delta t = 2.5$ fs.

Nos travaux se plaçant en effet dans la continuité de ceux déjà effectués au laboratoire nous disposions déjà de cette valeur optimale pour Δt [64].

- SIESTA

Pour le code SIESTA en revanche nous avons effectué plusieurs séries de tests visant à comparer l'évolution des variations de l'énergie totale en fin de plusieurs calculs simulant le même temps de dynamique, mais avec des pas de temps Δt différents.

Les résultats détaillés et les discussions relatives à ces calculs sont présentées dans le chapitre [Chap. 6] qui aborde l'utilisation du code SIESTA pour modéliser les verres GeS_2 et les verres GeS_2 dopés avec de l'argent.

Néanmoins, le pas de temps Δt que nous avons retenu à l'issue de ces calculs est de 3 fs.

Bibliographie

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, **27** :1208–1209 (1957). (Page 28.)
- [2] R. A. Buckingham. *Proc. Roy. Soc. London*, **A168** :264 (1938). (Page 29.)
- [3] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. *Phys. Rev. Lett.*, **64**(16) :1955–1958 (1990). (Page 29.)
- [4] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. *J. Chem. Phys.*, **89** :5818–5824 (1988). (Page 29.)
- [5] W. Jin, P. Vashishta, R. K. Kalia, and J. P. Rino. *Phys. Rev. B*, **48**(13) :9359–9368 (1993). (Page 29.)
- [6] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke (1937). (Page 30.)
- [7] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, **56**(4) :340–343 (1939). (Page 30.)
- [8] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55**(22) :2471–2474 (1985). (Pages 30 et 31.)
- [9] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24** :89 (1928). (Page 31.)
- [10] V. Fock. *Zs. f. Phys.*, **61**(1-2) (1930). (Page 31.)
- [11] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and Raghavachari. *J. Chem. Phys.*, **87** :5968–5975 (1987). (Page 31.)
- [12] B O. Roos, P. R. Taylor, and E. M. Siegbahn. *Chem. Phys.*, **48** :153–173 (1980). (Page 31.)
- [13] J. Cizek. *J. Chem. Phys.*, **45** :4256 (1966). (Page 31.)
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**(3B) :B864–B871 (1964). (Pages 31, 32, 33 et 38.)
- [15] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**(4A) :A1133–A1138 (1965). (Pages 31, 32, 33 et 38.)
- [16] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46**(7) :618–622 (1934). (Page 31.)
- [17] C. Leforestier. *J. Chem. Phys.*, **68**(10) :4406–4410 (1978). (Page 31.)
- [18] J. C. Greer, R. Ahlrichs, and I. V. Hertel. *Zs. f. Phys.D Atoms Molecules Clusters*, **18** :413 (1991). (Page 31.)

- [19] M. J. Field. *J. Phys. Chem.*, **95**(13) :5104–5108 (1991). (Page 31.)
- [20] B. Hartke and E. A. Carter. *J. Chem. Phys.*, **97**(9) :6569–6578. (Page 31.)
- [21] J. Jellinek, V. Bonacic-Koutecký, P. Fantucci, and M. Wiechert. *J. Chem. Phys.*, **101**(11) :10092–10100 (1994). (Page 31.)
- [22] A. J. R. da Silva, J. W. Pang, E. A. Carter, and D. Neuhauser. *J. Phys. Chem.A.* (Page 31.)
- [23] Z. Liu, L. E. Carter, and E. A. Carter. *J. Phys. Chem.*, **99**(13) :4355–4359. (Page 31.)
- [24] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **47**(1) :558–561 (1993). (Page 31.)
- [25] R. N. Barnett and Uzi Landman. *Phys. Rev. B*, **48**(4) :2081–2097 (1993). (Page 31.)
- [26] D. Foix. *Caractéristiques structurales et électroniques de verres chalcogénures - Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et calculs quantiques*. Thèse de doctorat, Université de Pau (2003). (Page 31.)
- [27] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **70**(18) :184210 (2004). (Pages 19, 21, 31, 42, 126, 129, 190, 204 et 205.)
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**(10) :5048–5079 (1981). (Pages 35 et 36.)
- [29] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45**(7) :566–569 (1980). (Page 35.)
- [30] R. O. Jones and O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.*, **61**(3) :689–746 (1989). (Page 35.)
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar J. A., M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46**(11) :6671–6687 (1992). (Page 35.)
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18) :3865–3868 (1996). (Pages 36 et 44.)
- [33] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**(2) :785–789 (1988). (Page 36.)
- [34] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**(6) :3098–3100 (1988). (Page 36.)
- [35] J. P. Perdew and W. Yue. *Phys. Rev. B*, **33**(12) :8800–8802 (1986). (Page 36.)
- [36] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **46**(15) :9829–9832 (1992). (Page 36.)
- [37] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **47**(7) :4150 (1993). (Page 36.)
- [38] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, **58**(17) :11266–11272 (1998). (Page 36.)
- [39] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. *Phys. Rev. B*, **40**(6) :3979–3995 (1989). (Pages 38 et 44.)

- [40] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, **53**(16) :R10441–R10444 (1996). (Pages 38 et 42.)
- [41] Sánchez-Portal D., E. Artacho, and J. M. Soler. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **8**(21) :3859–3880 (1996). (Pages 38 et 42.)
- [42] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and Sánchez-Portal D. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **14**(11) :2745–2779 (2002). (Pages 38, 42 et 192.)
- [43] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43**(20) :1494–1497 (1979). (Pages 39 et 42.)
- [44] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **26**(8) :4199–4228 (1982). (Pages 39 et 42.)
- [45] R. W. Jansen and O. F. Sankey. *Phys. Rev. B*, **36**(12) :6520. (Page 40.)
- [46] J. Harris. *Phys. Rev. B*, **31**(4) :1770–1779 (1985). (Page 40.)
- [47] W. M. C. Foulkes and R. Haydock. *Phys. Rev. B*, **39**(17) :12520–12536 (1989). (Page 40.)
- [48] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, D. A. Drabold, and J. D. Dow. *Phys. Rev. B*, **41**(18) :12750–12759 (1990). (Page 42.)
- [49] M. Cobb, D. A. Drabold, and R. L. Cappelletti. *Phys. Rev. B*, **54**(17) :12162–12171 (1996). (Pages 42, 75 et 76.)
- [50] J. Ortega, R. Perez, and F. Flores. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **12**(1) :L21–L27 (2000). (Page 42.)
- [51] S. Blaineau, P. Jund, and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **67**(9) :094204 (2003). (Pages 19, 42, 98, 99, 102, 127 et 190.)
- [52] J. Li and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **64**(10) :104206 (2001). (Page 42.)
- [53] C. Massobrio, A. Pasquarello, and R. Car. *Phys. Rev. B*, **64**(14) :144205 (2001). (Page 42.)
- [54] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, **43**(3) :1993–2006 (1991). (Page 42.)
- [55] L. Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, **48**(20) :1425–1428 (1982). (Page 42.)
- [56] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **41**(8) :5414–5416 (1990). (Page 43.)
- [57] E. Artacho, Sánchez-Portal D., Ordejón, A. García, and J. M. Soler. *Phys. Stat. Sol. b*, **215**(1) :809–817 (1999). (Page 43.)
- [58] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki. (Page 43.)
- [59] H. Helman and S. H. Garofalini. *J. Non-Cryst. Solids.*, **143** :107 (1991). (Page 48.)

-
- [60] D. M. Zirl and S. H. Garofalini. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** :2353 (1992). (Page 48.)
- [61] C. W. Gear. *The numerical integration of ordinary differential equations of various orders*. Report ANL 7126, Argonne National Laboratory. (Pages 49 et 50.)
- [62] L. Verlet. *Phys. Rev. B*, **159**(1) :98 (1967). (Page 50.)
- [63] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **76**(1) :637–649 (1982). (Page 51.)
- [64] S. Blaineau-Ortega. *Propriétés physico-chimiques des verres chalcogénures GeS_2 et $x\text{Na}_2\text{S}-(1-x)\text{GeS}_2$: une étude par dynamique moléculaire ab-initio*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 (2005). (Pages 52, 119, 150, 171, 172 et 202.)

MÉTHODES ET OUTILS D'ANALYSE

Résumé

Les différentes méthodes utilisées pour dépouiller l'ensemble des résultats des simulations numériques effectuées au cours de cette thèse sont présentées dans ce troisième chapitre. La première partie regroupe les outils utilisés pour analyser les caractéristiques structurales des solides étudiés. La seconde partie présente les méthodes d'analyse de leurs propriétés dynamiques. La troisième et dernière partie du chapitre est consacrée aux techniques de recherche d'anneaux qui ont fait l'objet d'une étude particulière durant cette thèse. Un code présenté en annexe [A. A] a été développé pour implémenter l'intégralité des différentes techniques présentées dans ce chapitre.

3.1 Propriétés structurales

Cette première partie du chapitre regroupe une liste non-exhaustive des méthodes les plus fréquemment utilisées en simulation pour analyser les propriétés structurales des systèmes amorphes. Ces différents outils ne vont qu'être brièvement présentés, toutefois toutes les précisions et les détails complets sur les développements des techniques présentées peuvent être trouvées dans les références proposées à la fin du chapitre.

3.1.1 Fonctions de distribution radiales

L'outil élémentaire utilisé pour extraire l'information structurale d'une simulation numérique est la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paires, $g(r)$.

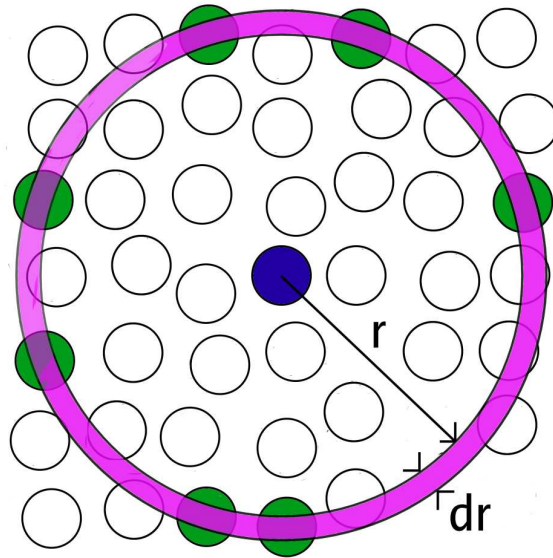


Figure 3.1 *Discrétisation de l'espace dans le calcul de la fonction de distribution radiale.*

En considérant une répartition homogène des particules dans l'espace, la $g(r)$ représente la probabilité de trouver une particule dans l'écorce dr à la distance r d'une autre particule [Fig. 3.1]. En discrétisant l'espace en intervalles dr [Fig. 3.1] il devient possible pour un atome donné de calculer le nombre $dn(r)$ d'atomes situés à une distance comprise entre r et $r + dr$ de cet atome :

$$dn(r) = \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.1)$$

où N représente le nombre total de particules, V le volume et où $g(r)$ désigne la fonction de distribution radiale. On peut remarquer que dans cette notation le volume de l'écorce d'épaisseur dr est approximé $\left(V_{\text{écorce}} = \frac{4}{3}\pi(r+dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \simeq 4\pi r^2 dr \right)$.

En distinguant les espèces chimiques il est possible de calculer les fonctions de distribution radiales partielles $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_\alpha} \quad \text{avec} \quad \rho_\alpha = \frac{V}{N_\alpha} = \frac{V}{N \times c_\alpha} \quad (3.2)$$

où c_α représente la concentration de l'espèce α .

Ces fonctions reflètent la densité de probabilité qu'un atome d'une espèce α ait un voisin d'une espèce β à une distance r donnée.

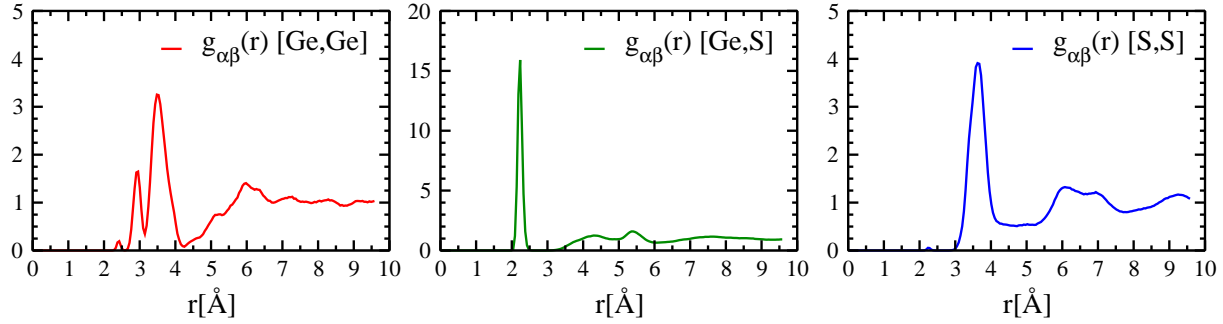


Figure 3.2 *Fonctions de distribution radiales partielles pour le GeS₂ vitreux à 300 K.*

La figure [Fig 3.2] illustre le résultat du calcul des différentes fonctions de distribution radiales partielles pour le GeS₂ vitreux à 300 K, et permet ainsi de visualiser les différentes caractéristiques de la répartition des espèces chimiques les unes par rapport aux autres.

3.1.2 Facteur de structure neutronique total

La fonction de corrélation de paires ne peut pas être directement comparée à des données expérimentales car la fonction $g(r)$ ne peut être mesurée expérimentalement. Cependant il est possible de comparer les résultats de nos simulations numériques à des expériences de diffraction des neutrons en utilisant le facteur de structure neutronique statique $S(q)$:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} b_j b_k \langle e^{iq[\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k]} \rangle \quad (3.3)$$

où b_j et \mathbf{r}_j représentent respectivement la longueur de diffusion neutronique et la position de l'atome j . N représente le nombre total d'atomes du système étudié.

Cette équation [Eq. 3.3] définit la dispersion d'un faisceau de rayonnement pour un ensemble d'atomes à un vecteur d'onde donné de dispersion q . Dans une expérience de diffraction il est nécessaire de faire la somme de toutes les orientations possibles de q par rapport au vecteur $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$. Cette moyenne sur toutes les orientations de q conduit au résultat de Debye :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} b_j b_k \frac{\sin(q|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)}{q|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad (3.4)$$

Cependant les contributions atomiques individuelles instantanées introduites par cette équation [Eq. 3.4] ne sont pas des quantités facilement interprétables. Il est bien plus intéressant d'expri-

mer ces contributions en introduisant les fonctions de distribution radiales [Chap. 3.1.1].

Pour cela il faut d'abord séparer les contributions impliquant des interactions entre mêmes atomes ($j = k$), de celles impliquant des interactions entre atomes différents :

$$S(q) = \sum_j c_j b_j^2 + \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{j \neq k} b_j b_k \frac{\sin(q|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)}{q|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}}_{I(q)} \quad (3.5)$$

avec $c_j = \frac{N_j}{N}$.

La valeur $4\pi \sum_j c_j b_j^2$ représente la section transversale totale de diffusion du matériau.

La fonction $I(q)$ qui décrit les interactions entre atomes différents, est reliée aux fonctions de distribution radiales par la transformée de Fourier :

$$I(q) = 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin qr}{qr} G(r) \quad (3.6)$$

où la fonction $G(r)$ est définie à partir des fonctions de distribution radiales partielles [Eq. 3.2] :

$$G(r) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha b_\alpha c_\beta b_\beta (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \quad (3.7)$$

où $c_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}$ et b_α représente la longueur de diffusion neutronique de l'espèce α .

$G(r)$ tends vers la valeur $-\sum_{\alpha,\beta} c_\alpha b_\alpha c_\beta b_\beta$ pour $r = 0$ et vers 0 pour $r \rightarrow \infty$.

D'une manière générale on soustrait de l'équation [Eq. 3.5] les contributions dues aux auto-interactions, et on normalise le facteur de structure en utilisant la relation :

$$S(q) - 1 = \frac{I(q)}{\langle b^2 \rangle} \quad \text{avec} \quad \langle b^2 \rangle = \left(\sum_\alpha c_\alpha b_\alpha \right)^2 \quad (3.8)$$

De cette manière il devient possible de réécrire le facteur de structure total $S(q)$ [Eq. 3.4] sous la forme standard :

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin qr}{qr} (\mathbf{g}(r) - 1) \quad (3.9)$$

où $\mathbf{g}(r)$ est définie à partir des fonctions de distribution radiales partielles [Eq. 3.2] :

$$\mathbf{g}(r) = \frac{\sum_{\alpha,\beta} c_\alpha b_\alpha c_\beta b_\beta g_{\alpha\beta}(r)}{\langle b^2 \rangle} \quad (3.10)$$

Dans le cas d'un système mono-atomique la normalisation permet d'obtenir des valeurs de $S(q)$ et de $g(r)$ indépendantes des longueurs de diffusion et par conséquent indépendantes de la technique de mesure. Cependant dans les autres cas de figure les fonctions totales restent des combinaisons des fonctions partielles pondérées par les facteurs de diffusion et sont de fait caractéristiques de la technique utilisée ou modélisée.

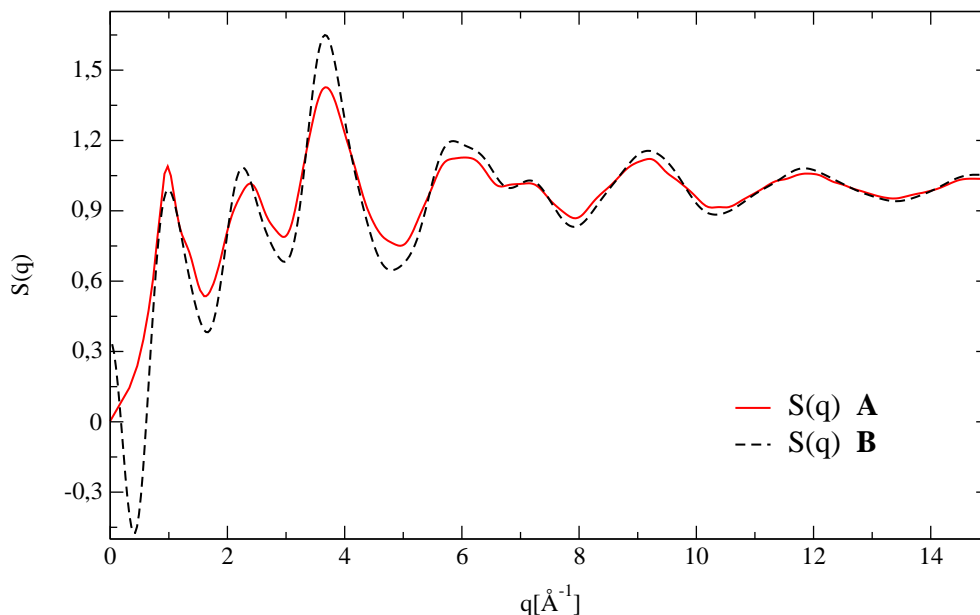


Figure 3.3 *Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 vitreux à 300 K - A Calcul à partir des corrélations atomiques individuelles [Eq. 3.4], B Calcul à partir des fonctions de corrélation de paires [Eq. 3.9].*

La figure [Fig. 3.3] présente une comparaison des calculs du facteur de structure neutronique total effectués à partir des corrélations atomiques individuelles [Eq. 3.4], et à partir des fonctions de corrélation de paires [Eq. 3.9] pour un échantillon vitreux de GeS_2 à 300 K obtenu par dynamique moléculaire *ab-initio*.

Dans de nombreux cas le facteur de structure neutronique total $S(q)$ et la fonction de distribution radiale totale $g(r)$ [Eq. 3.10] (également appelée fonction de distribution radiale normalisée) peuvent être comparés à des données expérimentales. Cependant selon le formalisme de diffraction des neutrons utilisé, d'autres fonctions peuvent également être comparées à des résultats expérimentaux.

Parmi ces fonctions figurent la $G(r)$ [Eq. 3.7] déjà introduite, la fonction de corrélation différentielle $D(r)$ et la fonction de corrélation totale $T(r)$ qui sont définies par :

$$D(r) = 4\pi r \rho G(r) \quad \text{et} \quad T(r) = D(r) + 4\pi r \rho \langle b^2 \rangle \quad (3.11)$$

$g(r)$ est nulle pour $r = 0$ et tends vers 1 pour $r \rightarrow \infty$.

$D(r)$ est nulle pour $r = 0$ et tends vers 0 pour $r \rightarrow \infty$.

$T(r)$ est nulle pour $r = 0$ et tends vers ∞ pour $r \rightarrow \infty$.

Un calcul de ces différentes fonctions neutrons-pondérées a été effectué pour un échantillon vitreux de GeS_2 à 300 K obtenu par dynamique moléculaire *ab-initio*. La figure [Fig. 3.4] représente le résultat de ce calcul et permet ainsi d'illustrer les différences entre chacune de ces fonctions.

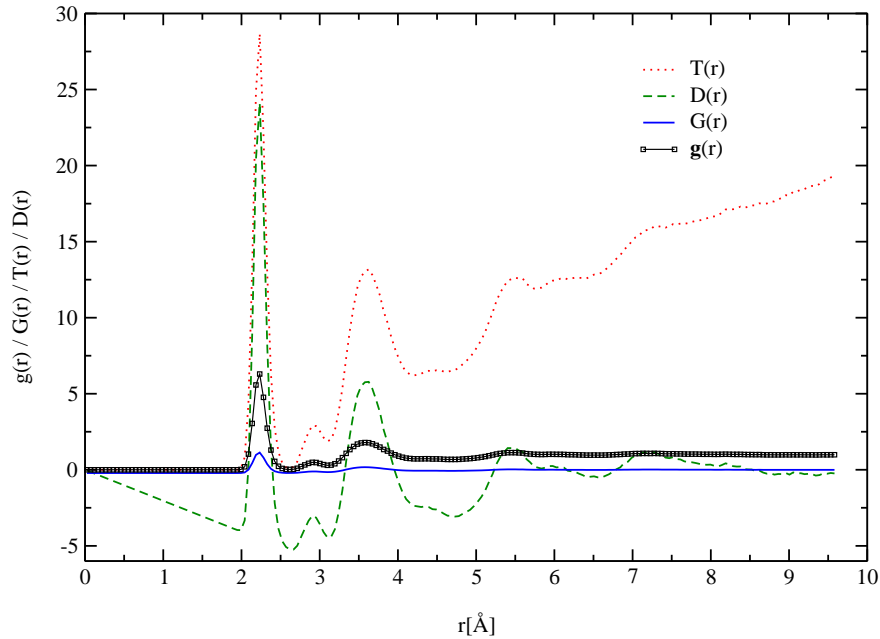


Figure 3.4 Exemple de fonctions de distribution neutrons-pondérées - GeS_2 vitreux à 300 K.

3.1.3 Facteurs de structure partiels

Le facteur de structure total peut être décomposé en une somme de contributions partielles fonctions des différentes propriétés qui caractérisent le matériau. Plusieurs approches existent, l'objectif principal de chacune d'entre elles étant d'expliquer l'origine du **Premier Pic de Diffraction** « PPD » dans le facteur de structure neutronique total.

3.1.3.1 Formalisme de Faber-Ziman

La première écriture utilisée pour définir les facteurs de structure partiels a été proposée par Faber et Ziman [1]. Dans cette approche le facteur de structure est décomposé d'après les corrélations entre les différentes espèces chimiques. Pour la corrélation entre les espèces α et β , on définit alors le facteur de structure partiel $S_{\alpha\beta}^{FZ}(q)$ par :

$$S_{\alpha\beta}^{FZ}(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin qr}{qr} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \quad (3.12)$$

où les $g_{\alpha\beta}(r)$ sont les fonctions de distribution radiales partielles [Eq. 3.2].

Le facteur de structure neutronique total est alors obtenu par la combinaison :

$$S(q) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha b_\alpha c_\beta b_\beta \left[S_{\alpha\beta}^{FZ}(q) - 1 \right] \quad (3.13)$$

3.1.3.2 Formalisme de Ashcroft-Langreth

Dans une approche similaire, basée sur les corrélations entre espèces chimiques, et développée par Ashcroft et Langreth [2, 3, 4], les facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}^{AL}(q)$ sont définis par :

$$S_{\alpha\beta}^{AL}(q) = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\rho (c_\alpha c_\beta)^{1/2} \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin qr}{qr} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \quad (3.14)$$

où $\delta_{\alpha\beta}$ est le delta de Kronecker, $c_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}$, et les $g_{\alpha\beta}(r)$ sont les fonctions de distribution radiales partielles [Eq. 3.2].

Le facteur de structure total peut être calculé en utilisant la relation :

$$S(q) = \frac{\sum_{\alpha,\beta} b_\alpha b_\beta (c_\alpha c_\beta)^{1/2} \left[S_{\alpha\beta}^{AL}(q) + 1 \right]}{\sum_\alpha c_\alpha b_\alpha^2} \quad (3.15)$$

3.1.3.3 Formalisme de Bathia-Thornton

Dans cette approche, réservée au cas de systèmes binaires du type AB_x [5], le facteur de structure neutronique total $S(q)$ peut être divisé en la somme pondérée de 3 facteurs de structure partiels :

$$S(q) = \langle b \rangle^2 S_{NN}(q) + 2\langle b \rangle (b_A - b_B) S_{NC}(q) + (b_A - b_B)^2 S_{CC}(q) - (c_A b_A^2 + c_B b_B^2) \quad (3.16)$$

où $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$, avec c_A et b_A qui représentent respectivement la concentration et la longueur de diffusion neutronique de l'espèce A.

$S_{NN}(q)$, $S_{NC}(q)$ et $S_{CC}(q)$ représentent des combinaisons des facteurs de structure partiels calculés dans le formalisme de Faber-Ziman pondérés par les concentrations des 2 types de particules :

$$S_{NN}(q) = \sum_{A=1}^2 \sum_{B=1}^2 c_A c_B S_{AB}^{FZ}(q) \quad (3.17)$$

$$S_{NC}(q) = c_A c_B \times [c_A \times (S_{AA}^{FZ}(q) - S_{AB}^{FZ}(q)) - c_B \times (S_{BB}^{FZ}(q) - S_{AB}^{FZ}(q))] \quad (3.18)$$

$$S_{CC}(q) = c_A c_B \times \left[1 + c_A c_B \times \left[\sum_{A=1}^2 \sum_{B \neq A}^2 (S_{AA}^{FZ}(q) - S_{AB}^{FZ}(q)) \right] \right] \quad (3.19)$$

- $S_{NN}(q)$ est le facteur de structure partiel Nombre-Nombre.

Sa transformée de Fourier permet d'obtenir une description de la structure globale du solide c'est à dire de la répartition des sites ou positions des noyaux dispersant les neutrons expérimentalement. La nature des espèces chimiques qui sont réparties dans ces sites n'est pas prise en compte. D'autre part si $b_A = b_B$ alors $S_{NN}(q) = S(q)$.

- $S_{CC}(q)$ est le facteur de structure partiel Concentration-Concentration.

Sa transformée de Fourier permet d'obtenir une idée de la répartition des espèces chimiques dans les sites décrits par le $S_{NN}(q)$, le $S_{CC}(q)$ décrit donc l'ordre chimique. Dans le cas d'une solution idéale d'un mélange de deux espèces chimiques A et B¹, $S_{CC}(q)$ est constant et égal à $c_A c_B$. Dans le cas d'un mélange chimique ordonné (espèces chimiques aux particules de diamètres différents, liaisons chimiques hétéropolaires et homopolaires de natures différentes) on peut relier les variations de $S_{CC}(q)$ au produit des concentrations des espèces chimiques du mélange :

- $S_{CC}(q) = c_A c_B$: distribution aléatoire.
- $S_{CC}(q) > c_A c_B$: corrélations atomiques homopolaires (A-A, B-B) favorisées.
- $S_{CC}(q) < c_A c_B$: corrélations atomiques hétéropolaires (A-B) favorisées.
- $\langle b \rangle = 0$: $S_{CC}(q) = S(q)$.

- $S_{NC}(q)$ est le facteur de structure partiel Nombre-Concentration.

Sa transformée de Fourier permet d'obtenir une corrélation entre les sites de diffraction

¹Particules assimilables à des sphères de même diamètre et occupant le même volume molaire, soumises aux mêmes contraintes thermiques et formant un mélange dans lequel l'énergie de substitution d'une particule par une autre est nulle.

et leur occupation par une espèce chimique donnée. Plus les facteurs de structure partiels relatifs aux espèces chimiques sont différents ($S_{AA}(q) \neq S_{BB}(q)$) et plus les oscillations sont marquées dans le $S_{NC}(q)$. Dans le cas d'une solution idéale $S_{NC}(q) = 0$, et toute l'information concernant la structure du système est contenue dans $S_{NN}(q)$.

Si l'on considère le mélange binaire comme un mélange ionique alors il est possible de calculer les facteurs de structure partiels Charge-Charge $S_{ZZ}(q)$ et Nombre-Charge $S_{NZ}(q)$ à partir des facteurs de structure partiels Concentration-Concentration $S_{CC}(q)$ et Nombre-Concentration $S_{NC}(q)$:

$$S_{ZZ}(q) = \frac{S_{CC}(q)}{c_A c_B} \quad \text{et} \quad S_{NZ}(q) = \frac{S_{NC}(q)}{c_B / Z_A} \quad (3.20)$$

c_A et Z_A représentent la concentration et la charge de l'espèce A, la neutralité globale du système doit être respectée $c_A Z_A + c_B Z_B = 0$.

La figure [Fig. 3.5] illustre et permet de comparer les facteurs de structure partiels du GeS_2 vitreux à 300 K calculés dans les différents formalismes Faber-Ziman [1], Ashcroft-Langreth [2, 3, 4], et Bathia-Thornton [5].

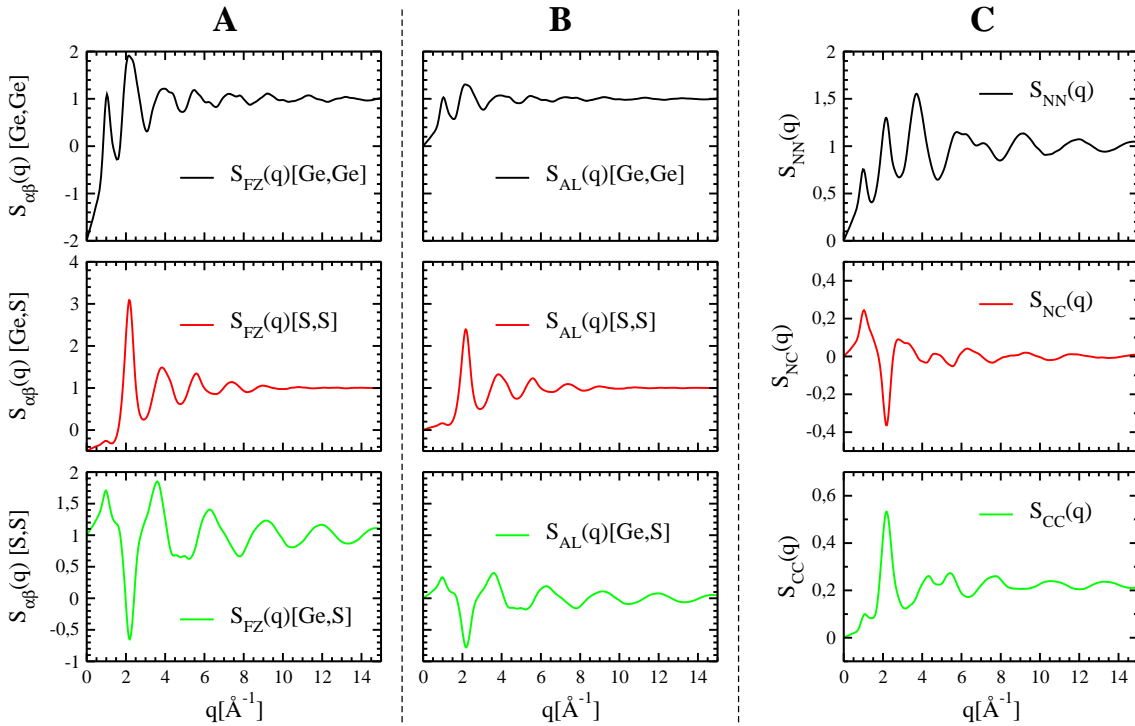


Figure 3.5 Facteurs de structure partiels du GeS_2 vitreux à 300 K. , **A** Faber-Ziman [1], **B** Ashcroft-Langreth [2, 3, 4] et **C** Bathia-Thornton [5].

3.2 Propriétés dynamiques

3.2.1 Déplacement carré moyen

Les atomes d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz ne restent pas immobiles, et sont en effet soumis à un déplacement relativement constant. Ce déplacement peut être important en particulier dans le cas d'un liquide (pour assurer les propriétés de fluidité), de plus le déplacement individuel d'un atome ne suit pas une trajectoire simple : les particules qu'il est susceptible de « rencontrer » lors de son « voyage » l'empêchent en effet de suivre une ligne droite. Si on examine en détail le chemin parcouru par cet atome il est possible de le modéliser par la marche aléatoire d'un piéton. Mathématiquement cela représente une série de pas effectués l'un après l'autre et où chaque pas est effectué dans une direction aléatoire et indépendante de celle du pas précédent (processus Markovien).

Dans le cas d'un système à une dimension (ligne droite) le déplacement de l'atome pourra donc se faire soit en « pas » avant, soit en « pas » arrière. De plus il est impossible de prédire cette direction l'une (avant) et l'autre (arrière) étant équiprobables. Si l'on essaye de calculer la distance parcourue par cet atome en additionnant un à un les déplacements effectués à chaque pas (en prenant en compte que le déplacement à chaque « pas » arrière est soustrait de la distance totale parcourue) on arrive à la conclusion que la distance probable parcourue par cet atome est proche de zéro. Cependant si au lieu d'additionner les déplacements on additionne les carrés de ces déplacements, alors on ajoute une quantité positive à la distance totale qui croît donc à chaque pas. Ceci permet donc d'obtenir une meilleure évaluation de la distance (au carré) réellement parcourue par cet atome. Le **D**éplacement **C**arré **M**oyen « DCM » est défini par la relation :

$$\text{DCM}(t) = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.21)$$

où $\mathbf{r}_i(t)$ est la position de l'atome i au temps t , et les $\langle \rangle$ désignent une moyenne sur les intervalles de temps et/ou les particules.

Dans l'analyse des résultats d'un calcul de dynamique moléculaire il faut cependant toujours prendre soin de soustraire l'éventuel déplacement du centre de masse de la boîte de simulation :

$$\text{DCM}(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) - [\mathbf{r}_{cm}(t) - \mathbf{r}_{cm}(0)]|^2 \rangle \quad (3.22)$$

où $\mathbf{r}_{cm}(t)$ représente la position du centre de masse du système au temps t .

Le DCM contient également des informations sur la diffusion des atomes. Si le système est solide (figé) le DCM tends vers une valeur limite (saturation), l'énergie thermique n'est pas suffisante pour atteindre le régime diffusif. Cependant si le système n'est pas figé (ex : liquide) le DCM croît de façon linéaire avec le temps. Dans ce cas il est intéressant de caractériser le comportement du système par rapport à la pente du DCM qui est alors appelée constante de diffusion D et qui est définie par :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \quad (3.23)$$

3.2.2 Spectre de Vibrations

3.2.2.1 Auto-corrélateur des vitesses

Le spectre de vibrations $g(\omega)$ qui se mesure expérimentalement par diffusion de neutrons peut être calculé dans une simulation de dynamique moléculaire en faisant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$:

$$g(\omega) = \frac{1}{Nk_bT} \sum_{i=1}^N m_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi\omega t} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \quad (3.24)$$

où N représente le nombre de particules, k_b la constante de Boltzmann et m_i la masse de la particule i .

3.2.2.2 Diagonalisation de la matrice dynamique

La transformée de Fourier de l'auto-corrélateur des vitesses n'est pas le seul moyen d'obtenir le spectre de vibrations $g(\omega)$. Dans l'approximation harmonique de la mécanique quantique on considère que le potentiel appliqué aux particules se comporte comme un oscillateur, ainsi il peut être approximé par un potentiel harmonique.

L'opérateur Hamiltonien d'un système de N particules dans l'approximation harmonique est défini par :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}}{m_i} + m_i \omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right) \quad (3.25)$$

où \hat{p} est l'opérateur d'impulsion, m_i la masse de la particule i et ω la pulsation de l'oscillateur quantique.

A l'aide de l'ensemble des valeurs propres de cette Hamiltonien harmonique, nous pouvons calculer la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$ par :

$$g(\omega) = \sum_s \delta(\omega - \omega_s) \quad (3.26)$$

Cette méthode s'avère être plus puissante que la transformée de Fourier de l'auto-corrélateur des vitesses. En effet, bien qu'elle ne permette pas de calculer les spectres de vibration partiels, elle donne accès aux vecteurs propres de vibration, permettant ainsi d'effectuer une analyse approfondie des différents modes vibrationnels.

3.3 La recherche d'anneaux

L'analyse des cristaux et des solides amorphes est souvent basée sur une partie de l'information structurale qui peut être représentée dans la théorie des graphes en utilisant des noeuds pour décrire les atomes et des liens pour décrire les liaisons. L'existence ou l'absence de liens entre les noeuds, c'est à dire de liaisons chimiques entre les atomes, est déterminée par l'analyse des fonctions de distribution radiale totales et partielles du système étudié. De plus il est possible d'utiliser le terme *réseau* pour désigner l'ensemble constitué par les noeuds et les liens de ce système.

Dans un tel réseau une série de noeuds et de liens connectés séquentiellement sans recouvrement est appelé chemin. D'après cette définition un anneau est simplement un chemin clos. Si on s'intéresse en détail à un noeud spécifique du réseau on peut voir que celui ci peut être impliqué dans plusieurs anneaux, chacun de ces anneaux est caractérisé par sa taille et peut être classé en fonction des relations existant entre les atomes qui le constituent.

3.3.1 Taille d'un anneau

Il existe deux possibilités pour référencer un anneau en fonction de sa taille. L'une utilise le nombre total de noeud (d'atomes) de l'anneau, ainsi un anneau de taille N est un anneau de N noeuds. L'autre, plus fréquemment utilisée, comptabilise uniquement le nombre de noeuds formateurs de réseau (atomes de Si dans SiO_2 , atomes de Ge dans GeS_2) et qui sont les atomes ayant la coordination la plus élevée, ainsi un anneau de taille N est un anneau de $2 \times N$ noeuds. Durant nos travaux sur les anneaux nous utiliserons le plus souvent la première méthode pour numérotter les anneaux, en effet si la seconde méthode est satisfaisante dans le cas des verres de silice, elle doit être adaptée dans le cas des verres de chalcogénures et du GeS_2 , en particulier

pour traiter les défauts de liaisons inhérents à sa structure vitreuse. En particulier la présence de liaisons homopolaires implique d'évaluer la taille de l'anneau en comptant le nombre total de noeuds.

La majorité des recherches d'anneaux présentées dans cette thèse a été effectuée en utilisant une taille de 15 (30 noeuds) comme **Profondeur Maximale de Recherche** « PMR » c'est à dire comme taille maximale pour un anneau. Cette profondeur maximale de recherche a été fixée pour obtenir le meilleur compromis possible entre les temps de calculs et la qualité de la description obtenue. La durée du calcul augmente en effet de façon exponentielle avec la profondeur maximale de recherche [A. A], de plus dans les composés que nous avons étudié il n'existe que très peu d'anneaux d'une taille supérieure. D'un point de vue théorique il est toutefois possible, selon la nature des anneaux recherchés, d'obtenir une valeur approchée de la profondeur de recherche limite (en nombre total de noeuds) pour un système désordonné particulier.

3.3.2 Les différents types d'anneaux

3.3.2.1 Anneaux de « King »

La recherche d'anneaux en analyse structurale a été pour la première fois introduite par Shirley V. King [6]. Dans le but d'étudier la connectivité dans les verres de silice elle définit un anneau pour un noeud particulier, donc pour un atome, comme le plus court chemin revenant sur l'atome considéré depuis l'un de ces plus proches voisins.

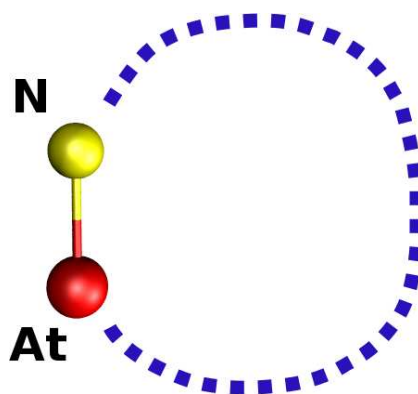


Figure 3.6 *Le critère de King dans l'analyse statistique des anneaux : départ d'un des plus proches voisins (ici N) de l'atome At d'origine de la recherche.*

Dans le cas d'une recherche d'anneaux selon le critère de King il est possible de calculer le nombre maximum de longueurs différentes d'anneaux, $N_{lmax}(King)$, qui peuvent être trouvés en utilisant comme origine de la recherche l'atome **At** :

$$N_{lmax}(King) = Nc(\mathbf{At}) - 1 \quad (3.27)$$

où $Nc(\mathbf{At})$ représente le nombre de voisins de l'atome **At**. La valeur $N_{lmax}(King)$ correspond au nombre de longueurs d'anneaux trouvées dans un cas où chaque voisin de l'atome **At** se trouve connecté à un autre voisin par un chemin d'une longueur différente.

Dans le cas des anneaux de King on peut obtenir une idée approchée de la profondeur de recherche limite PMR_{lim} en utilisant la relation :

$$PMR_{lim} \cong 2 \times D_{max} \quad (3.28)$$

où D_{max} représente la distance maximum (en nombre de liaisons chimiques) séparant 2 atomes dans la boîte de simulation (calculée en tenant compte des conditions aux limites périodiques si elles sont appliquées). Cette relation [Eq. 3.28] est illustrée sur la figure [Fig. 3.9].

3.3.2.2 Anneaux « Plus Courts Chemins »

L'algorithme initial a par la suite été modifié car différents chemins étaient ignorés dans la méthode de King. Dans l'algorithme de recherche d'anneaux dit *plus courts chemins* tel qu'il est défini aujourd'hui [7, 8], pour un noeud particulier un anneau représente un plus court chemin entre 2 de ses plus proches voisins [Fig. 3.7].

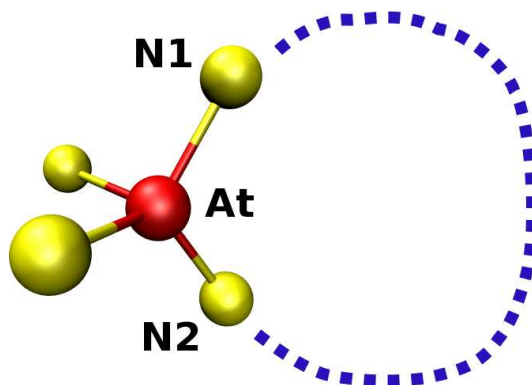


Figure 3.7 Le critère des plus courts chemins dans l'analyse statistique des anneaux : plus court chemin entre 2 des plus proches voisins (**N1** et **N2**) de l'atome **At** d'origine de la recherche.

Des exemples illustrant les différences entre cet algorithme et le précédent sont présentés sur la figure [Fig. 3.8].

Dans le cas d'une recherche d'anneaux *plus courts chemins* il est possible de calculer le nombre maximum de longueurs différentes de *plus courts chemins*, $N_{lmax}(pcc)$, qui peuvent être trouvés en utilisant comme origine de la recherche l'atome **At** :

$$N_{lmax}(pcc) = \frac{Nc(\mathbf{At}) \times (Nc(\mathbf{At}) - 1)}{2} \quad (3.29)$$

où $Nc(\mathbf{At})$ représente le nombre de voisins de l'atome **At**. La valeur $N_{lmax}(pcc)$ correspond au nombre de longueurs de chemins trouvées dans un cas où chaque couple de voisins de l'atome **At** se trouve connecté par un chemin d'une longueur différente.

Enfin dans le cas des anneaux *plus courts chemins* on peut obtenir une idée approchée de la profondeur de recherche limite PMR_{lim} en utilisant la relation :

$$PMR_{lim} \cong 2 \times (Nc_{max} - 1) \times (D_{max} - 1) \quad (3.30)$$

où D_{max} représente la distance maximum (en nombre de liaisons chimiques) séparant 2 atomes dans la boîte de simulation (calculée en tenant compte des conditions aux limites périodiques si elles sont appliquées), et Nc_{max} représente le nombre moyen de voisins de l'espèce chimique de plus haute coordination. Une illustration de cette relation est proposée sur la figure [Fig. 3.9].

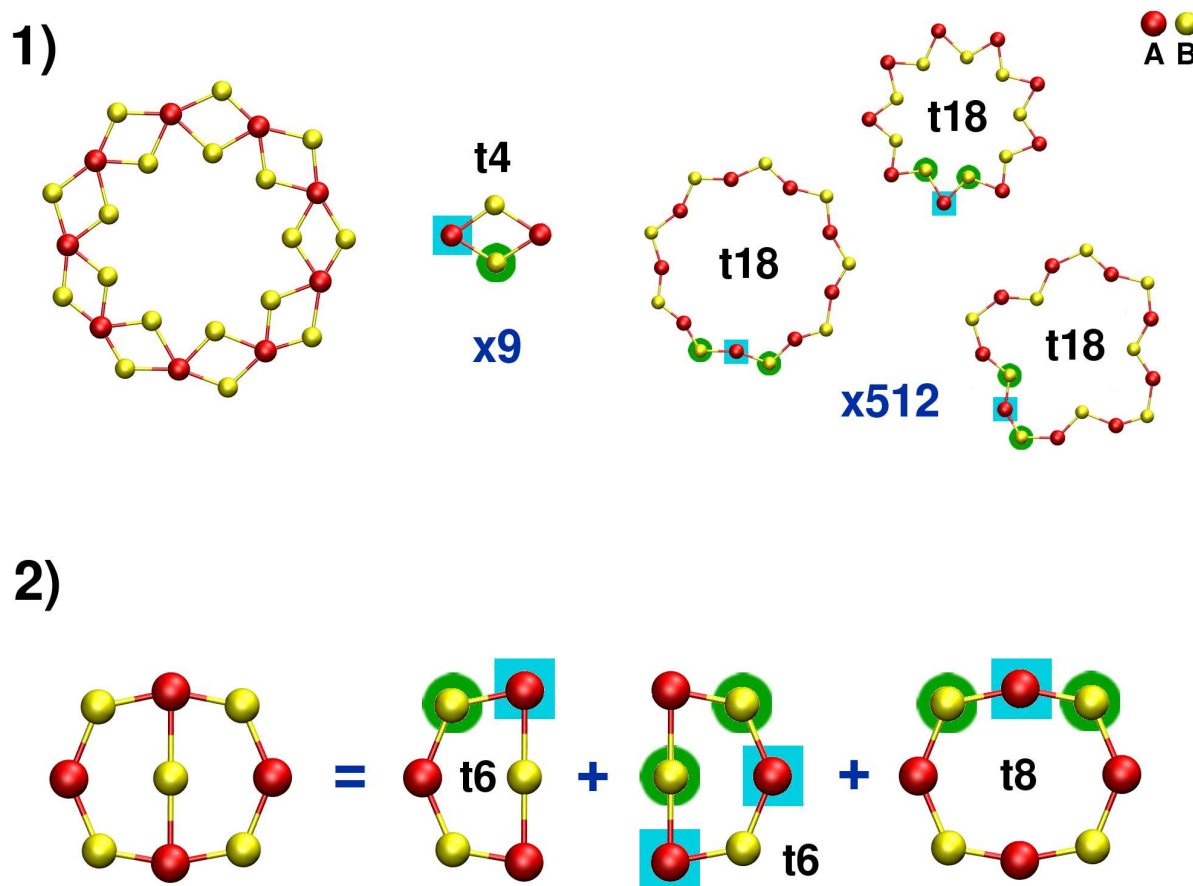


Figure 3.8 Illustrations de la différence entre le critère de King et le critère des plus courts chemins dans la recherche d'anneaux pour un système de type AB_2 . Dans ces exemples les atomes de l'espèce chimique A à partir desquels est initiée la recherche d'anneaux sont entourés par un rectangle bleu, le ou les premiers voisins de l'espèce chimique B utilisés pour poursuivre la recherche sont entourés par un cercle vert. Dans le premier exemple, la recherche d'anneaux selon le critère de King depuis un atome de l'espèce chimique A, ne permet de trouver que les anneaux de 4 noeuds. En revanche avec le critère des plus courts chemins il est possible de trouver l'ensemble des chemins de 18 noeuds (²⁹) équivalents sur cette représentation. Dans le second exemple le critère des plus courts chemins permet bien de trouver l'anneau de 8 noeuds, contrairement au critère de King qui ne permet de trouver que 2 anneaux de 6 noeuds.

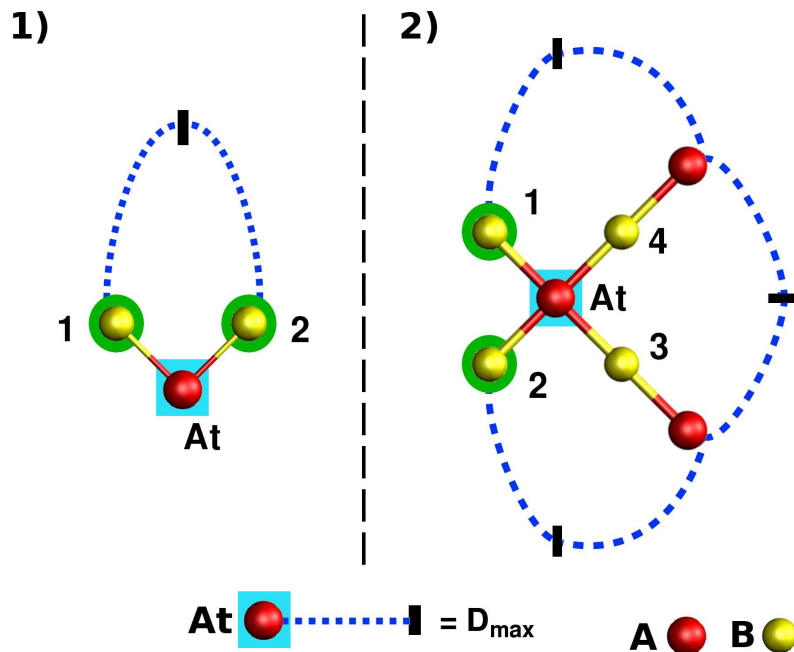


Figure 3.9 Profondeur de recherche limite : 1) critère de King et 2) critère des plus courts chemins pour un système de type AB_2 ($N_{c_{max}} = N_{c_A} = 4$). La profondeur de recherche limite correspond à la distance maximale entre les voisins 1 et 2 (entourés par un cercle vert) de l'atome At d'origine de la recherche (entouré par un rectangle bleu).

3.3.2.3 Anneaux « Primitifs »

Un anneau est dit « Primitif » [9, 10] (ou « Irréductible » [11]) si il ne peut pas être décomposé en la somme de 2 anneaux de taille inférieure.

L'analyse des anneaux primitifs entre les chemins de la figure [Fig. 3.10] peut conduire à 3 résultats selon les relations entre les chemins A, B et C :

- Si les chemins A, B et C sont égaux $A = B = C$ alors AB, AC et BC sont des anneaux primitifs.
- Si la relation entre les chemins est du type $? = ? < ?$ (ex : $A = B < C$) alors un petit anneau (AB) et deux anneaux plus grands (AC et BC) existent. Aucun de ces anneaux ne peut être décomposé en une somme d'anneaux plus petits et donc les trois anneaux sont primitifs.
- Si la relation entre les chemins est du type $? < ? = ?$ (ex : $A < B = C$) ou $? < ? < ?$ (ex : $A < B < C$) alors un plus court chemin existe, l'anneau construit sans le plus court chemin (BC) sera court-circuité et décomposable en deux anneaux de taille inférieure (AB et AC) et donc cet anneau ne sera pas primitif.

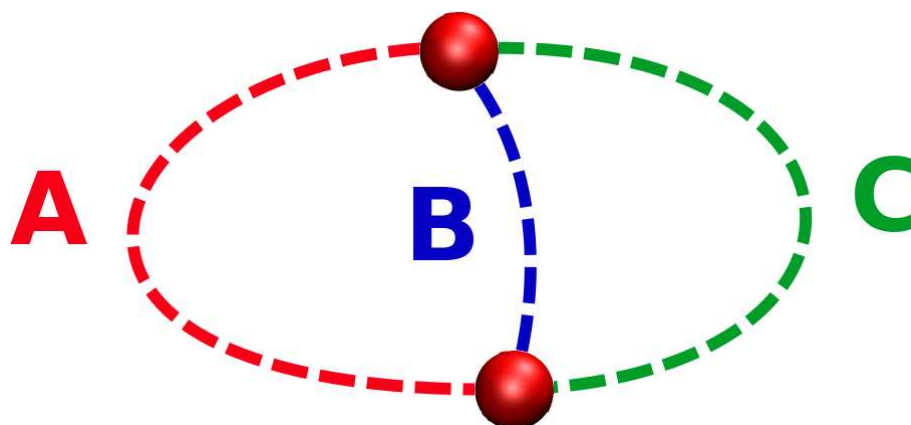


Figure 3.10 Anneaux primitifs dans l'analyse statistique des anneaux : ici le cycle 'AC' définit par la somme des chemins A et C est primitif si et seulement si il n'existe pas de chemin B plus court que A et plus court que C permettant de décomposer l'anneau AC en deux anneaux AB et BC de taille inférieure à celle de AC.

3.3.2.4 Anneaux « Forts »

Les anneaux forts [9, 10] sont définis par extension par rapport à la définition des anneaux primitifs. En effet on dit qu'un anneau est « Fort » si il ne peut pas être décomposé en une somme d'anneaux de taille inférieure quelque soit cette somme, c'est à dire quelque soit le nombre de chemins dans cette décomposition.

Par définition les anneaux forts sont des anneaux primitifs, le principe de la recherche d'anneaux forts est en fait de déterminer parmi les anneaux primitifs ceux qui sont également des anneaux forts.

Un algorithme de recherche d'anneaux forts a été développé et implémenté avec succès durant cette thèse. L'utilisation de cette technique reste cependant limitée à des cas relativement simples, comme des cristaux ou des structures du type de celle présentée sur la figure [Fig. 3.11]. D'une part les temps de calculs nécessaires pour compléter un tel calcul sur un système amorphe rendent cette analyse très délicate. D'autre part il est impossible de rechercher les anneaux forts dans un système amorphe avec la même précision (profondeur de recherche) que les autres types d'anneaux. En effet de part sa définition même la recherche d'anneaux forts est divergente, ce qui est la rends très complexe à mettre en application dans les matériaux amorphes. Enfin dans le cas des anneaux forts comme dans celui des anneaux primitifs il n'est pas possible d'obtenir de valeur approchée de la profondeur limite de recherche d'anneaux.

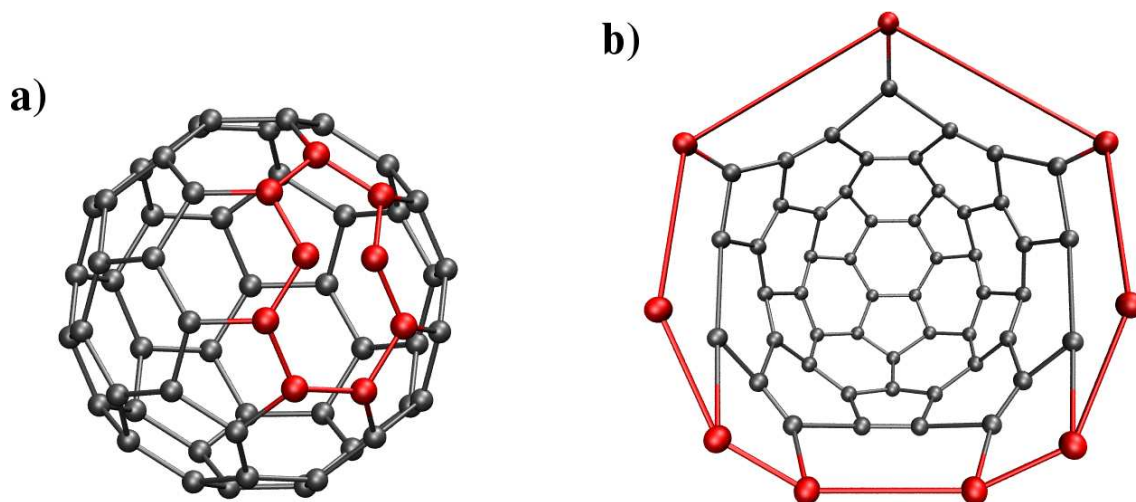


Figure 3.11 Anneaux forts dans l'analyse statistique des anneaux : **a)** L'anneau de 9 atomes qui est créé après rupture et déformation d'une liaison dans une molécule de Buckminster fullerène est un contre-exemple d'anneau « fort ». **b)** La combinaison d'anneaux de taille inférieure apparaît plus facilement après déformation de la molécule C₆₀ et comprends 11 anneaux de 5 atomes et 19 anneaux de 6 atomes.

3.3.3 Description d'un réseau en utilisant les anneaux

Les statistiques d'anneaux sont principalement utilisées pour donner une image de la connectivité d'un solide. Ainsi meilleure sera l'image et meilleures seront la description et la compréhension des propriétés du solide. Dans la littérature de nombreux articles donnent une description de la structure étudiée en utilisant soit le Nombre d'Anneaux par Noeud « NAN » [12, 13], soit le Nombre total d'Anneaux dans la Boîte de simulation/la maille élémentaire « NAB » [14, 15, 16]. Le premier (NAN) est calculé pour un noeud en comptant tous les anneaux dont les propriétés correspondent à celles recherchées, ce calcul est réalisé pour chaque noeud, après quoi la moyenne des résultats est effectuée. Le second (NAB) est calculé en comptant tous les *différents* anneaux de la boîte de simulation/la maille élémentaire dont les propriétés correspondent au moins une fois (au moins pour un noeud) à celles recherchées.

Par exemple le réseau très simple illustré sur la figure [Fig. 3.12] est composé de 10 noeuds, arbitrairement d'une seule et unique espèce chimique. On trouve facilement que le réseau est composé d'un anneau de taille 3 noeuds et d'un anneau de taille 4 noeuds.

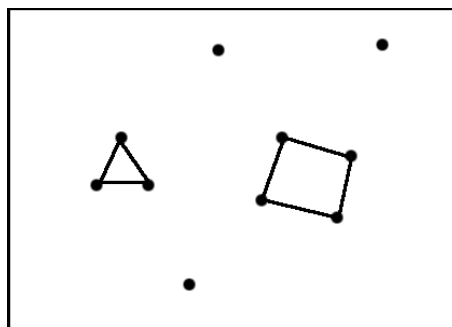


Figure 3.12 *Un réseau très simple.*

Il est donc très facile de calculer les grandeurs caractéristiques NAN et NAB que nous venons d'introduire pour obtenir :

Taille t de l'anneau	NAB(t)	Taille t de l'anneau	NAN(t)
3	1/10	3	3/10
4	1/10	4	4/10

Ces grandeurs sont usuellement renseignées séparément [12, 13, 14, 15, 16].

Cependant il est possible de démontrer que leur utilisation, même si elle est conjointe, reste limitée, voir insuffisante pour donner une description correcte d'un réseau en terme d'anneaux. Il est en effet possible de rencontrer des réseaux très proches en composition (nombre de noeuds-particules, liens-liaisons chimiques), différents en terme de statistique d'anneaux mais qu'il est impossible de distinguer en utilisant les grandeurs NAN et NAB.

Ces propos sont illustrés sur la figure [Fig. 3.13] qui représente deux réseaux très voisins en composition avec 10 noeuds et 7 liens. Ces réseaux sont bien différents, cependant les grandeurs que nous venons d'introduire pour obtenir des informations concernant la statistique d'anneaux vont prendre des valeurs identiques [Tab. 3.1].

Dans chaque réseau il existe un anneau de taille 3 noeuds et un anneau de taille 4 noeuds. De plus le résultat de la recherche d'anneaux est indépendant de la nature du noeud utilisé pour initier la recherche et de la méthode utilisée pour définir un anneau (King, *plus courts chemins*, primitifs ou forts). Ainsi bien que ces réseaux très simples soient différents il n'est pas possible de les distinguer en utilisant les grandeurs NAB et NAN.

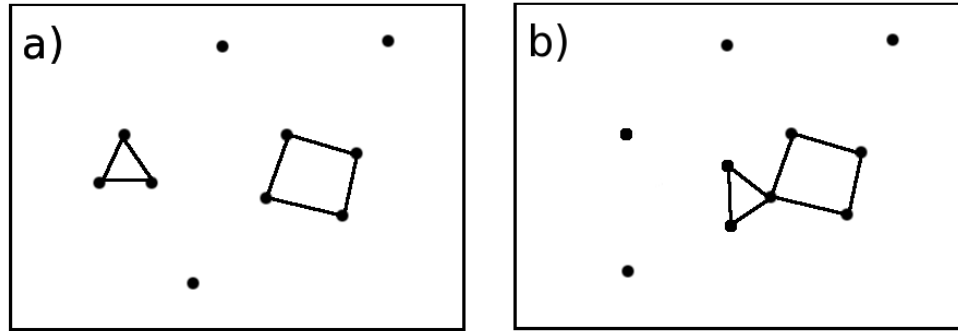


Figure 3.13 Illustration de deux réseaux très simples, aux compositions très voisines.

Table 3.1 Résultats des calculs de $NAB(t)$ et $NAN(t)$ pour les réseaux de la figure [Fig. 3.13].

Taille t de l'anneau	$NAB(t)$	Taille t de l'anneau	$NAN(t)$
3	1/10	3	3/10
4	1/10	4	4/10

De fait il est parfaitement normal de s'interroger sur l'interprétation des données présentées dans la littérature pour comparer des systèmes amorphes aux degrés de complexité nettement supérieurs.

Le but premier de la recherche d'anneaux est de permettre de donner une description de la connectivité du réseau analysé et si possible de pouvoir comparer cette description à d'autres informations déjà existantes provenant de structures aux compositions voisines ou identiques. Il est donc important de trouver une base de travail permettant d'établir une différenciation et par la même une comparaison fiable entre des réseaux étudiés en utilisant la statistique d'anneaux. Nous avons pour ce faire décidé de formuler une méthode permettant de différencier et donc d'établir des comparaisons entre différents réseaux en utilisant les résultats d'une recherche d'anneaux. Avant tout, il nous a semblé nécessaire de noter certains points fondamentaux qui doivent impérativement être pris en compte pour que la méthode soit fiable et transférable :

POSTULAT 1 : Les résultats doivent être rapportés au nombre **total** de noeuds du réseau.

La nature des noeuds utilisés comme point de départ de la recherche d'anneaux étant primordiale il est indispensable que les résultats soient toujours ramenés à une valeur pour un noeud.

Dans le cas contraire comparer les résultats à ceux obtenus pour des systèmes composés de noeuds (particules) de nature et/ou de nombre différents deviendrait impossible.

POSTULAT 2 : *Des réseaux différents doivent être distinguables quelque soit la méthode utilisée pour définir un anneau.*

En effet, il est indispensable que l'analyse soit valable indépendamment de la méthode choisie pour définir les anneaux. Il est primordial de permettre la distinction et la comparaison de différents réseaux quelque soit cette définition, il sera ainsi possible de comparer les résultats des différents types de recherche d'anneaux.

3.3.3.1 Nombre total d'Anneaux dans la Boîte de simulation/la maille élémentaire « NAB »

Cette valeur fondamentale déjà introduite est le plus simple élément de comparaison de deux réseaux en utilisant la recherche d'anneaux. Utiliser cette grandeur permet donc la première et la plus simple distinction entre des réseaux à l'aide de la statistique d'anneaux.

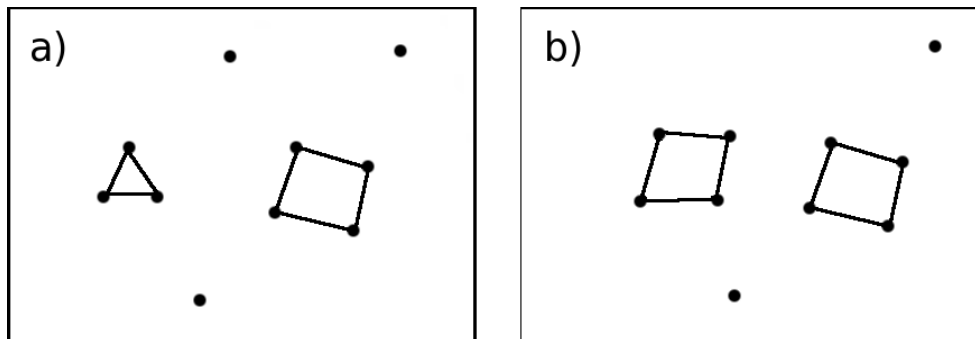


Figure 3.14 *Le premier élément de comparaison : le nombre total d'anneaux dans le réseau.*

Table 3.2 *Nombre d'anneaux différents dans des réseaux très simples.*

Taille t de l'anneau	NAB(t)	Taille t de l'anneau	NAB(t)
3	1/10	3	0/10
4	1/10	4	2/10

Les 2 réseaux illustrés par la figure [Fig. 3.14] peuvent être distingués en utilisant simplement le nombre d'anneaux dans chaque réseau [Tab. 3.2].

3.3.3.2 Description de la connectivité : différence entre anneaux et particules

Le second critère fondamental dans ce type d'analyse structurale est l'évaluation de la connectivité entre les anneaux. En effet le nombre et la répartition en taille des anneaux donne une première information sur la connectivité, cependant celle-ci ne peut être réellement évaluée qu'en étudiant comment les anneaux se répartissent les uns par rapport aux autres. L'importance des relations entre les anneaux, déjà présenté sur la figure [Fig. 3.13], est illustrée en détail sur la figure [Fig. 3.15] qui représente les différentes possibilités d'arrangement de 2 anneaux de taille 6 noeuds et d'un anneau de taille 4 noeuds dans un réseau composé de 16 noeuds.

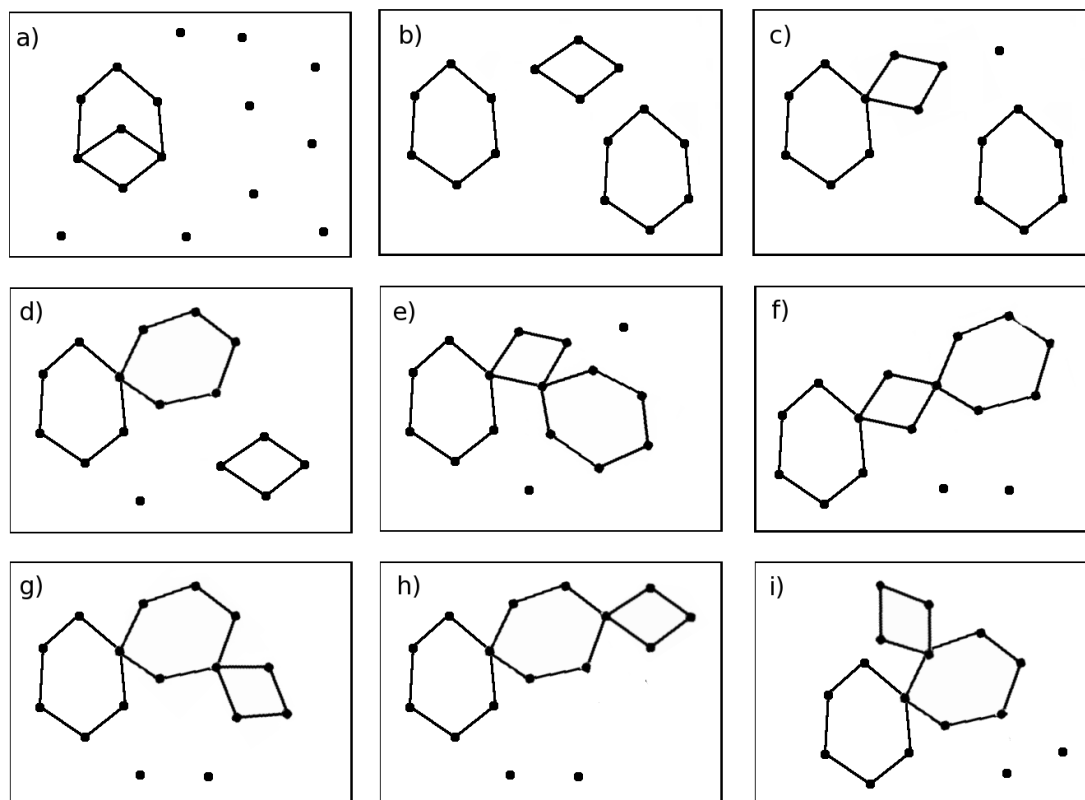


Figure 3.15 Illustration des différents réseaux composés de 2 anneaux de taille 6 noeuds et d'un anneau de taille 4 noeuds. Dans chaque cas le réseau est composé de 16 noeuds.

Parmi les 9 illustrations de la figure [Fig. 3.15] aucune ne peut donc être distinguée de l'autre en utilisant la variable NAB [Tab. 3.3].

Table 3.3 *Nombre d'anneaux différents pour les réseaux représentés sur la figure [Fig. 3.15].*

Taille t de l'anneau	NAB(t)
4	1/16
6	2/16

De la même façon il n'est pas possible de différencier ces réseaux en utilisant la variable NAN.

Table 3.4 *Nombre d'anneaux par noeud NAN, pour les réseaux représentés sur la figure [Fig. 3.15].*

Cas a)	t	NAN(t)	
		King / P.C.C.	Primitifs / forts
	4	4/16	4/16
	6	10/16	12/16

Cas b) \rightarrow i)	t	NAN(t)	
		Toute recherches d'anneaux.	
	4	4/16	
	6	12/16	

Le cas a) [Tab. 3.4] semble pouvoir être isolé des autres b) \rightarrow i) [Tab. 3.4], cependant les résultats sont semblables pour les recherches d'anneaux primitifs [Tab. 3.4] ce qui va à l'encontre du second postulat [P. 78] que nous avons formulé pour développer notre méthode.

Préalablement à la recherche d'une grandeur clef permettant de différencier chacune des configurations présentées sur la figure [Fig. 3.15] il est important de s'interroger sur le nombre de cas à distinguer. Du point de vue de la connectivité des anneaux les configurations a), b), c) et d) représentent clairement des structures différentes. Cependant suivant la même approche les configurations e) et f) d'une part et g), h) et i) d'autre part sont identiques. Une représentation schématique [Fig. 3.16] suffit en effet à illustrer la similarité des relations entre anneaux de ces réseaux. La différence entre chacun d'entre eux se fait par rapport à la connectivité entre les

particules et non par rapport à celle entre les anneaux.

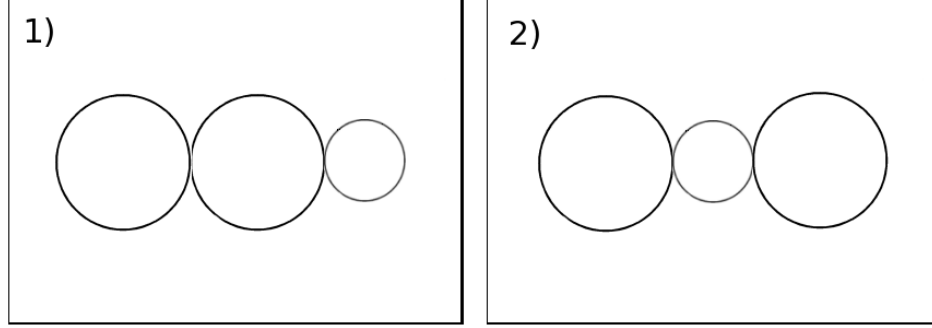


Figure 3.16 Représentation schématique des cas $g) \rightarrow i)$ (1) et $e) \rightarrow f)$ (2) illustrés sur la figure [Fig. 3.15].

En résumé il faut donc, parmi les réseaux illustrés sur la figure [Fig. 3.15], faire la distinction entre 6 dispositions des anneaux les uns par rapport aux autres. Le rapport entre le nombre de particules impliquées dans des anneaux et celles non-impliquées dans ces anneaux devient une question importante.

L'outil permettant de décrire le plus précisément l'information manquant sur la connectivité est une matrice carrée et symétrique de dimension $(N - n) \times (N - n)$ où N et n sont respectivement les tailles maximales et minimales, d'un anneau dans le réseau analysé [Tab. 3.5].

Les éléments diagonaux $PNA(i)$ de cette matrice représentent la proportion de noeuds pour

Table 3.5 Matrice générale de connectivité.

$$\begin{bmatrix} PNA(n) & PNA(n+1, n) & \cdots & PNA(N, n) \\ PNA(n, n+1) & \ddots & & PNA(N, n+1) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ PNA(n, N) & \cdots & \cdots & PNA(N) \end{bmatrix}$$

lesquels la recherche d'anneaux renvoie un ou plusieurs anneaux de taille i , et les éléments non-diagonaux $PNA(i, j)$ représentent la proportion de noeuds pour lesquels la recherche d'anneaux renvoie un ou plusieurs anneaux de taille i et de taille j .

Les éléments de cette matrice peuvent prendre des valeurs comprises entre 0 et 1. La valeur

minimale non nulle étant de la forme $\frac{1}{Nn}$ et la valeur maximale non égale à 1 étant de la forme $\frac{Nn-1}{Nn}$, où Nn est le nombre de noeuds du réseau.

Table 3.6 Les matrices de connectivité pour les différents réseaux d'anneaux de la figure [Fig. 3.15] et les différentes méthodes de recherche d'anneaux.

	King / plus courts chemins	Primitifs / forts
Cas a)	$\begin{bmatrix} 4/16 & 2/16 \\ 2/16 & 5/16 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 4/16 & 4/16 \\ 4/16 & 7/16 \end{bmatrix}$
Toute recherche d'anneaux.		
Cas b)	$\begin{bmatrix} 4/16 & 0/16 \\ 0/16 & 12/16 \end{bmatrix}$	
Cas c)	$\begin{bmatrix} 4/16 & 1/16 \\ 1/16 & 12/16 \end{bmatrix}$	
Cas d)	$\begin{bmatrix} 4/16 & 0/16 \\ 0/16 & 11/16 \end{bmatrix}$	
Cas e) → f)	$\begin{bmatrix} 4/16 & 2/16 \\ 2/16 & 12/16 \end{bmatrix}$	
Cas g) → i)	$\begin{bmatrix} 4/16 & 1/16 \\ 1/16 & 11/16 \end{bmatrix}$	
t= anneau de taille	$\begin{bmatrix} t4 & t6/t4 \\ t4/t6 & t6 \end{bmatrix}$	

Les différentes matrices de connectivité des configurations illustrées sur la figure [Fig. 3.15] sont données dans le tableau [Tab. 3.6]. Ces matrices permettent de distinguer chaque réseau quelque soit la méthode utilisée pour définir un anneau. Cependant si cette matrice reste lisible pour des réseaux cristallins (ou des réseaux amorphes avec une faible profondeur de recherche d'anneaux) sa lecture peut être considérablement altérée lors de l'analyse de la connectivité de réseaux amorphes avec une grande profondeur de recherche d'anneaux [A. A].

Afin de simplifier la lecture et l'interprétation des données contenues dans cette matrice pour des systèmes plus complexes, nous avons choisi une approche voisine pour regrouper l'information relative à la connectivité des anneaux.

Dans un premier temps nous avons décidé d'évaluer uniquement les éléments diagonaux $PNA(t)$ de cette matrice qui permettent en effet d'obtenir une meilleure image de la connectivité des particules que la variable NAN.

Table 3.7 *Proportion de Noeuds à l'origine d'un anneau de taille t pour les réseaux de la figure [Fig. 3.15].*

t	King / P.C.C.	Primitifs / forts
Cas a)		
4	4/16	4/16
6	5/16	7/16
t	Toute recherche d'anneaux.	
Cas b) \rightarrow c)		
4	4/16	
6	12/16	
Cas d)		
4	4/16	
6	11/16	
Cas e) \rightarrow f)		
4	4/16	
6	12/16	
Cas g) \rightarrow i)		
4	4/16	
6	11/16	

Force est de constater [Tab. 3.7] que la séparation entre les divers réseaux de la figure [Fig. 3.15] s'accroît, néanmoins la variable $PNA(t)$ ne permet toujours pas de différencier chacun d'entre eux. On remarque que le cas a) ressort toujours clairement des cas b) à i). Si la distinction commence à être possible entre les cas b) à i) [Tab. 3.7] elle reste toujours insuffisante.

Dans un second temps nous avons alors choisi d'évaluer deux grandeurs dont les définitions

sont très voisines de celle de $PNA(t)$: la première, que nous avons nommé $PNA_{max}(t)$, est la proportion de noeuds pour lesquels un anneau de taille t représente le plus long chemin passant par ces noeuds ; la seconde, que nous avons nommé $PNA_{min}(t)$, est la proportion de noeuds pour lesquels un anneau de taille t représente le plus court chemin passant par ces noeuds.

Les termes « plus long » et « plus court » *chemins* doivent ici être considérés avec précaution pour ne pas être confondus avec les termes énoncés dans la partie [Chap. 3.3.2] pour définir les anneaux. Pour un noeud du réseau il est possible de trouver plusieurs anneaux correspondant à l'une ou l'autre des définitions proposées et qui sont alors solutions de la recherche pour ce noeud particulier. Pour calculer les valeurs $PNA_{max}(t)$ et $PNA_{min}(t)$ il faut déterminer pour le noeud considéré, le plus long et le plus court chemin parmi les différentes solutions proposées. Les grandeurs $PNA_{max}(t)$ et $PNA_{min}(t)$ peuvent prendre des valeurs comprises entre 0 et $PNA(t)$. La valeur minimale non nulle étant de la forme $\frac{1}{Nn}$ et la valeur maximale non égale à 1 étant de la forme $\frac{Nn-1}{Nn}$. Pour la plus petite taille d'anneau t_{min} existant dans le réseau et/ou trouvée durant la recherche $PNA_{min}(t_{min}) = PNA(t_{min})$. De la même façon pour la plus grande taille d'anneau t_{max} existant dans le réseau et/ou trouvée durant la recherche $PNA_{max}(t_{max}) = PNA(t_{max})$.

Il est possible dans un souci de clarté, de normaliser les deux grandeurs $PNA_{max}(t)$ et $PNA_{min}(t)$ par rapport à $PNA(t)$ de manière à obtenir pour chaque taille d'anneau des valeurs indépendantes du nombre total de noeuds du système étudié et se référant uniquement au nombre de noeuds impliqués dans des anneaux de la taille t étudiée.

Les rapports $RNA_{max}(t) = \frac{PNA_{max}(t)}{PNA(t)}$ et $RNA_{min}(t) = \frac{PNA_{min}(t)}{PNA(t)}$ peuvent prendre des valeurs comprises entre 0 et 1. La valeur minimale non nulle étant de la forme $\frac{1}{Nn}$ et la valeur maximale non égale à 1 étant de la forme $\frac{Nn-1}{Nn}$. Pour la plus petite taille d'anneau t_{min} existant dans le réseau et/ou trouvée durant la recherche $RNA_{min}(t_{min}) = 1$, et de la même façon pour la plus grande taille d'anneau t_{max} existant dans le réseau et/ou trouvée durant la recherche $RNA_{max}(t_{max}) = 1$. Les grandeurs $RNA_{max}(t)$ et $RNA_{min}(t)$ contiennent les informations complémentaires à celles obtenues en évaluant $NAB(t)$ et $PNA(t)$ pour différencier et donc comparer des réseaux en utilisant les statistiques d'anneaux. Il est en effet possible d'illustrer ce résultat en résumant les informations obtenues pour les différents réseaux de la figure [Fig. 3.15] sous forme de tableaux relatifs, si nécessaire, à la nature de la recherche d'anneaux [Tab. 3.8].

Les grandeurs $RNA_{max}(t)$ et $RNA_{min}(t)$ renvoient des informations sur l'interconnexion des anneaux les uns par rapport aux autres en fonction de leur taille. Si un noeud est à l'origine de la construction d'un anneau de taille t , $RNA_{max}(t)$ donne la probabilité que cet anneau soit le plus grand anneau ayant ce noeud comme origine ; $RNA_{min}(t)$ donne à l'inverse la probabilité que

cet anneau soit le plus petit anneau ayant ce noeud comme origine.

Par la suite nous désignerons par les termes « profil de connectivité » les résultats d'une recherche d'anneaux. Ce « profil de connectivité » est relatif à une définition d'anneau précise et se compose des 4 grandeurs résultats du calcul de recherche d'anneaux : $NAB(t)$, $PNA(t)$, $RNA_{max}(t)$ et $RNA_{min}(t)$.

Table 3.8 *Profils de connectivité résultats des recherches d'anneaux pour les réseaux représentés sur la figure [Fig. 3.15].*

Cas a)	Critères de King et P.C.C.				Anneaux primitifs et forts.			
	$NAB(t)$	$PNA(t)$	$RNA_{max}(t)$	$RNA_{min}(t)$	$NAB(t)$	$PNA(t)$	$RNA_{max}(t)$	$RNA_{min}(t)$
4	1/16	4/16	0.5	1.0	1/16	4/16	0.5	1.0
6	2/16	5/16	1.0	0.6	2/16	7/16	1.0	3/7

Toute recherche d'anneaux.

Cas b)	$NAB(t)$	$PNA(t)$	$RNA_{max}(t)$	$RNA_{min}(t)$
4	1/16	4/16	1.0	1.0
6	2/16	12/16	1.0	1.0
Cas c)				
4	1/16	4/16	0.75	1.0
6	2/16	12/16	1.0	11/12
Cas d)				
4	1/16	4/16	1.0	1.0
6	2/16	11/16	1.0	1.0
Cas e) → f)				
4	1/16	4/16	0.5	1.0
6	2/16	12/16	1.0	10/12
Cas g) → i)				
4	1/16	4/16	0.75	1.0
6	2/16	11/16	1.0	10/11

Des exemples d'application de notre méthode sur différents polymorphes cristallins et amorphes, du disulfide de germanium, sont présentés en annexe [A. B], et sont comparées aux résultats obtenus avec les méthodes standards.

3.3.4 Effets des défauts de liaisons sur la statistique d'anneaux

L'analyse statistique des anneaux a été développée en grande partie pour étudier la connectivité des matériaux amorphes. Cependant les grandes variétés d'enchaînements structuraux et en particulier les défauts de liaison que l'on peut rencontrer dans ces matériaux rendent ce type d'analyse particulièrement non triviale.

Certains cas de figure doivent donc être passés en revue, pour établir les bases des recherches d'anneaux dans ces composés.

Plusieurs questions vont être posées ici, cependant pour pouvoir évaluer l'importance d'un défaut de liaison dans un réseau, il faut pouvoir en évaluer l'impact sur le plan de la connectivité et sur le plan des propriétés physiques que l'on peut extrapoler à partir de la recherche d'anneaux [Chap. 3.3.5]. De plus il est nécessaire de déterminer l'impact du défaut de liaison dans chacune des différentes méthodes de recherche d'anneaux. En effet il n'est pas évident que le défaut affecte les résultats et leur interprétation pour l'ensemble des définitions d'anneaux proposées dans la partie [Chap. 3.3.2]. Des réponses concernant les matériaux que nous avons étudiés dans cette thèse seront proposées dans les chapitres suivants [Chap. 4, 5] et en annexe du manuscrit [A. B].

3.3.4.1 Anneaux ABAB et anneaux BABA

Les statistiques d'anneaux dans les solides amorphes sont le plus souvent axées sur la recherche d'anneaux constitués d'une succession en alternance d'atomes d'espèces chimiques différentes, appelés anneaux ABAB. Les exemples les plus communs étant ceux de la recherche d'anneaux constitués d'une alternance de Si et de O (dans la silice et ces polymorphes), ou d'une alternance de Ge et de S (dans le GeS_2 et ces polymorphes). Ces solides étant d'une manière générale composés d'un assemblage de tétraèdres (SiO_4 ou GeS_4) on s'intéresse en fait à la disposition des tétraèdres les uns par rapports aux autres.

La technique idéale pour initialiser une recherche d'anneaux dans de tels systèmes est de choisir comme point de départ de la recherche les atomes du solide ayant la plus forte coordination, respectivement Si dans SiO_2 et Ge dans GeS_2 . En effet de cette façon, et dans la majorité des cas de figure, *tous* les différents anneaux de la boîte de simulation peuvent être trouvés. Le *tous* étant bien entendu dépendant de la méthode choisie pour définir un anneau [Chap 3.3.2].

Cependant on peut démontrer qu'en procédant de cette façon, certaines solutions, donc certains anneaux peuvent être ignorés par l'analyse. Ceci est illustré sur la figure [Fig. 3.17] qui représente de façon schématique une portion d'un réseau amorphe pour un système de type AB_2 . Ce

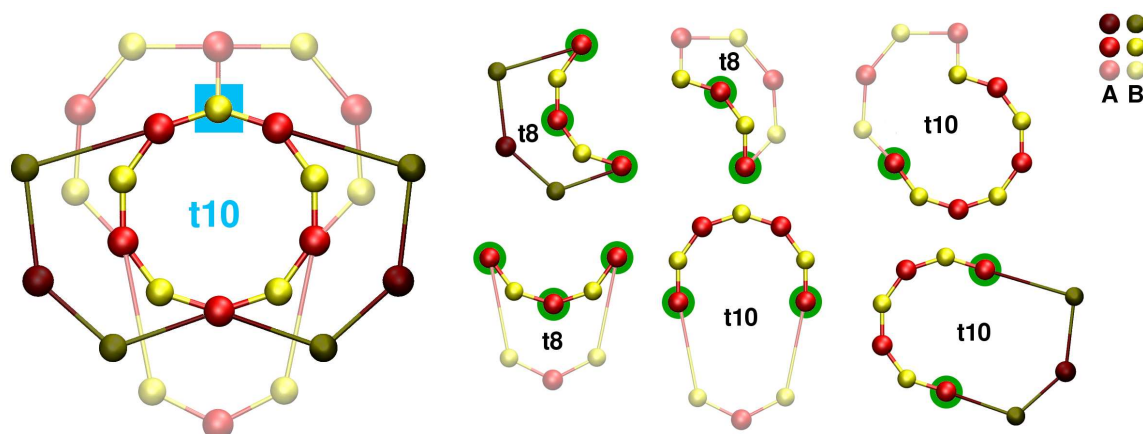


Figure 3.17 *Portion d'un réseau amorphe de type AB_2 , comprenant un défaut de liaison sur un des atomes de l'espèce B entouré d'un rectangle de couleur bleue : en initiant la recherche d'anneaux sur l'espèce chimique A l'anneau central de taille 10 noeuds est ignoré. En revanche parmi certaines des solutions proposées d'autres anneaux de cette taille sont trouvés dans le réseaux. Pour chacune des solutions proposées, le noeud initial de la recherche est entouré d'un cercle de couleur verte.*

morceau de réseau est caractérisé par la présence d'un défaut de liaison, une sur-coordination d'un des atomes de l'espèce chimique B. Dans le cas d'une recherche d'anneaux *plus courts chemins* en initiant la recherche depuis l'espèce chimique A, l'anneau central de taille 10 noeuds est ignoré. Cependant d'autres anneaux de la même taille sont trouvés et répertoriés. Pour trouver l'anneau en question il faut lancer la recherche depuis l'atome de l'espèce B porteur du défaut de coordination. Par analogie avec la terminologie ABAB on peut dire que ce cycle est de type BABA, l'alternance des espèces chimiques est en effet respectée. Il est de fait légitime de s'interroger sur la pertinence de l'analyse sans ce résultat. C'est à dire de savoir si cet anneau de type BABA, est oui ou non, un anneau de type ABAB. Les propriétés de cet anneau répondent à la définition proposée et peuvent donc améliorer la description de la connectivité du réseau. Si ce type de défaut de coordination [Fig. 3.17] est très rare dans la silice vitreuse, il est en revanche très fréquent dans les amorphes de chalcogénures [17]. Ainsi dans le cadre de l'analyse de ces composés la question posée est pleinement justifiée.

3.3.4.2 Liaisons homopolaires dans les amorphes de chalcogénures

Dans les matériaux amorphes d'autres défauts de liaison peuvent avoir un rôle perturbateur non négligeable dans la recherche et l'analyse de la répartition des anneaux les uns par rapport

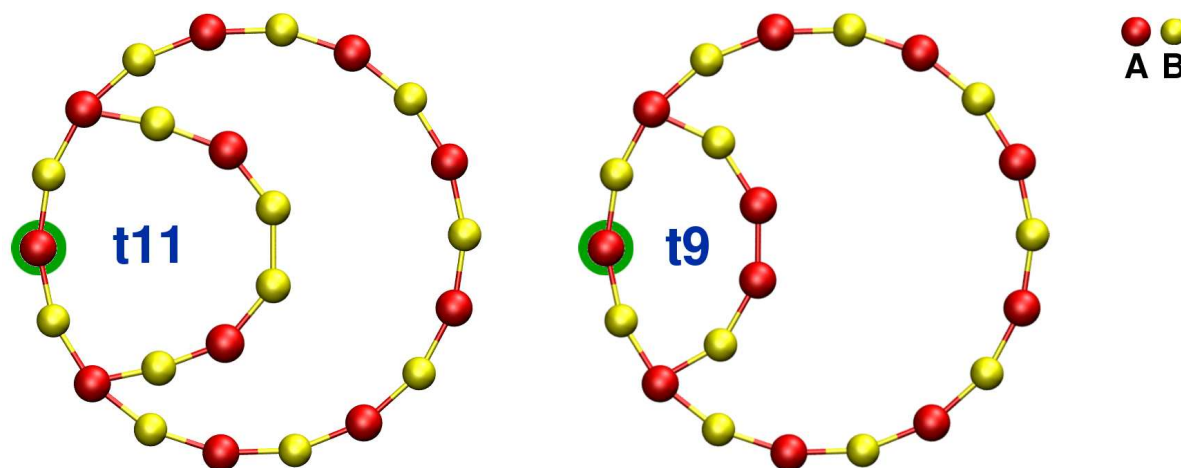


Figure 3.18 *Illustration de la présence de liaisons homopolaires dans des cycles de type ABAB : dans chacun des 2 schémas présentés les « plus courts » chemins renvoyés par une recherche d’anneaux initiée, par exemple, depuis les noeuds identifiables par un cercle de couleur verte contiennent des liaisons homopolaires A-A ou B-B.*

aux autres. C’est en particulier le cas des liaisons homopolaires, c’est à dire entre même espèces chimiques, dans les verres de chalcogénures de type AB_2 .

La figure [Fig. 3.18] illustre les schémas classiques pouvant être rencontrés lors d’une recherche d’anneaux dans un système de type AB_2 contenant des liaisons homopolaires. Les « plus courts » chemins ne sont alors pas des anneaux de type ABAB, par conséquent leur taille se doit d’être donnée en nombre de total de noeuds. Dans le cas des exemples de la figure [Fig. 3.18] les anneaux les plus petits, contenant les liaisons homopolaires A-A et B-B, ont respectivement des tailles de 9 et 11 noeuds. Ces anneaux sont significativement plus petits que le plus court chemin de type ABAB que l’on trouve en initiant la recherche depuis le même noeud. Sur la figure [Fig. 3.18] ce grand anneau circulaire est en effet long de 18 noeuds.

Dans un tel cas de figure il est concevable de s’interroger sur l’impact de ce type de défaut de liaison lors de la description du réseau à l’aide des différentes statistiques d’anneaux.

3.3.5 Aller plus loin dans l’analyse des recherches d’anneaux

La connectivité est une notion particulièrement difficile à appréhender expérimentalement. A l’heure actuelle il est donc impossible de comparer directement les résultats de recherche d’anneaux à des données expérimentales. Nous avons donc décidé d’approfondir la description du réseau et du matériau sur les bases proposées par la recherche d’anneaux. En particulier

pour essayer de relier cette méthode d'analyse à d'autres propriétés physiques du matériau mesurables expérimentalement.

3.3.5.1 Nombre de chemins potentiellement non-trouvés

Une des premières informations que l'on peut extraire d'une recherche d'anneaux, en dehors du nombre d'anneaux trouvés, est le nombre d'anneaux qui n'ont pas été trouvés par l'analyse. En effet les temps de calculs étant fortement dépendant de la profondeur maximale de recherche fixée, il est indispensable de choisir une limite, la plus élevée possible, permettant à la fois d'obtenir le maximum d'informations sur la connectivité du solide étudié et n'imposant pas des temps de calculs irréalistes. Cependant quelque soit la limite fixée il est envisageable que certains anneaux d'une taille supérieure à la profondeur de recherche choisie échappent à l'analyse. Dans les cas du critère de King et du critère des *plus courts chemins* il est possible d'évaluer le nombre d'anneaux manqués par l'analyse. Ainsi on peut considérer que pour un atome **At** un chemin clos existe et n'est pas trouvé :

1. Si cet atome possède au moins 2 plus proches voisins.
2. Si aucun chemin n'est trouvé :
 - a. Au départ d'un des voisins pour revenir sur l'atome **At** (critère de King).
 - b. Entre l'un des couples de voisins (critère des *plus courts chemins*).
3. Si ces 2 voisins ont également au moins 2 plus proches voisins (pour éviter les atomes non-pontants).

Ainsi durant l'analyse si ces trois conditions sont remplies (1, 2-a, 3 pour le critère de King, et 1, 2-b, 3 pour celui des *plus courts chemins*) on peut affirmer que l'analyse a *potentiellement* manquée un anneau entre les voisins de l'atome **At** d'une taille supérieure à la limite fixée. Plus le nombre d'anneaux *potentiellement* manqués par l'analyse sera faible, meilleure sera la description donnée de la connectivité du matériau étudié. Le terme *potentiellement* a été choisi ici, car cette façon de procéder ne permet d'éviter que les atomes non-pontants premiers voisins. Dans la suite de notre travail nous utiliserons l'acronyme PNT pour désigner le nombre d'anneaux **P**otentiell**e**ment **N**on-**T**rouvés durant l'analyse.

3.3.5.2 Grandeurs standards

Dans un second temps nous nous sommes intéressés à l'évaluation de grandeurs standards pour un système atomique, qu'il soit amorphe ou cristallin. Dans chaque cas les valeurs des caractéristiques physiques calculées ont été référencées en fonction de la taille des anneaux.

Ainsi nous avons pu évaluer les différentes propriétés illustrées sur la figure [Fig. 3.19], à savoir :

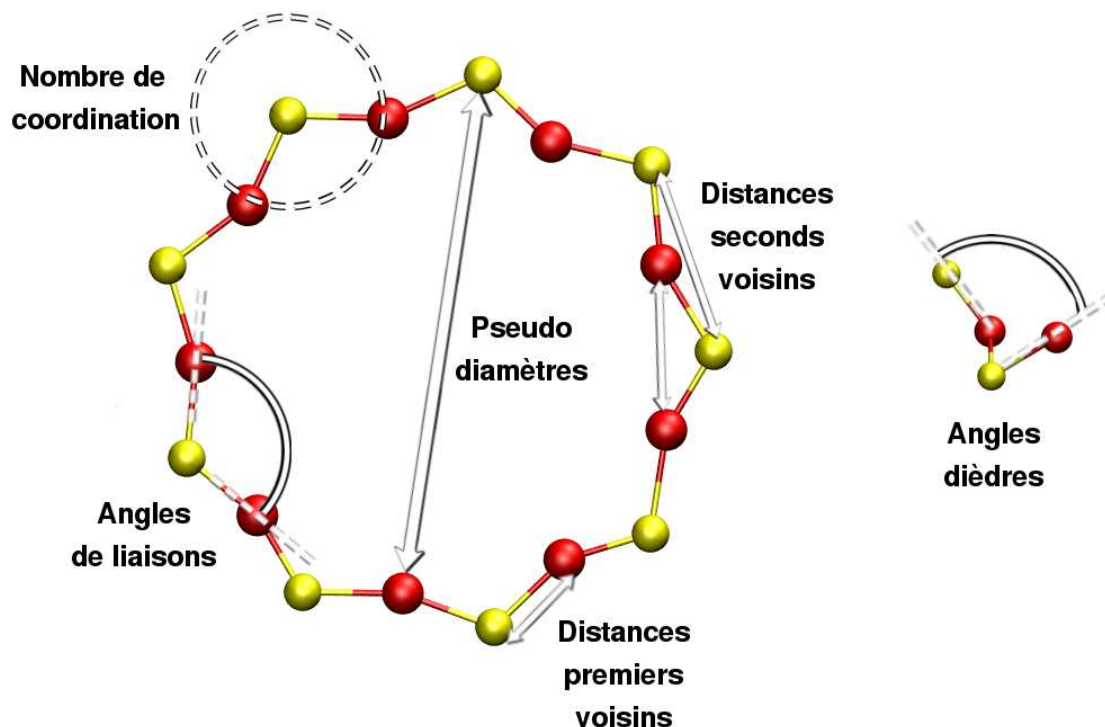


Figure 3.19 *Évaluation de propriétés standards pour un anneau.*

- Le nombre de coordination moyen pour une particule dans un anneau de taille t .
- Les distances inter-atomiques moyennes entre particules dans un anneau de taille t :
 - Distances entre atomes premiers voisins dans un anneau de taille t .
 - Distances entre atomes seconds voisins dans un anneau de taille t .
- Les mesures angulaires moyennes :
 - Angles de liaison dans un anneau de taille t .
 - Angles dièdres dans un anneau de taille t .
- Le pseudo-diamètre d'un anneau de taille t : On assimile fréquemment les anneaux à des entités structurales ayant une géométrie circulaire. Il suffit pour cela d'imaginer l'anneau comme un polygone inscrit dans un cercle. Nous avons donc calculé la distance moyenne séparant 2 particules en vis-à-vis sur l'anneau, distance que nous avons appelé pseudo-diamètre de l'anneau. Il est également possible de définir le pseudo-rayon d'un anneau de taille t comme égal à la moitié du pseudo-diamètre.

Le pseudo-rayon d'un anneau de taille t peut en particulier être comparé à 2 valeurs obtenues par le calcul. D'une part au rayon du cercle inscrit dans un polygone régulier de t sommets, R_i , appelé apothème du polygone. Et d'autre part au rayon du cercle circonscrit autour d'un polygone de t sommets, R_c . L'arête de ce polygone régulier est la longueur moyenne de la liaison entre premiers voisins d'un anneau de taille t [Fig. 3.20].

On peut évaluer ces grandeurs en utilisant les relations :

$$\theta = \frac{2\pi}{t} \quad R_c = \frac{d_{AB}}{2 \sin \theta} \quad R_i = \frac{d_{AB}}{2 \tan \theta} \quad (3.31)$$

où t est le nombre de sommets du polygone, θ est l'angle formé par les droites issues du centre du cercle circonscrit au polygone et passant par 2 sommets premiers voisins, d_{AB} la distance moyenne entre atomes premiers voisins.

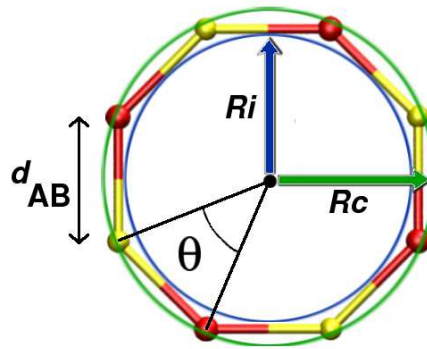


Figure 3.20 Illustration des cercles inscrit et circonscrit pour un polygone idéal de 8 sommets.

3.3.5.3 Relations entre les anneaux et les zones de vide dans la structure

La poursuite de ce raisonnement autour de la structure géométrique des anneaux conduit inévitablement à s'intéresser à leur caractéristiques tridimensionnelles. De fait il est aisé d'associer l'idée d'une occupation, ou d'une inoccupation de l'espace particulière à celle de la présence d'anneaux. Nous avons donc essayé d'obtenir plus d'informations sur les corrélations possibles entre les positions des anneaux de taille t et les positions des zones de vide dans le matériau.

Pour cela on peut dans un premier temps calculer la position des barycentres de chaque anneau de taille t :

$$Baryc(P) = \frac{\sum_{i=1}^t m(i) P(i)}{\sum_{i=1}^t m(i)} \quad P = x, y, z \quad (3.32)$$

où $m(i)$ représente la masse de la particule i .

Il est alors possible d'utiliser les positions de ces objets *fictifs* pour résoudre les équations appliquées habituellement aux particules du système. En particulier pour étudier la distribution des barycentres (et donc des anneaux) il est possible d'évaluer les fonctions de corrélation de paires $g_t(r)$ relatives à la répartition des anneaux de taille t les uns par rapports aux autres.

Dans un second temps il est nécessaire de définir une méthode permettant de préciser la position des zones de vide dans le matériau. La première étape étant de définir une limite entre les zones occupées par des particules et les zones de vide. Pour cela on peut discrétiser tout l'espace du système étudié et attribuer à chaque point une valeur correspondant à la distance minimale séparant la position de ce point d'une particule dans le réseau. Enfin il faut choisir une valeur limite, c'est à dire une distance maximale au dessus de laquelle on peut considérer que le point est suffisamment éloigné de la particule la plus proche pour être dans une zone de vide. Durant notre travail nous avons défini cette distance maximale en utilisant la relation :

$$d_{vide}(max) = R_{moy} + \frac{R_{cov}(min)}{2.0} \quad \text{et} \quad R_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^{NEC} R_{cov}(i)}{NEC} \quad (3.33)$$

où $R_{cov}(i)$ est le rayon covalent de l'espèce chimique i , $R_{cov}(min)$ est le plus petit des rayons covalents des différentes espèces chimiques et NEC représente le nombre d'espèces chimiques dans le matériau. Cette relation est purement arbitraire et repose en grande partie sur l'analyse des composés étudiés durant cette thèse.

En procédant de cette façon il est donc possible d'isoler les différentes zones de vide dans le matériau. De plus la discrétisation de l'espace permet également de catégoriser ces zones de vide en fonction de leur taille. Il est en effet possible d'assimiler ces zones à des sphères de rayon plus ou moins important et correspondant à la distance séparant le centre de cette sphère de la particule la plus proche. Suivant ce raisonnement il devient possible, comme pour les barycentres des anneaux, de calculer les fonctions de corrélation de paires $g_v(r)$ relatives à la répartition des zones de vide de taille v les unes par rapports aux autres.

Les résultats relatifs à la position moyenne des anneaux obtenus en calculant leurs barycentres, et ceux relatifs à la répartition des zones de vide dans la structure peuvent alors être analysés et comparés.

3.3.5.4 Facteurs de structure et relations avec les anneaux

Le travail sur les corrélations possibles entre positions des anneaux et positions des vides est une première étape dans l'analyse de la relation entre les propriétés structurales du matériau et la recherche d'anneaux. Une seconde étape découle directement de cette première analyse, et consiste à évaluer pour un anneau de taille t différents facteurs de structure neutroniques [Chap. 3.1.2, 3.1.3] dont on peut envisager l'apport dans l'analyse structurale du système étudié. Dans le calcul du facteur de structure [Chap. 3.1.2] on simule l'effet d'un rayonnement sur la matière et en particulier sur les centres de diffraction présents dans le matériau et qui sont les particules. Il est possible d'évaluer plusieurs facteurs de structure neutroniques en modifiant la nature des centres de diffraction utilisés dans le calcul.

Dans le cadre de la recherche d'anneaux plusieurs cas de figure sont envisageables :

- Utilisation des barycentres des anneaux de taille t comme centres de diffraction :
C'est la suite logique de l'utilisation des positions des barycentres des anneaux pour en calculer les fonctions de distribution radiales. L'idée principale étant d'étudier l'impact des corrélations entre anneaux de taille t .
- Utilisation de toutes les particules membres d'un ou de plusieurs anneaux de taille t comme centres de diffraction :
C'est un calcul simple du facteur de structure neutronique en excluant les particules non impliquées dans un ou des anneaux de taille t .
- Calcul indépendant du facteur de structure pour chaque anneau de taille t :
L'idée est de déterminer à terme le facteur de structure moyen d'un anneau de taille t isolé.

Bibliographie

- [1] T. E. Faber and J. M. Ziman. *Phil. Mag.*, **11**(109) :153–173 (1965). (Pages 63 et 65.)
- [2] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth. *Phys. Rev.*, **156**(3) :685–692 (1967). (Pages 63 et 65.)
- [3] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth. *Phys. Rev.*, **159**(3) :500–510 (1967). (Pages 63 et 65.)
- [4] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth. *Phys. Rev.*, **166**(3) :934 (1968). (Pages 63 et 65.)
- [5] A. B. Bhatia and D. E. Thornton. *Phys. Rev. B*, **2**(8) :3004–3012 (1970). (Pages 13, 63 et 65.)
- [6] S. V. King. *Nature*, **213** :1112 (1967). (Page 69.)
- [7] L. Guttman. *J. Non-Cryst. Solids.*, **116** :145–147 (1990). (Page 70.)
- [8] D. S. Franzblau. *Phys. Rev. B*, **44**(10) :4925–4930 (1991). (Page 70.)
- [9] K. Goetzke and H. J. Klein. *J. Non-Cryst. Solids.*, **127** :215–220 (1991). (Pages 73 et 74.)
- [10] X. Yuan and A. N. Cormack. *Comp. Mat. Sci.*, **24** :343–360 (2002). (Pages 73 et 74.)
- [11] F. Wooten. *Acta Cryst. A*, **58**(4) :346–351 (2002). (Page 73.)
- [12] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta. *Phys. Rev. B*, **47**(6) :3053–3062 (1993). (Pages 75 et 76.)
- [13] R. M. Van Ginhoven, H. Jónsson, and L. R. Corrales. *Phys. Rev. B*, **71**(2) :024208 (2005). (Pages 75 et 76.)
- [14] M. Cobb, D. A. Drabold, and R. L. Cappelletti. *Phys. Rev. B*, **54**(17) :12162–12171 (1996). (Pages 42, 75 et 76.)
- [15] X. Zhang and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **62**(23) :15695–15701 (2000). (Pages 75 et 76.)
- [16] D. N. Tafen and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **71**(5) :054206 (2005). (Pages 75 et 76.)
- [17] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **69**(6) :064201 (2004). (Pages 19, 87, 126 et 190.)

GeS₂ DE L'ÉTAT LIQUIDE À L'ÉTAT VITREUX

Résumé

Ce chapitre est dédié à l'étude du disulfide de germanium amorphe. Depuis la phase liquide du GeS₂ dont les caractéristiques sont présentées dans la première partie, en passant par l'étude de la trempe, passage clef de l'état liquide à l'état vitreux, présentée dans la seconde partie, pour terminer par l'étude de l'effet de la vitesse de trempe γ sur les propriétés physiques de la phase vitreuse du GeS₂ dans la troisième et dernière partie. Dans la phase liquide et dans les phases vitreuses une attention toute particulière est portée sur l'analyse de la connectivité du matériau à l'aide des statistiques d'anneaux.

4.1 Le GeS₂ liquide

Dans nos calculs de dynamique moléculaire nous avons toujours préparé nos échantillons vitreux en simulant la méthode utilisée par les verriers : un cristal est porté à une température supérieure à celle de son point de fusion pour obtenir un liquide qui va être refroidi jusqu'à température ambiante. Cette méthode qui permet de simuler le processus de trempe est appelée « Cook and Quench » [A. C], elle est fréquemment utilisée pour générer des matrices vitreuses en simulation.

Dans le déroulement de nos simulation la première étape à donc toujours été la génération d'un échantillon liquide. Il n'est donc pas surprenant que la première étape de nos analyses ait porté sur les propriétés de cette phase liquide dont vont découler nos échantillons vitreux.

4.1.1 Méthodologie

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code FIREBALL96. D'un point de vue théorique et concernant la dynamique moléculaire, l'ensemble microcanonique (NVE) a été utilisé, les équations de Newton ont été intégrées en utilisant un pas de temps Δt de 2.5 fs et seul le point Γ a été utilisé pour traiter la zone de Brillouin.

Suivant la méthode décrite dans l'annexe [A. C] nous avons utilisé comme point de départ de nos simulations un cristal d' α -GeS₂ de 258 particules, placé dans une boîte cubique à la densité expérimental du verre ($\rho = 2.73 \text{ g/cm}^3$ [1]). Le cristal a été fondu durant 60 ps à 2000 K, puis relaxé durant 50 ps à cette même température. Les propriétés de la phase liquide ont été étudiées sur cette période finale de relaxation de 50 ps, les sauvegardes se faisant à raison d'une tous les 20 pas de dynamique les résultats ont donc été moyennés sur 1000 configurations.

4.1.2 Propriétés structurales

4.1.2.1 $g(r)$ et environnement structural

Dans le liquide GeS₂ les unités de base de construction sont, comme dans les verres GeS₂, les tétraèdres GeS₄ interconnectés et formant un réseau aléatoire. Le désordre structural important est mis en évidence par l'absence d'ordre à longue portée et par la très large distribution des longueurs et des angles de liaisons. La figure [Fig. 4.1] représente les fonctions de distribution radiales partielles [Eq. 3.2] et totale [Eq. 3.10] du liquide GeS₂ à 2000 K et la comparaison avec celles du verre GeS₂ obtenu en simulation lors de nos travaux précédents [2], ainsi qu'avec la fonction de distribution radiale totale obtenue expérimentalement [3]. Dans le liquide il est impossible de distinguer les deux pics dus aux interactions Ge-Ge des tétraèdres à arête et à sommet commun qui ressortent parfaitement dans le GeS₂ vitreux. Dans chaque cas la distribution des longueurs de liaison, reflétée par la largeur des pics, est beaucoup plus importante que dans le verre GeS₂. Enfin on remarque un bon accord entre le résultat de notre simulation et les données expérimentales ce qui met en avant la qualité du modèle utilisé pour décrire le GeS₂ liquide.

La dynamique moléculaire donne accès aux positions exactes des atomes, par conséquent il est possible d'obtenir des informations sur la connectivité du réseau, notion très difficile à appréhender expérimentalement. Ainsi il est possible d'obtenir une image de la structure en analysant les premières sphères de coordination caractérisant les différentes espèces chimiques.

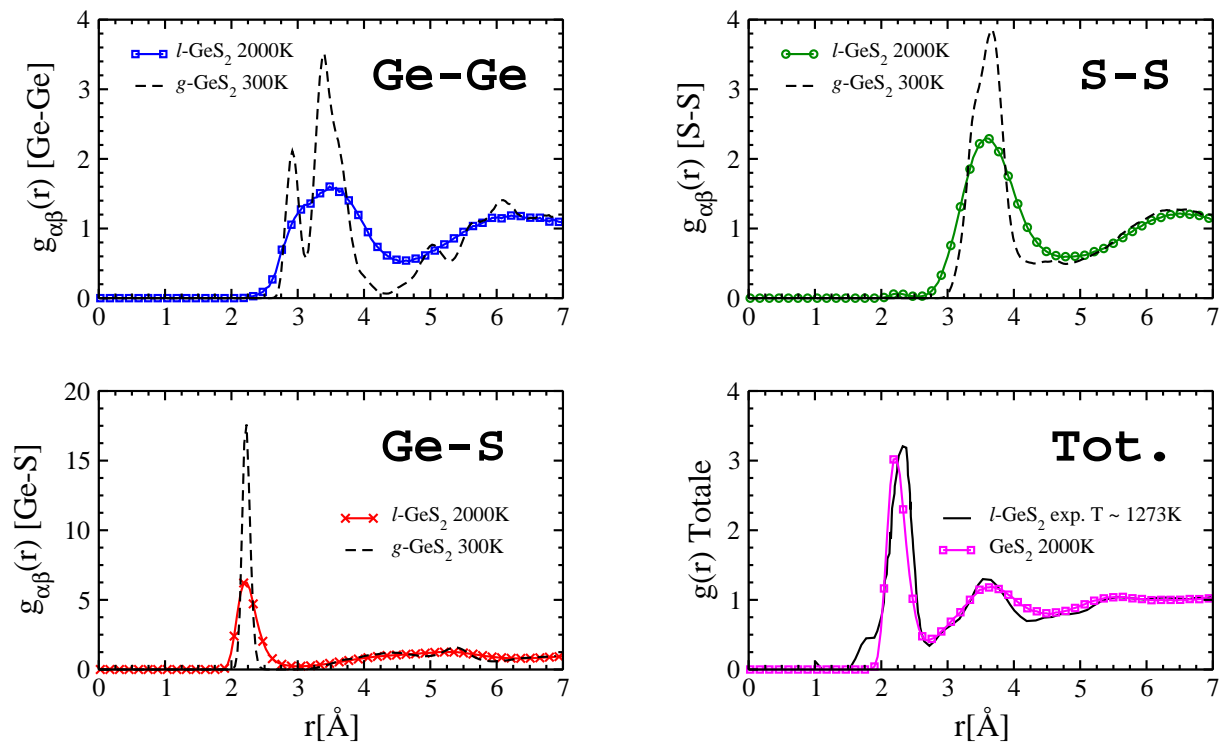


Figure 4.1 Fonctions de distribution radiales partielles du liquide GeS_2 à 2000 K, comparaison avec celles du verre GeS_2 à 300 K obtenu par simulation [2] et avec les données expérimentales [3].

Cependant en raison de l'agitation thermique du liquide le nombre de structures locales différentes caractérisant l'environnement d'une espèce chimique est très élevé.

De manière à obtenir une image correcte de la structure locale du liquide nous avons reporté dans les tableaux [Tab. 4.1] et [Tab. 4.2] la proportion de chaque atome dans ces environnements structuraux, ainsi que le temps de présence et la durée de vie de chaque type d'environnement dans la boîte de simulation au cours de la relaxation à 2000 K. Il devient possible d'extraire de l'information structurale les artefacts provoqués par l'état liquide et d'obtenir un aperçu des premières sphères de coordination caractéristiques (même en faible quantité) de l'état liquide.

Bien évidemment les temps indiqués ci-après sont fonction de la durée de la dynamique mais également de l'intervalle de temps séparant chaque configuration sauvegardée durant le calcul. Chaque sauvegarde étant espacée dans le temps de $20 \times 2.5 = 100$ fs, il devient possible de calculer une barre d'erreur générale relative à ces résultats $\frac{100}{50000} \times 100 = 0.2\%$.

Table 4.1 *Environnements structuraux locaux de l'atome de Ge dans le GeS₂ liquide à 2000 K à l'équilibre. () = Première sphère de coordination.*

Environnement	Proportion	Présence effective*	Durée de vie*
Ge(S₄)	71.39 %	100.0 %	100.0 %
Ge(S₃)	13.79 %	100.0 %	100.0 %
Ge(GeS₄)	7.34 %	98.2 %	5.46 %
Ge(S₅)	2.68 %	91.2 %	1.23 %
Ge(GeS₃)	2.04 %	76.8 %	0.56 %
Ge(S₂)	1.38 %	76.3 %	0.45 %
Ge(S)	0.44 %	32.2 %	0.17 %
Ge(GeS₂)	0.34 %	24.6 %	0.19 %
Ge(GeS₅)	0.22 %	17.0 %	0.13 %
Ge(Ge₂S₄)	0.15 %	11.7 %	0.12 %
Ge(Ge₂S₃)	0.07 %	5.6 %	0.13 %
Ge(GeS)	0.04 %	3.6 %	0.11 %
Ge isolé	0.04 %	3.0 %	0.10 %
Ge(Ge₂S₂)	0.02 %	1.9 %	0.14 %
Ge(S₆)	0.02 %	1.5 %	0.11 %

* en %age du temps total de dynamique simulé.

Logiquement on trouve dans les proportions les plus importantes les environnements standards des atomes de S, Ge-S-Ge 60.56 % [Tab. 4.2], et de Ge, **Ge(S₄)** 71.39 % [Tab. 4.1]. On remarque également en proportions non négligeables les défauts de coordination fréquemment rencontrés dans la structure vitreuse, en particulier des atomes de Ge sous-coordinés **Ge(S₃)** [Tab. 4.1] et des atomes de S non-pontants S-Ge, et sur-coordinés **S(Ge₃)** [Tab. 4.2].

Certains environnements locaux apparaissent dans de plus faibles proportions (quelques %) **Ge(S₅)**, **Ge(S₂)**, **Ge(GeS₃)** [Tab. 4.1], **S(GeS)**, **S(Ge₂S)** [Tab. 4.2]. Leur présence est confirmée tout au long de la dynamique dans le liquide mais leur durée de vie est très brève. Ce type de comportement suggère un mécanisme de création-destruction des liaisons chimiques très rapide et caractérisé par de nombreux états de transition ce qui est typique de l'état liquide. De nombreux autres défauts de liaison apparaissent dans de très faibles proportions (< 1%), certains particulièrement étonnants comme des penta-coordinations pour l'atome de S, **S(Ge₃S₂)** [Tab. 4.2], ou des hexa-coordinations pour l'atome de Ge, **Ge(Ge₂S₄)** et **Ge(S₆)** [Tab. 4.1]. Ces configurations exotiques ont un temps de présence dans l'échantillon plus que faible durant la dynamique et une durée de vie extrêmement brève le cas échéant ce qui démontre leur grande instabilité. Ce type de structure correspond à un artefact de la méthode d'analyse choisie. En effet les configurations étudiées correspondent à un ensemble d'états liquides potentiellement très différents. Or le rayon de coupure utilisé pour déterminer l'appartenance à la première sphère de

Table 4.2 *Environnements structuraux locaux de l'atome de S dans le GeS₂ liquide à 2000 K à l'équilibre. () = Première sphère de coordination.*

Environnement	Proportion	Présence effective*	Durée de vie*
S(Ge ₂)	60.56 %	100.0 %	100.0 %
S(Ge)	20.46 %	100.0 %	100.0 %
S(Ge ₃)	13.21 %	100.0 %	100.0 %
S(GeS)	2.20 %	97.4 %	5.13 %
S(Ge ₂ S)	2.18 %	97.0 %	3.46 %
S(Ge ₄)	0.42 %	52.3 %	0.38 %
S(Ge ₃ S)	0.35 %	42.1 %	0.19 %
S(GeS ₂)	0.27 %	38.9 %	0.26 %
S isolé	0.09 %	14.7 %	0.22 %
S(S)	0.09 %	14.1 %	0.24 %
S(Ge ₂ S ₂)	0.07 %	11.6 %	0.12 %
S(S ₂)	0.05 %	9.0 %	0.22 %
S(GeS ₃)	0.02 %	3.4 %	0.14 %
S(Ge ₄ S)	0.01 %	2.2 %	0.10 %
S(S ₃)	0.01 %	1.2 %	0.10 %
S(Ge ₃ S ₂)	0.01 %	1.2 %	0.12 %

* %age du temps total de dynamique simulé.

coordination a été choisi d'après l'analyse des fonctions de distribution radiales « moyennes » [Fig. 4.1] (partielles et totale). Et il n'est pas exclu que pour l'une des configurations sauvegardées le rayon de coupure soit en réalité sensiblement différent de cette valeur moyenne.

La présence de nombreux défauts de liaison et d'états de transition dans la phase liquide du GeS₂ est également mise en avant par la grande variété de distribution des angles de liaisons [Fig. 4.2]. Les pics de répartition caractéristiques des angles Ge-S-Ge des tétraèdres à arête et sommet commun de la phase amorphe du GeS₂ [Fig. 4.2-A], disparaissent dans le bruit de fond des mesures d'angles de la phase liquide. D'un point de vue général les valeurs moyennes des angles de liaisons sont beaucoup plus dispersées dans la phase liquide que dans la phase amorphe [Fig. 4.2-A]. Cette nouvelle illustration du comportement de la phase liquide se retrouvent également dans la distribution des angles de liaisons mesurée sur les nombreux défauts de coordination comme les liaisons homopolaires [Fig. 4.2-B]. On remarque en effet que les angles de ces liaisons se répartissent sur une gamme particulièrement étendue de valeurs, illustrant par la même la grande variété de déformations structurales qu'il est possible de rencontrer dans le liquide GeS₂.

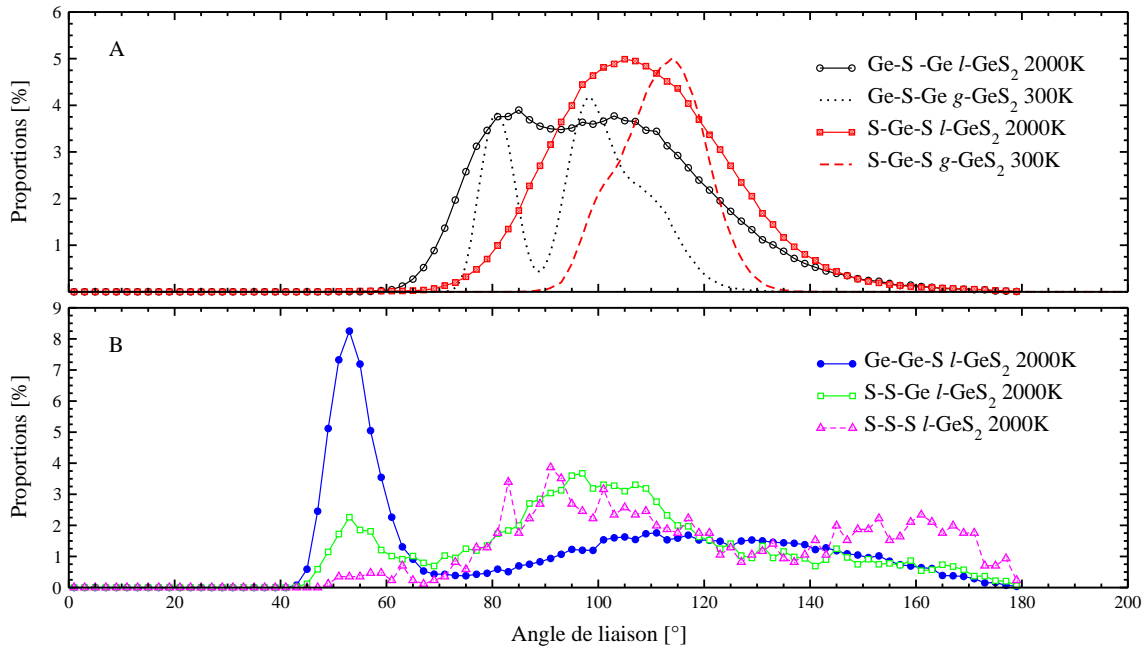


Figure 4.2 Distribution des angles de liaisons dans le liquide GeS_2 à 2000 K. Pour les angles Ge-S-Ge et S-Ge-S une comparaison est proposée avec les valeurs mesurées dans un échantillon vitreux GeS_2 à 300 K [2].

4.1.2.2 Facteur de structure neutronique

Le facteur de structure neutronique total de la phase liquide est représenté sur la figure [Fig. 4.3], accompagné du facteur de structure obtenu expérimentalement par diffraction des neutrons [3]. L'accord entre le spectre de diffraction des neutrons et le spectre simulé est bon, excepté pour la zone du spectre contenant le **Premier Pic de Diffraction** « PPD ». Celui-ci apparaît à la même position que dans le spectre expérimental mais il est également nettement sous-estimé dans notre simulation. Toutefois l'existence d'un PPD dans la phase liquide à la même position que celui des phases vitreuses est une observation intéressante car aucun arrangement sous la forme de quasi-plans de Bragg n'est concevable à cette température dans la phase liquide. Ceci est en nette contradiction avec l'hypothèse émise par Gaskell [4] [Chap. 1.1.2.3] où le PPD dans les verres est attribuable à des quasi-plans de Bragg au sein de la structure amorphe.

De plus en évaluant le $S(q)$ pour un seul pas de dynamique moléculaire, et en comparant les résultats obtenus à différents instants [Fig. 4.4]¹ il apparaît que le PPD fluctue considérablement

¹Pages [P. 104, 116 et 124] figurent des représentations [Fig. 4.4, 4.9 et 4.14], qui illustrent les variations du facteur de structure « instantané ». Pour faciliter les comparaisons l'échelle de couleur utilisée reste la même dans chacune d'entre elles.

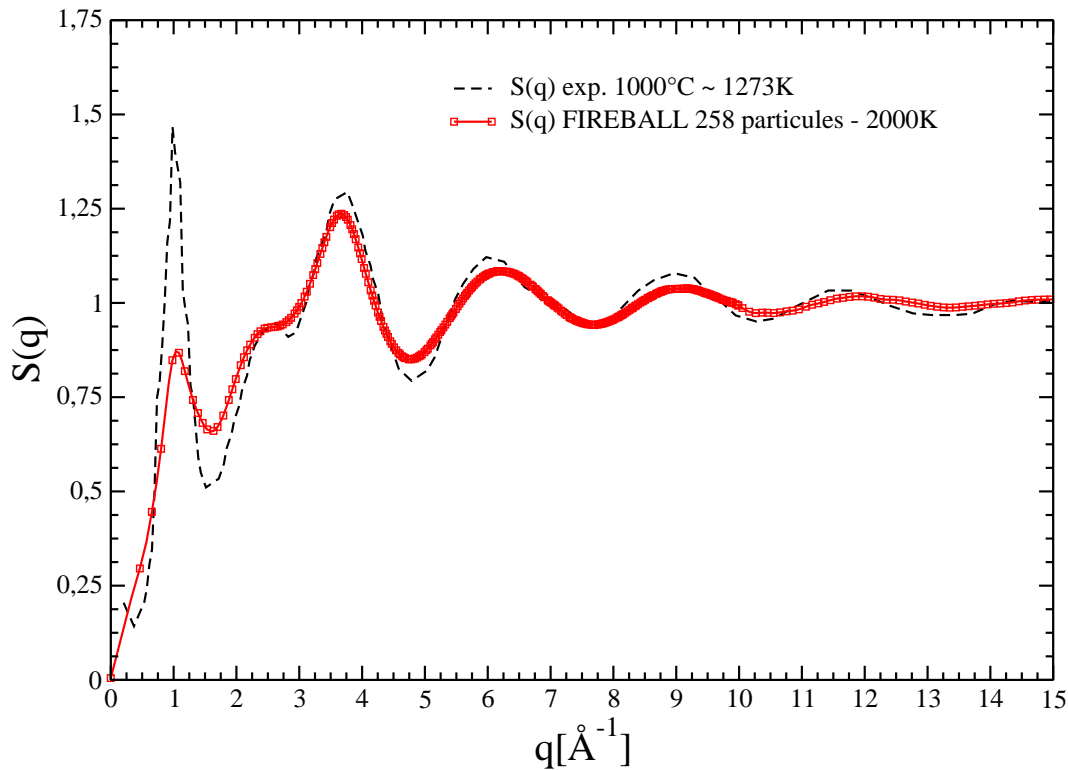


Figure 4.3 Facteur de structure neutronique total du liquide GeS₂ à 2000 K, comparaison avec le facteur de structure expérimental [3].

en intensité et en position. Selon l'instant choisi pour étudier la configuration du liquide, le PPD peut apparaître à des vecteurs d'onde allant de 0.75 \AA^{-1} à 1.35 \AA^{-1} , son intensité fluctue également au cours du temps entre 1.15 et 0.75. Ces variations de l'ordre à moyenne portée dans la phase liquide suscitent d'ores et déjà de nombreuses questions sur l'obtention d'échantillons vitreux dans les méthodes de simulation. En particulier concernant le choix de la configuration liquide qui doit être utilisée comme point de départ du processus de trempe.

4.1.2.3 Charges atomiques

Les charges des atomes ne peuvent être déterminées expérimentalement, cependant plusieurs outils intéressants, tels que les analyses de population de Löwdin [5] ou de Mulliken [6], permettent d'établir des comparaisons entre différentes configurations dans la même description. Avant de présenter les résultats relatifs aux calculs des charges atomiques il est toutefois important de faire remarquer que la fonctionnelle non auto-cohérente de Harris utilisée durant nos simulations est connue pour surestimer les transferts de charges entre les atomes.

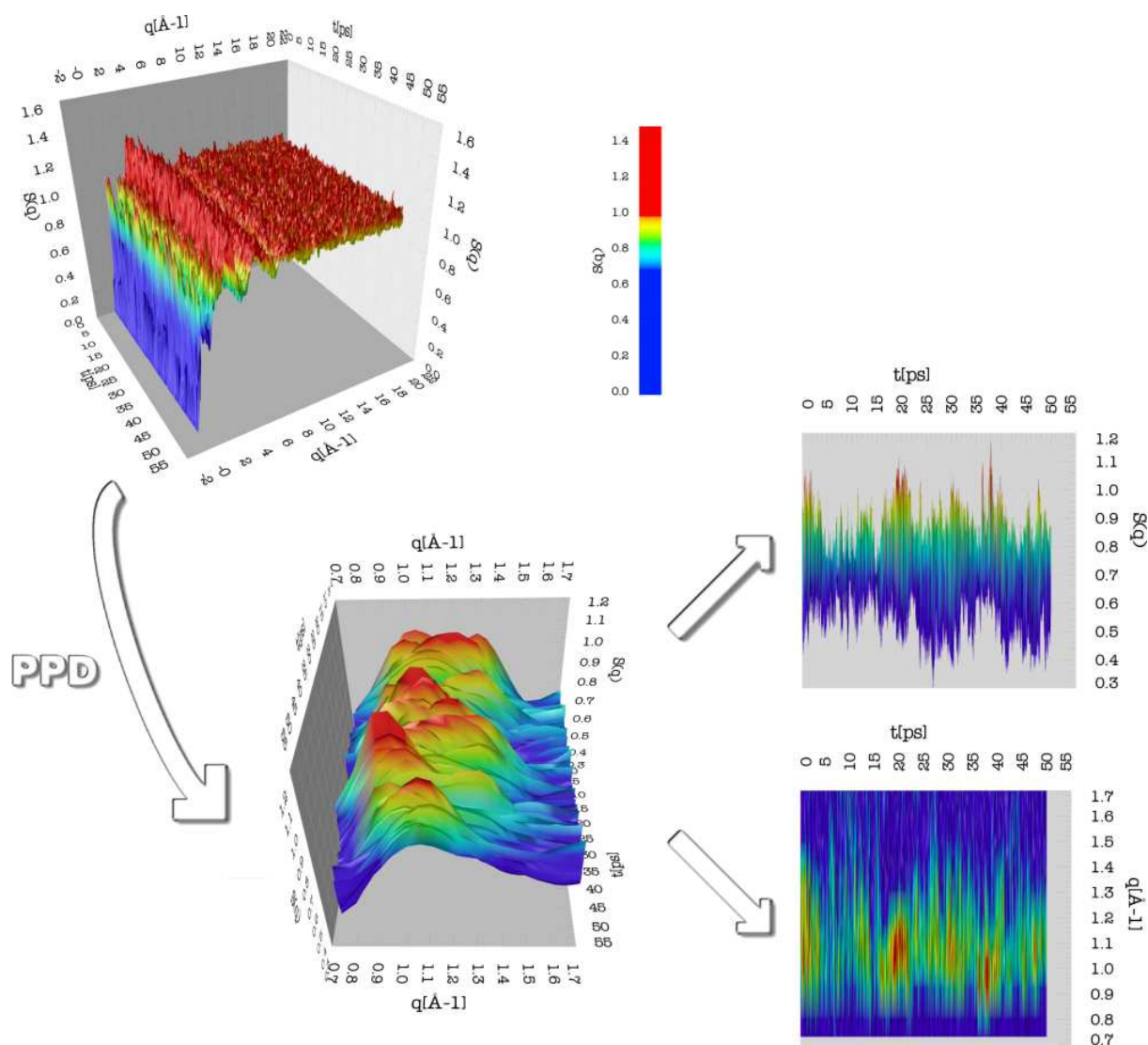


Figure 4.4 *Facteur de structure neutronique total « instantané » du liquide GeS_2 à 2000 K durant la relaxation. Les agrandissements correspondent à des détails de la zone contenant le Premier Pic de Diffraction « PPD ».*

Dans notre travail nous avons choisi la description de Löwdin afin d'étudier les différentes charges atomiques présentes dans la phase liquide du GeS₂. La charge d'un atome est alors calculée par la différence entre la quantité d'électrons de l'atome neutre et le nombre « réel » d'électrons calculé pour l'atome dans le liquide :

$$q_{\text{Löwdin}}(i) = Z(i) - ne_{\text{calculé}}^-(i) \quad (4.1)$$

Table 4.3 *Charges de Löwdin en fonction de l'environnement structural local dans le GeS₂ liquide à 2000 K.*

Environnement	q	Proportion
Ge(S₄)	$+0.96 \pm 0.04$	71.39%
Ge(S₃)	$+1.02 \pm 0.06$	13.79%
Ge(GeS₄)	$+0.83 \pm 0.01$	7.34%
Ge(S₅)	$+0.99 \pm 0.01$	2.68%
Ge(GeS₃)	$+0.83 \pm 0.01$	2.04%
Ge(S₂)	$+1.27 \pm 0.06$	1.38%
S(Ge₂)	-0.43 ± 0.15	60.56%
S(Ge)	-0.92 ± 0.21	20.46%
S(Ge₃)	-0.03 ± 0.11	13.21%
S(GeS)	-0.10 ± 0.18	2.20%
S(Ge₂S)	$+0.32 \pm 0.20$	2.18%

Les charges obtenues par le calcul étant caractéristiques, pour chaque atome, de son environnement immédiat, nous obtenons autant de type de charge pour chaque atome que d'environnements structuraux. Le tableau [Tab. 4.3] représente les charges des atomes dans leurs environnements structuraux locaux et leurs proportions respectives dans le GeS₂ liquide à l'équilibre. On remarque en particulier que la polarité générale de la liaisons Ge-S est bien respectée avec le transfert de charge caractéristique d'une configuration Ge(S₄)_{1/2} avec une charge de $+0.96 \pm 0.04$ pour les atomes de Ge et une charge de -0.43 ± 0.15 pour les atomes de S.

4.1.3 Statistiques d'anneaux

4.1.3.1 Méthodologie

Dans la phase liquide du GeS₂ nous avons choisi d'évaluer et de comparer les connectivités des particules évaluées selon les critères de King [Chap. 3.3.2.1], des *plus courts chemins* [Chap. 3.3.2.2] et des anneaux primitifs [Chap. 3.3.2.3]. La totalité des 1000 configurations sauvegardées durant la relaxation à 2000 K a été analysée. Les résultats présentés ci-après permettent ainsi de donner une image de la connectivité moyenne de la phase liquide du GeS₂. Le but de ce travail est d'une part d'obtenir la meilleur image possible de la connectivité du liquide GeS₂, et d'autre part de proposer des réponses à certaines questions posés dans le chapitre [Chap. 3.3]. En particulier il est intéressant d'étudier jusqu'à quel point les liaisons homopolaires [Chap. 3.3.4.2] et les divers défauts de coordination [Chap. 3.3.4.1], en proportions significatives dans cette phase liquide [Tab. 4.1 et 4.2], peuvent influencer la construction des anneaux et donc l'évaluation de la connectivité.

Pour se faire nous avons choisi de comparer les résultats de recherches d'anneaux effectuées en jouant sur la nature des atomes utilisés pour initier la recherche d'anneaux, ainsi que sur les conditions d'enchaînement des particules dans les anneaux.

A- Tous les atomes sont utilisés comme origine des recherches d'anneaux :

- 1 Les liaisons homopolaires sont prises en compte dans l'enchaînement des atomes pouvant constituer les anneaux.
- 2 Les liaisons homopolaires sont ignorées, et l'on considère qu'elles ne peuvent intervenir dans la construction des anneaux.

B- Seuls les atomes de Ge sont utilisés comme origine des recherches d'anneaux :

- 1 Les liaisons homopolaires sont prises en compte dans l'enchaînement des atomes pouvant constituer les anneaux.
- 2 Les liaisons homopolaires sont ignorées, et l'on considère qu'elles ne peuvent intervenir dans la construction des anneaux.

Par la suite nous désignerons par les termes « profil de connectivité » les résultats d'une recherche d'anneaux. Ce *profil* est relatif à une définition d'anneau précise et se compose des 4 grandeurs résultats du calcul de recherche d'anneaux introduites dans le chapitre [Chap. 3.3.3] : $NAB(t)$, $PNA(t)$, $RNA_{max}(t)$ et $RNA_{min}(t)$. En considérant les différentes techniques de recherche ainsi que les différents exemples d'anneaux proposés dans le chapitre [Chap. 3.3] nous avons choisi les profils « **A-1** » comme profils de référence durant notre analyse. En effet

la méthode d'analyse « **A-1** » est celle susceptible de renvoyer le plus grand nombre d'anneaux durant la recherche. Enfin de manière à faciliter les comparaisons entre les résultats obtenus en prenant en compte les liaisons homopolaires et ceux obtenus en les ignorant nous exprimerons la taille des anneaux en nombre total de noeuds. Les recherches d'anneaux ont ainsi été effectuées avec une **Profondeur Maximale de Recherche** « **PMR** » de 30 noeuds, c'est à dire avec une taille maximum de 30 atomes pour un anneau. Les calculs ont été effectués en utilisant le code SDPS [A. A] développé durant cette thèse et parallélisé en MPI.

4.1.3.2 Profils de connectivité de référence du liquide GeS₂

Les grandeurs $NAB(t)$ et $PNA(t)$ issues des profils de connectivité de référence, **A-1**, relatifs aux résultats des recherches des différents types d'anneaux dans la phase liquide du GeS₂ sont présentés sur la figure [Fig. 4.5].

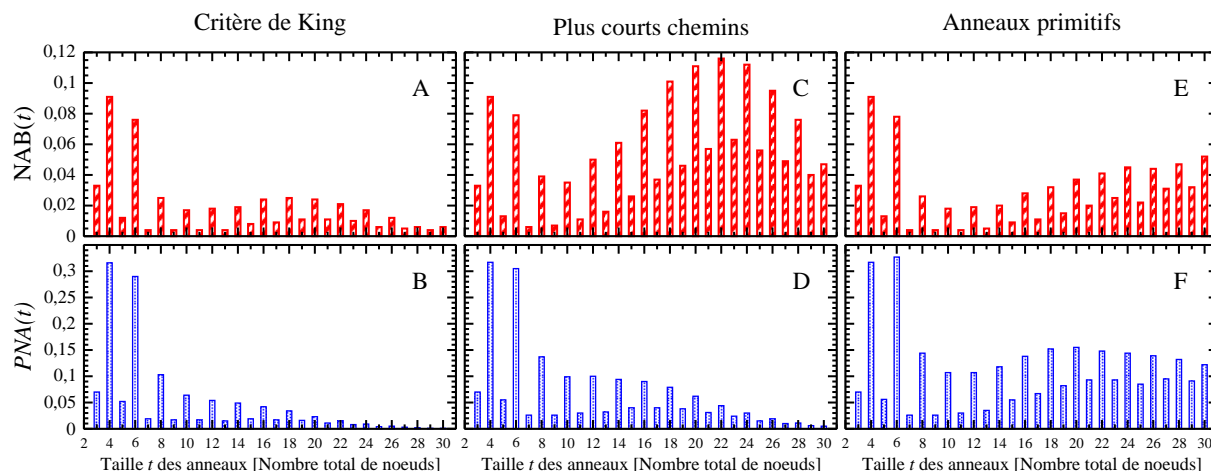


Figure 4.5 Profils de connectivité **A-1**, $NAB(t)$ et $PNA(t)$, résultats des recherches d'anneaux dans le liquide GeS₂ à 2000 K.

La première information obtenue à l'observation de ces résultats [Fig. 4.5] concerne la présence, dans la phase liquide du GeS₂, d'anneaux sur l'ensemble de la gamme de taille d'anneau étudiée. Il semble évident que la PMR choisie (30 atomes) ne représente pas la taille maximale d'un anneau dans le liquide GeS₂. On remarque également immédiatement la présence significative, en particulier dans l'analyse des *plus courts chemins* [Fig. 4.5-E], d'anneaux de taille impaire, caractérisés par la présence de liaisons homopolaires. Cette observation justifie pleinement le protocole de travail choisi et la prise en compte des liaisons homopolaires dans

le profil choisi comme référence pour l'analyse du liquide GeS₂.

Il apparaît également que les anneaux les plus représentatifs de la structure étudiée sont ceux de 4 et 6 noeuds. En effet les nombres de ces anneaux NAB(4) et NAB(6) ressortent clairement dans chaque analyse [Fig. 4.5-A,C,E]. De plus on constate d'après les valeurs de $PNA(t)$ qu'environ un quart des noeuds de la boîte de simulation se retrouve systématiquement impliqué dans la construction d'anneau(x) de taille 4 et/ou de taille 6 noeuds [Fig. 4.5-B,D,F]. Ceci est bien au dessus des proportions de noeuds impliqués dans la construction d'anneaux d'autres dimensions. Ainsi on peut affirmer que ces anneaux de 4 et 6 noeuds constituent les éléments de base de construction du réseau dans le GeS₂ liquide.

Si le nombre d'anneaux décroît rapidement au delà des tailles caractéristiques de 4 et 6 noeuds, on remarque en revanche que ce nombre augmente à partir d'une taille $t = 12$ noeuds. Dans le cas des anneaux de King comme dans celui des anneaux primitifs, pour $t \geq 14$, les valeurs de NAB(t) restent faibles bien que significatives [Fig. 4.5-A,I]. Cependant dans celui des *plus courts chemins* l'augmentation du nombre d'anneaux est très importante pour $t \geq 14$, à tel point que le nombre de *plus courts chemins* pour une taille $t \geq 18$ noeuds est plus important que pour les tailles de 4 ou 6 noeuds [Fig. 4.5-C]. Le nombre de « *plus courts chemins* » de grande taille est donc important dans le liquide GeS₂. Cette observation doit être pondérée par l'analyse des proportions de noeuds $PNA(t)$ à l'origine d'anneau(x) d'une taille $t \geq 14$ [Fig. 4.5-D]. En effet il apparaît que seul un nombre très faible d'atomes est à l'origine d'anneau(x) de grande taille $t \geq 18$. En d'autres termes il n'existe que très peu d'atomes pour lesquels le plus court chemin entre 2 plus proches voisins a une longueur aussi importante. Cependant d'un point de vue statistique, lorsqu'un tel cas de figure se présente, la probabilité de trouver plusieurs chemins de la même taille est très importante. Il est ainsi aisé d'imaginer l'intercalation d'un petit anneau de t noeuds dans un anneau plus grand de T noeuds, doublant ainsi le nombre de chemins différents de la même taille T dans le système ; l'illustration de cette idée (à l'extrême) a été donnée dans le chapitre [Chap. 3.3] sur la figure [Fig. 3.8-1] où des anneaux de 4 noeuds démultiplient le nombre de chemins de 18 noeuds.

Ces remarques concernant l'évolution de la proportion de noeuds impliqués dans la construction d'anneaux sont valables pour les anneaux de King comme pour les anneaux *plus courts chemins*. Dans le cas des anneaux primitifs en revanche, l'interprétation de l'information contenue dans les valeurs de $PNA(t)$ [Fig. 4.5-J] est légèrement différente. En effet un anneau est primitif indépendamment du noeud, c'est à dire de l'atome, à partir duquel la recherche est initiée. Ainsi cet anneau va être « détecté » autant de fois qu'il y a d'atomes dans l'enchaînement des liaisons chimiques le constituant. Bien évidemment cet anneau ne sera compté qu'une seule fois, cependant la proportion de noeuds pour laquelle la recherche d'anneaux renvoie un

anneau, $PNA(t)$, sera incrémentée du nombre total de noeuds de l'anneau en question. En raison de cette propriété (qui permet par ailleurs d'obtenir un critère de vérification de l'algorithme lors de la recherche d'anneaux primitifs) il apparaît que la proportion de noeuds impliqués dans la construction d'anneaux primitifs de grande taille, peut augmenter de façon plus rapide que le nombre d'anneaux trouvés dans la boîte de simulation. Pour une taille d'anneau t , moins les anneaux auront de noeuds en commun et plus la probabilité que chaque noeud du réseau soit impliqué dans un anneau de cette taille sera grande. Ceci est vrai indépendamment du nombre d'anneau de taille t , $NAB(t)$. Dans le cas des anneaux de King ou dans celui des *plus courts chemins* il est beaucoup plus rare que chacun des noeuds d'un anneau de grande taille réponde à la définition valable pour l'un des noeuds constitutifs de l'anneau.

L'écart type sur les grandeurs $NAB(t)$ et $PNA(t)$ (non présenté) apporte une nouvelle confirmation de l'importance des anneaux de 4 et 6 noeuds. En effet l'écart type sur le nombre de ces anneaux est très faible, ce qui montre que ces anneaux sont présents et en proportions quasiment constantes dans chacune des 1000 configurations analysées. De plus si le nombre d'anneaux augmente à partir d'une taille de 12 noeuds, il apparaît que cette augmentation est nettement inférieure à celle de l'écart type sur ces mêmes valeurs. Par conséquent on peut dire que la présence d'anneaux de grande taille est fortement aléatoire. Cette observation est en accord avec l'idée des mécanismes de transitions fréquents dans l'état liquide et déjà illustrés dans les tableaux [Tab. 4.1 et 4.2].

Enfin au regard de l'évolution des proportions d'anneaux avec la taille t , il est normal de s'interroger sur la taille maximale que peut prendre un anneau dans la phase liquide du GeS₂. Cette question, non-triviale, se résume à déterminer l'état de convergence des recherches d'anneaux par rapport à la limite de 30 noeuds choisie durant nos analyses. Les temps de calculs augmentant de façon quasi-exponentielle avec la PMR [A. A], déterminer la taille maximale d'un anneau dans la phase liquide s'avère être un problème ardu. Ainsi il est impossible d'envisager l'étude complète des 1000 configurations avec une PMR réellement importante. Nous avons par conséquent choisi de n'étudier avec plus de détails qu'une seule configuration, choisie aléatoirement durant la période de relaxation de 50 ps à 2000 K. Dans le liquide GeS₂ la distance maximum (en nombre de liaisons chimiques) séparant 2 atomes étant égale à $D_{max} \cong 15$, d'après les relations [Eq. 3.28] et [Eq. 3.30], on peut déduire que la profondeur de recherche limite $PMR_{lim} \cong 30$ pour les anneaux de King, et $PMR_{lim} \cong 84$ pour les *plus courts chemins*. Même sur une unique configuration fixer une PMR de 84 atomes s'avère impossible, toujours en raison des temps de calcul. Nous avons donc limité les recherches à une taille d'anneau de 50 noeuds. A titre d'information chacune des recherches d'anneaux effectuées avec une PMR

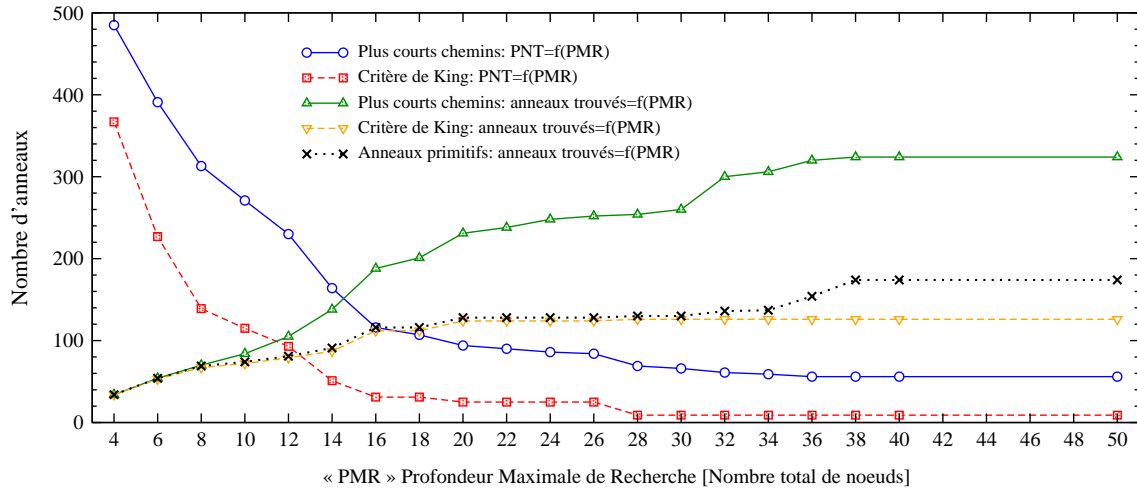


Figure 4.6 Evolution des nombres d'anneaux trouvés et potentiellement non-trouvés en fonction de la **Profondeur Maximale de Recherche** « PMR », sur une seule configuration, dans le liquide GeS_2 à 2000 K.

de 50 noeuds représente environ 10 jours de calcul sur un processeur Intel Xeon 3.00 GHz avec 2 Go de mémoire vive [A. A].

La figure [Fig. 4.6] présente l'évolution des nombres d'anneaux trouvés et potentiellement non-trouvés. Les résultats de ce travail illustrent qu'il existe bien des *plus courts chemins* et des anneaux primitifs de plus de 30 atomes dans le liquide GeS_2 . Dans le cas des anneaux de King et des *plus courts chemins* nous avons également choisi de représenter, pour la configuration sélectionnée, l'évolution du nombre total d'anneaux trouvés, et du nombre d'anneaux potentiellement non-trouvés [Chap. 3.3.5.1] en fonction de la PMR fixée dans le calcul. Les résultats sont présentés sur la figure [Fig. 4.6], et illustrent clairement que peu d'anneaux échappent à l'analyse si la PMR est égale à 30, le nombre d'anneaux trouvés étant constant pour le critère de King et quasiment constant pour celui des *plus courts chemins*. Pour le critère de King ceci est parfaitement en accord avec la valeur de la profondeur de recherche limite calculée précédemment. A partir d'une PMR égale à 36 on peut dire que les nombres d'anneaux trouvés et d'anneaux potentiellement non-trouvés deviennent constant dans une méthode d'analyse comme dans l'autre. Une interprétation possible de ce résultat est de considérer que lorsque la PMR est suffisamment importante pour que le nombre d'anneaux potentiellement non-trouvés soit constant, alors PNT donne une indication sur le nombre de défauts de coordination de la structure étudiée. Il est probable qu'une étude sur un nombre plus élevé de configurations et/ou avec une PMR plus importante permette de confirmer ces observations.

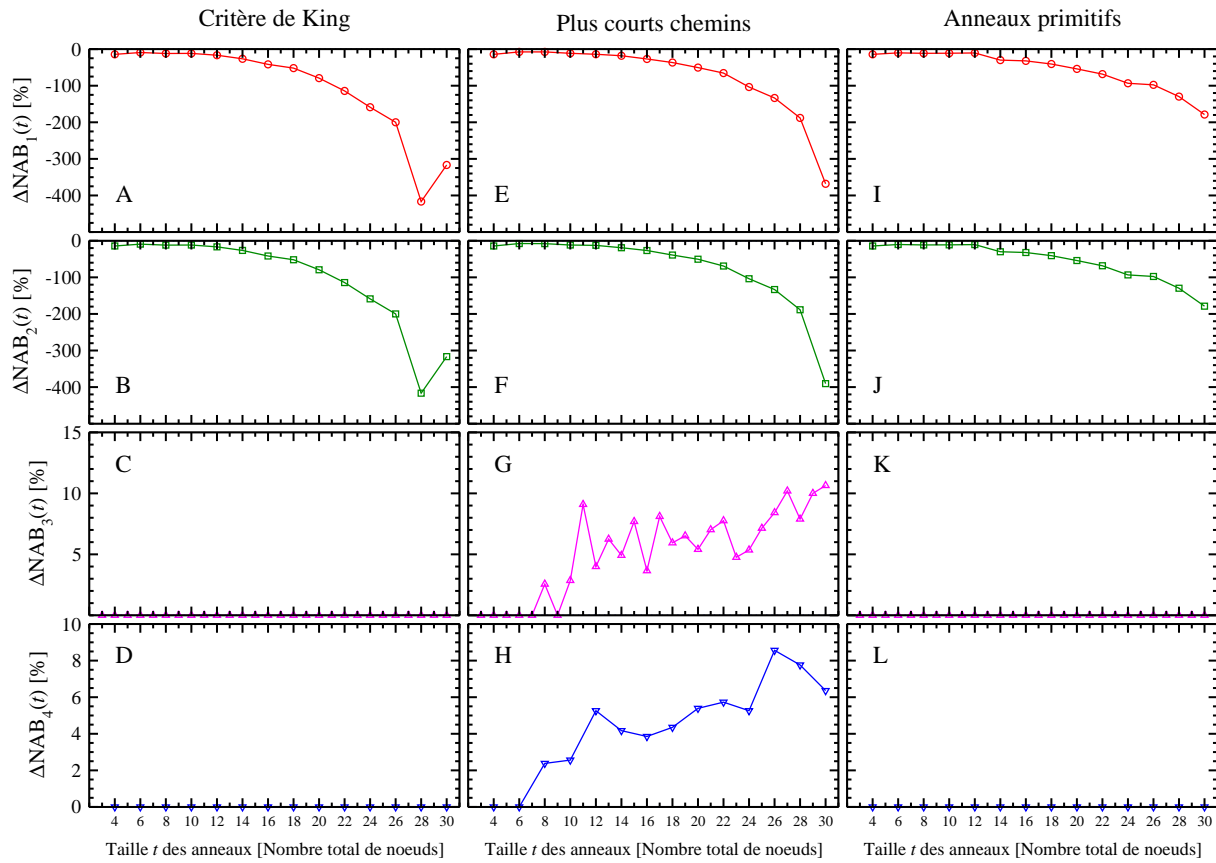
4.1.3.3 Comparaison des différents profils de connectivité

Après avoir étudié le profil de connectivité du liquide GeS₂ nous avons choisi de comparer les résultats des différentes *méthodes de mesure de connectivité* proposées (**A-1**, **A-2**, **B-1** et **B-2**). Pour chaque méthode les recherches d'anneaux ont été effectuées sur l'ensemble des 1000 configurations obtenues durant la phase de relaxation du liquide GeS₂ à 2000 K. Ainsi c'est bien un écart sur un ensemble de mesures moyennes qui a été calculé. Dans l'exemple choisi pour illustrer nos propos nous avons décidé de ne comparer que les grandeurs NAB(*t*) issues des profils de connectivité. De plus nous avons exprimé l'écart entre chaque méthode ΔNAB(*t*) comme un pourcentage de la valeur obtenue dans la méthode choisie comme référence :

$$\Delta\text{NAB}(t) = \frac{\text{NAB}(t)_{\text{Référence}} - \text{NAB}(t)_{\text{A comparer}}}{\text{NAB}(t)_{\text{Référence}}} \times 100 \quad (4.2)$$

La figure [Fig. 4.7] illustre les résultats des ces travaux.

Dans les comparaisons entre les recherches d'anneaux prenant en compte les liaisons homopolaires (profils **-1**) et celles ne prenant pas en compte ces liaisons (profils **-2**), seuls les écarts entre les résultats sur les tailles d'anneaux paires, a priori sans liaisons homopolaires, ont été calculés. Les 2 premières grandeurs ΔNAB₁(*t*) [Fig. 4.7-A,E,I] et ΔNAB₂(*t*) [Fig. 4.7-B,F,J] représentent les résultats de ces calculs. Dans le premier cas les recherches d'anneaux sont initiées depuis l'ensemble des particules de la boîte de simulation ΔNAB₁(*t*) [Fig. 4.7-A,E,I] (profils **A-**), dans l'autre elles sont initiées uniquement depuis les atomes de Ge ΔNAB₂(*t*) [Fig. 4.7-B,F,J] (profils **B-**). On remarque aisément que, quelque soit le type d'anneaux recherché, les écarts entre les nombres d'anneaux trouvés dans la boîte de simulation peuvent être très significatifs selon le choix de traitement des liaisons homopolaires (ΔNAB_{*x*}(*t*) ≪ −100% *x*=1,2). Ainsi on constate logiquement un accroissement de l'écart entre les analyses, avec ou sans liaisons homopolaires, quand la taille *t* des anneaux augmente. En effet ignorer la présence de ces liaisons revient, dans le cas où l'anneau contient une liaison homopolaire, à ne pas prendre en compte cet anneau et à continuer la recherche avec une profondeur de recherche plus importante. Durant nos analyses nous avons également pu vérifier la présence d'anneaux ayant de multiples liaisons homopolaires. Plusieurs anneaux possédant un nombre pair de liaisons homopolaires ont ainsi pu être isolés. L'existence de ce type de structure, relevée lors de l'analyse de la connectivité du liquide GeS₂, montre qu'une attention particulière doit être portée sur la nature des espèces chimiques lors de la recherche d'anneaux dans ce matériau.



$$\circ-\circ \Delta NAB_1(t) = \frac{NAB(t) [A-1] - NAB(t) [A-2]}{NAB(t) [A-1]} \times 100$$

$$\square-\square \Delta NAB_2(t) = \frac{NAB(t) [B-1] - NAB(t) [B-2]}{NAB(t) [B-1]} \times 100$$

$$\triangle-\triangle \Delta NAB_3(t) = \frac{NAB(t) [A-1] - NAB(t) [B-1]}{NAB(t) [A-1]} \times 100$$

$$\nabla-\nabla \Delta NAB_4(t) = \frac{NAB(t) [A-2] - NAB(t) [B-2]}{NAB(t) [A-2]} \times 100$$

Figure 4.7 Comparaison de différentes possibilités de recherches d'anneaux dans le liquide GeS₂ à 2000 K. Les valeurs de NAB(t) résultats de différentes recherches d'anneaux dans le liquide GeS₂ à 2000 K sont comparées. La nature des atomes choisis comme origine des recherches d'anneaux ([A-] = tous les atomes du système, [B-] = uniquement les atomes de Ge) ainsi que l'influence des liaisons homopolaires ([1] = liaisons homopolaires prises en compte, [2] = liaisons homopolaires ignorées) sont analysées. L'écart entre les résultats est présenté en pourcentage des valeurs choisies comme références.

Enfin on remarque également, que les écarts $\Delta NAB_1(t)$ et $\Delta NAB_2(t)$ relatifs à chaque type d'anneau, ont des valeurs très voisines. Ceci semble refléter que les recherches d'anneaux initiées depuis l'ensemble des atomes (profils **A-**) ou plus simplement depuis les seuls atomes de Ge (profils **B-**), conduisent à des résultats similaires.

De manière à vérifier cette observation nous avons alors calculé les écarts entre les résultats des recherches d'anneaux initiées depuis l'ensemble des atomes de la boîte de simulation (profils **A-**) et ceux obtenus pour les recherches d'anneaux initiées depuis les atomes de Ge (profils **B-**). Les 2 dernières grandeurs $\Delta NAB_3(t)$ [Fig. 4.7-C,G,K] et $\Delta NAB_4(t)$ [Fig. 4.7-D,H,L] représentent les résultats de ces calculs. Il apparaît que la nature des particules choisies pour initier la recherche, affecte différemment les résultats selon le type d'anneaux recherchés. Dans le cas où les liaisons homopolaires sont prises en compte ($\Delta NAB_3(t)$ [Fig. 4.7-C,G,K]) aucune différence n'apparaît pour les résultats des recherches effectuées selon le critère de King [Fig. 4.7-C] et celles effectuées selon le critère des anneaux primitifs [Fig. 4.7-K]. A posteriori ceci était prévisible pour les anneaux primitifs compte tenu de la nature particulière de ces structures dont les propriétés sont vérifiées quelque soit l'atome considéré, cependant cela l'était beaucoup moins pour les anneaux recherchés en utilisant le critère de King.

Dans le cas des *plus courts chemins* en revanche une différence significative apparaît entre les calculs des profils **A-1** et **B-1** ($\Delta NAB_3(t) \neq 0$). Les résultats restent identiques pour les plus petites tailles d'anneaux ($t \leq 6$), toutefois on constate que pour une plus grande taille t un nombre considérable d'anneaux n'est pas répertorié lorsque l'analyse est initiée depuis les seuls atomes de Ge. Lorsque les liaisons homopolaires sont ignorées ($\Delta NAB_4(t)$ [Fig. 4.7-D,H,L]) l'écart entre les résultats des recherches de *plus courts chemins* se maintient [Fig. 4.7-H]. Ceci confirme l'importance du choix des particules à utiliser pour initier la recherche d'anneaux selon ce critère des *plus courts chemins*. Dans le cas recherches d'anneaux de King comme dans celui des recherches d'anneaux primitifs les résultats sont toujours identiques [Fig. 4.7-D,L] validant ainsi définitivement l'utilisation de l'espèce chimique de plus haute coordination pour initier ces analyses.

Ce travail de comparaison permet d'illustrer les différents niveaux d'approximation de mesure de la connectivité pour le liquide GeS₂. Au final il devient possible d'isoler les procédures de travail à appliquer pour chaque critère de recherche d'anneaux. D'une manière générale, les résultats montrent qu'il est impératif de tenir compte de la présence des liaisons homopolaires. Pour une analyse de la connectivité selon le critère de King ou celui des anneaux primitifs il apparaît qu'initier les recherches d'anneaux depuis les atomes de plus haute coordination est

suffisant. En revanche dans le cas d'une analyse selon le critère des *plus courts chemins* il est nécessaire d'utiliser l'intégralité des atomes de la boîte de simulation comme origine des recherches d'anneaux.

4.2 La trempe : du liquide GeS₂ au verre GeS₂

Dans la suite de notre travail nous avons préparé nos échantillons vitreux en refroidissant le liquide GeS₂ jusqu'à température ambiante. Si cette technique permet de modéliser le processus de trempe en simulation, les vitesses de trempe accessibles restent de plusieurs ordres de grandeurs plus élevées que les vitesses de trempe expérimentales, il apparaît en conséquence que les températures de transitions vitreuses calculées lors de ces simulations sont plus élevées que celles obtenues expérimentalement. Il devient donc nécessaire d'étudier comment les propriétés d'un verre obtenu par des méthodes numériques dépendent de la vitesse à laquelle il a été trempé. C'est pourquoi nous avons choisi de générer des échantillons vitreux de GeS₂ ayants des historiques de formation différents.

4.2.1 Méthodologie

Durant les 50 ps de la phase de relaxation finale du liquide GeS₂ à 2000 K obtenu après la fonte du cristal d' α -GeS₂, 5 échantillons liquides ont été sélectionnés. Cette sélection s'est faite aléatoirement à raison d'environ un échantillon toutes les 10 ps. Chacun des échantillons liquides a ensuite été trempé linéairement de 2000 à 300 K suivant 6 vitesses de trempe 3, 0.6, 0.3, 0.12, 0.09 et 0.06×10^{14} K/s.

4.2.2 La transition vitreuse

4.2.2.1 Critère énergétique

Comme cela est souvent le cas en simulation nous avons essayé de localiser la transition vitreuse de chaque échantillon en représentant l'évolution de l'énergie potentielle moyenne en fonction de la température au cours de la trempe.

Un exemple est proposé pour un verre trempé à 0.09×10^{14} K/s [Fig. 4.8]. La transition vitreuse est alors localisée par un changement dans l'évolution de l'énergie et la température de transition vitreuse T_g est déterminée par l'intersection des deux régressions linéaires à haute et basse température [Fig. 4.8].

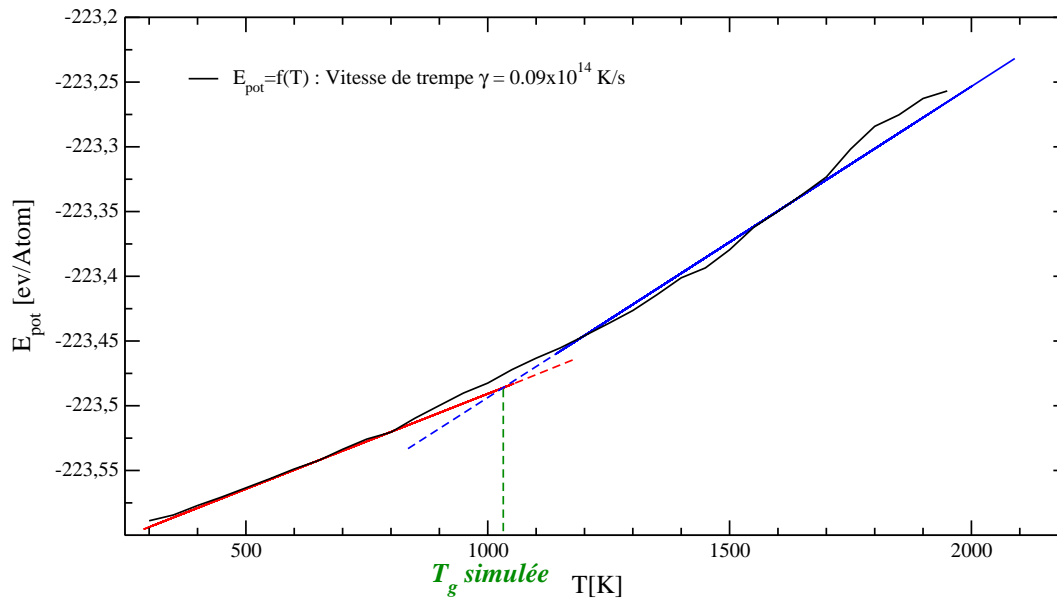


Figure 4.8 *Energie potentielle moyenne en fonction de la température, régression linéaire au dessus et au dessous de la transition vitreuse. Exemple d'un échantillon trempé à 0.09×10^{14} K/s.*

4.2.2.2 Critère structural

Durant l'étude de cette étape intermédiaire entre la phase liquide et la phase vitreuse du GeS_2 nous avons également étudié les modifications des propriétés structurales du système. Dans la continuité de nos observations sur la phase liquide, nous avons en particulier étudié les variations instantanées du facteur de structure neutronique total au cours de la trempe. Nous avons alors remarqué un comportement similaire pour chaque phase de trempe : dans les plages de hautes températures le **Premier Pic de Diffraction** « PPD » oscille fortement en intensité et en position comme cela est le cas dans la phase liquide. Puis en dessous d'une certaine température les variations du PPD vont diminuer, enfin celui-ci va se stabiliser en intensité et en position. Un exemple de l'évolution du facteur de structure neutronique total « instantané » au cours de la trempe est proposé pour un échantillon vitreux trempé à une vitesse de 0.09×10^{14} K/s [Fig. 4.9]². Suite à ces observations nous avons décidé d'essayer de déterminer la température de transition vitreuse d'après les variations, tant en position qu'en intensité, du PPD. Nous avons choisi de déterminer la transition vitreuse au point où le PPD se stabilise en position *et* en intensité.

²Pages [P. 104, 116 et 124] figurent des représentations [Fig. 4.4, 4.9 et 4.14], qui illustrent les variations du facteur de structure « instantané ». Pour faciliter les comparaisons l'échelle de couleur utilisée reste la même dans chacune d'entre elles.

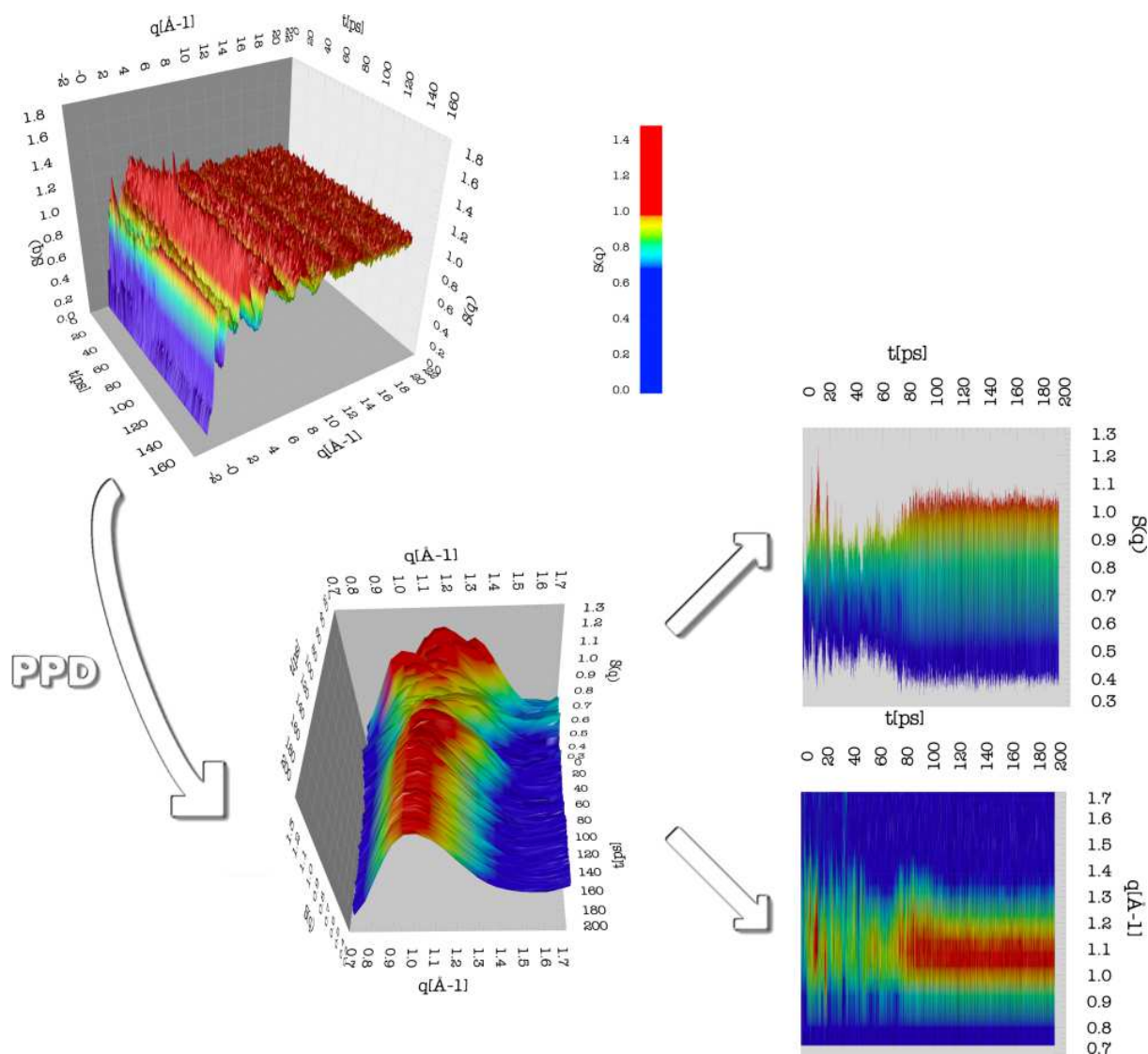


Figure 4.9 Facteur de structure neutronique total « instantané » évolution durant une trempe à 0.09×10^{14} K/s. Les agrandissements correspondent à des détails de la zone contenant le **Premier Pic de Diffraction** « PPD ».

4.2.2.3 Résultats

Dans les 2 méthodes proposées nous avons pour chaque vitesse de trempe moyenné les valeurs de T_g obtenues pour chaque échantillon de GeS_2 vitreux. Nous avons ainsi obtenu une évolution moyenne de la température de transition vitreuse avec la vitesse de trempe $T_g = f(\gamma)$. Les résultats de ce travail sont représentés sur la figure [Fig. 4.10].

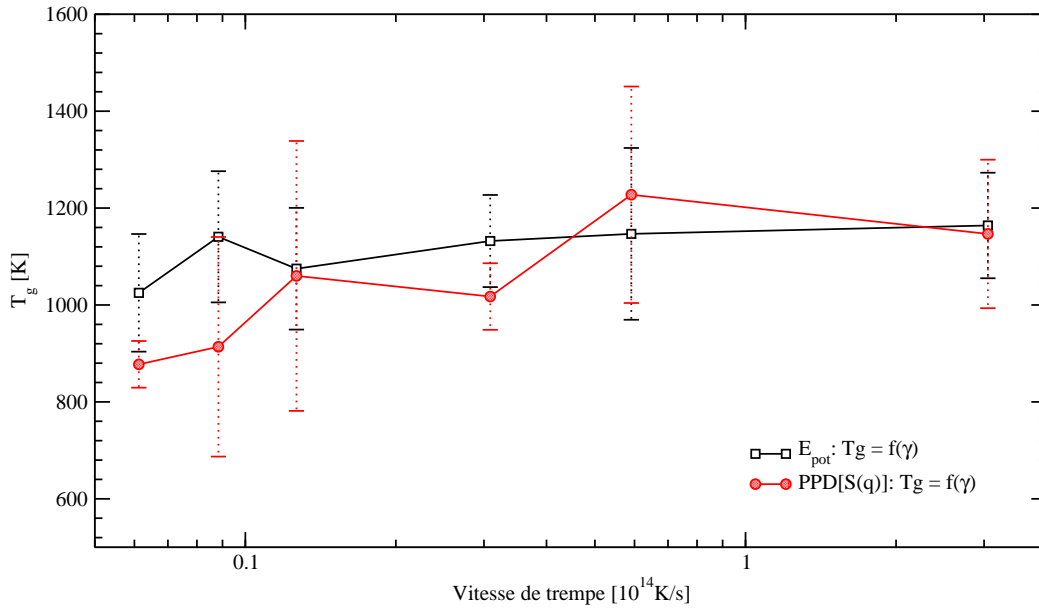


Figure 4.10 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de trempe γ .

On remarque que dans les 2 méthodes de travail les valeurs de T_g se situent dans une gamme de températures proche de 1000 K dans la gamme de vitesse de trempe utilisée ici, ce qui indique une cohérence dans ces analyses. La différence quantitative entre les T_g simulées et expérimentales ($\simeq 750$ K [7, 8, 9]) était attendu, cependant les barres d'erreur représentant l'écart type sur les résultats sont très grandes [Fig. 4.10], ce qui indique que l'échantillonnage de valeurs est insuffisant pour évaluer convenablement la température de transition vitreuse. Dans le cas où les variations du PPD sont choisies comme critère de détermination de T_g les barres d'erreur sont dramatiques, illustrant que le faible échantillonnage s'avère être un problème crucial dans le cas de la détermination de la transition vitreuse à partir de l'évolution des propriétés structurales.

Dans le cas de la détermination de T_g d'après les variations de l'énergie potentielle au cours de la trempe, nous avons néanmoins essayé d'ajuster les valeurs moyennes obtenues en supposant que

la température de transition vitreuse soit reliée à la vitesse de trempe par une loi de puissance comme cela est suggéré par la théorie du couplage de modes [9] :

$$T_g(\gamma) = T_c + (A\gamma)^{1/\delta} \quad (4.3)$$

Avec $T_c = 676 \pm 75$ K, $A = 3.0 \pm 2.3 \times 10^{31}$ et $\delta = 17.1 \pm 0.1$. Les erreurs données pour ces paramètres ont été évaluées en ajustant les valeurs extrêmes (les plus hautes et les plus basses) de T_g incluses dans l'intervalle délimité par les barres d'erreur.

Nous avons alors mesuré sur la courbe obtenue, qu'une variation de la vitesse de trempe γ d'une décade entraînait une variation de T_g d'environ 50 K, ce qui est très peu différent des variations expérimentales d'environ 10 K mesurées pour différents matériaux [7, 8, 9] à des vitesses de trempe beaucoup plus faibles.

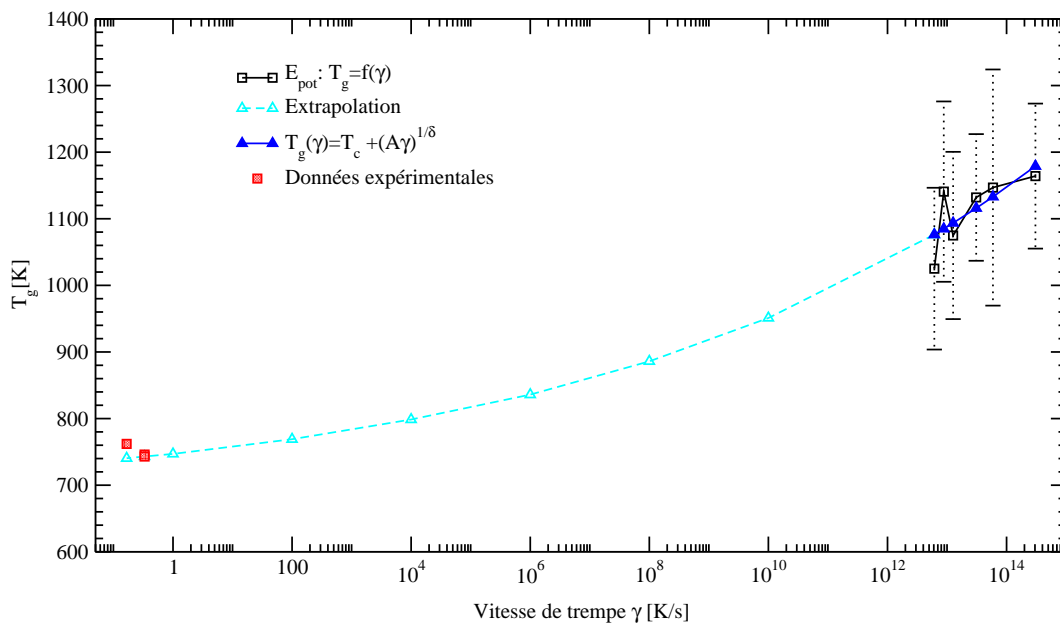


Figure 4.11 Evolution de la température de transition vitreuse, déterminée d'après les variations de l'énergie potentielle, en fonction de la vitesse de trempe γ , ajustement d'après une loi de puissance dérivée de la théorie du couplage de modes [9] et extrapolation jusqu'aux très basses vitesses de trempe - comparaison avec les données expérimentales [1, 10, 11].

Nous avons alors extrapolé le résultat de l'ajustement à des vitesses de trempe classiques pour des expérimentateurs i.e. $10^0 - 10^5$ K/s. Il est apparu qu'à cette échelle une variation de la vitesse de trempe γ d'une décade entraînait une variation de T_g d'environ 13 K ce qui est en

accord avec la valeur de 10 K mentionnée précédemment.

Le résultat de ce travail est représenté sur la [Fig. 4.11] et il est accompagné par plusieurs valeurs expérimentales [1, 10, 11].

Le manque de statistiques nous empêche d'obtenir une estimation fiable de T_g pour une vitesse de trempe spécifique. Cependant l'accord entre l'extrapolation de l'ajustement et les valeurs expérimentales montre que notre modèle semble capable de donner une *tendance* correcte de la variation de T_g avec la vitesse de trempe γ .

4.3 Etude de l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés physiques du GeS₂ vitreux

4.3.1 Méthodologie

A l'étape précédente de nos travaux des échantillons liquides de GeS₂ ont été trempés de manière à obtenir des verres. 5 échantillons liquides ayant été trempés de 2000 à 300 K suivant 6 vitesses de trempe (3, 0.6, 0.3, 0.12, 0.09 et 0.06×10^{14} K/s) au total 30 échantillons vitreux à température ambiante ont été obtenus. A 300 K chaque verre GeS₂ a été relaxé durant 50 ps et les informations ont été sauvegardées tous les 20 pas de dynamique moléculaire de manière à obtenir les 1000 configurations sur lesquelles les résultats qui vont suivre ont été moyennés. D'un point de vue technique l'intégralité des calculs de cette étude, depuis la fonte du cristal d' α -GeS₂ jusqu'à l'analyse de verres GeS₂ à 300 K, a été réalisée au Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur « CINES » à Montpellier. Pour limiter les temps de calcul, le code FIREBALL96 a été parallélisé en OpenMP par Sébastien Blaineau-Ortega [12]. Il a donc pu tourner sur les calculateurs SGI origin 3800 à mémoire partagée.

Le facteur limitant ces calculs a bien sûr été le temps CPU en particulier à cause des phases de trempe, ceci est illustré sur la figure [Fig. 4.12] qui représente le temps moyen nécessaire pour obtenir un échantillon vitreux en fonction de la vitesse de trempe utilisée. A raison de quatre processeurs par calcul [12], les trempes les plus rapides (3×10^{14} K/s) ont nécessité uniquement 24h de calcul contre près de trois mois pour les trempes les plus lentes (0.06×10^{14} K/s). Globalement un an de calcul a été nécessaire sur les machines du CINES pour obtenir l'intégralité des résultats de cette étude.

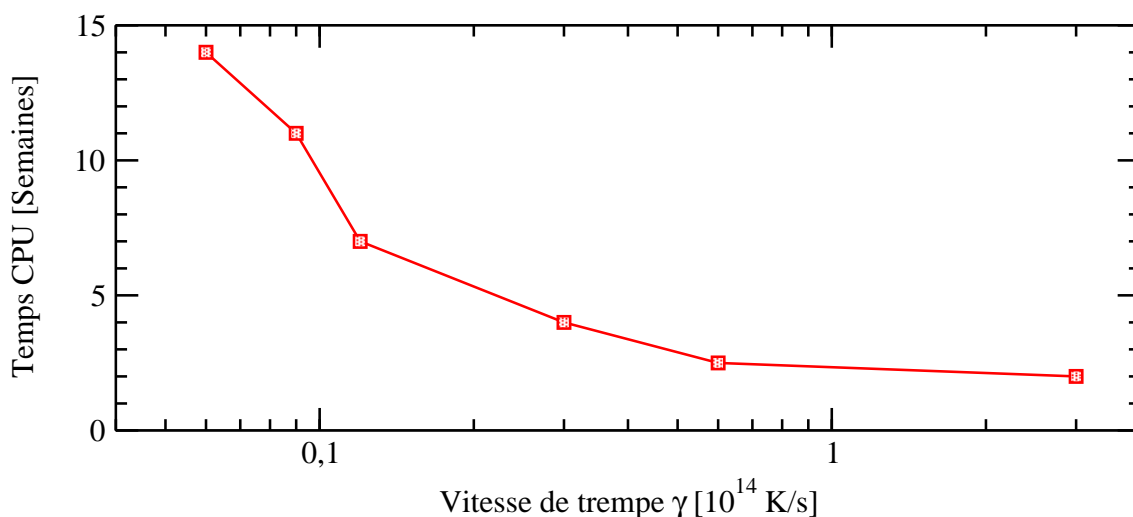


Figure 4.12 Evolution des temps de calculs nécessaires pour obtenir un échantillon vitreux GeS₂ en fonction de la vitesse de trempe γ utilisée.

4.3.2 Propriétés structurales

4.3.2.1 $g(r)$ et environnement structural

Pour chaque vitesse de trempe nous avons moyenné les fonctions de distribution radiales partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ des 5 échantillons. Ainsi nous avons pu comparer l'évolution des $g_{\alpha\beta}(r)$ moyennes en fonction de la vitesse de trempe [Fig. 4.13]. Les longueurs de liaisons sont en bon accord avec les données expérimentales [1]. Nous trouvons en effet 2.23 Å pour la liaison Ge-S (exp. : 2.21 Å), puis respectivement 2.91 Å et 3.49 Å pour les connexions Ge-Ge des tétraèdres à arête et à sommet commun (exp. : 2.91 Å and 3.42 Å). On note également que le bon accord entre simulation et expérience se vérifie quelque soit la vitesse de trempe.

L'impact majeur de la vitesse de trempe est observé sur le petit pic correspondant aux liaisons homopolaires entre 2.2-2.6 Å pour le Ge [Fig. 4.13-B] et entre 2.1-2.45 Å pour le S [Fig. 4.13-C]. Nos résultats indiquent que le nombre de liaisons homopolaires décroît avec la vitesse de trempe, il est alors justifié de poser la question de l'existence des liaisons homopolaires aux vitesses de trempe expérimentales, question toujours d'actualité. Cai et Boolchand ont prouvé l'existence de telles liaisons par spectroscopie Raman [13] alors que Petri et Salmon ne les mettent pas en évidence en utilisant la technique de diffraction des neutrons [10].

D'après les [Fig. 4.13-B] et [Fig. 4.13-C] il semble que les proportions de liaisons homopolaires dans l'échantillon diminuent avec la vitesse de trempe et tendent vers des valeurs limites qui sont respectivement de 1.9 % pour les atomes de Ge et de 1.2% pour les atomes de S.

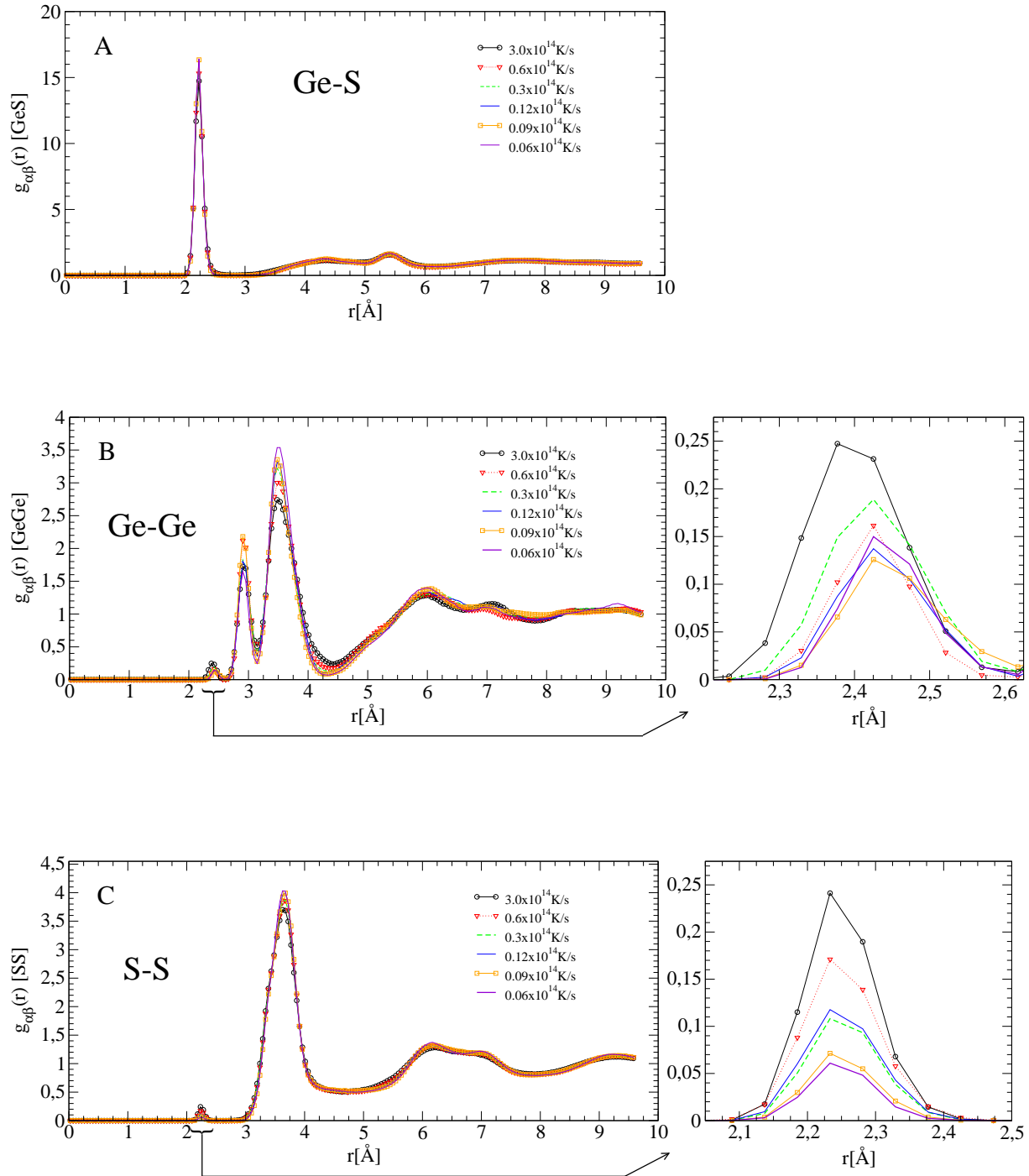


Figure 4.13 Fonctions de distribution radiales partielles A) Ge-S, B) Ge-Ge et C) S-S, évolution en fonction de la vitesse de trempe γ . Les agrandissements correspondent au détail des pics dûs aux liaisons homopolaires.

Ces valeurs limites sont faibles mais non nulles ce qui semble confirmer la présence des liaisons homopolaires dans le GeS₂ vitreux.

Pour étudier la connectivité des échantillons vitreux nous avons analysé le rapport du nombre de liaisons entre tétraèdres à arête et à sommet commun, ainsi que l'évolution de la proportion des différents environnements locaux des atomes de Ge [Tab. 4.4] et de S [Tab. 4.5].

Nous avons tout d'abord noté que les proportions de liaisons entre tétraèdres à arête et à sommet commun sont quasiment constantes et donc indépendantes de la vitesse de trempe avec des valeurs de $84\% \pm 1.8$ de liaisons entre tétraèdres à sommet commun et $16\% \pm 1.8$ de liaisons entre tétraèdres à arête commune. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, respectivement de 83.4% et 16.6%, obtenues par spectroscopie Raman [1].

Table 4.4 *Evolution de la proportion de Ge dans chaque environnement structural local en fonction de la vitesse de trempe γ .*

$\gamma (10^{14} \text{ K/s})$	Proportion d'atomes de Ge [%]		
	Ge(S ₄)	Ge(S ₃)	Ge(GeS ₃)
3	93.0 ± 2.0	2.3 ± 1.8	3.7 ± 2.1
0.6	95.0 ± 1.6	1.7 ± 1.1	1.9 ± 2.0
0.3	96.2 ± 1.8	0.3 ± 0.3	2.8 ± 2.0
0.12	96.4 ± 1.8	1.7 ± 1.8	1.9 ± 2.0
0.09	97.6 ± 1.7	0.1 ± 0.1	1.8 ± 1.0
0.06	98.1 ± 1.0	0.0 ± 0.0	1.9 ± 1.1

Ceci est à mettre en contraste avec l'évolution des proportions de Ge et de S dans leurs environnements standards [Tab. 4.4 et 4.5], respectivement une tétra-coordination pour le Ge et une bi-coordination pour le S, qui augmentent de façon significative en diminuant la vitesse de trempe. Ceci est cohérent avec le fait que le désordre chimique diminue avec la vitesse de trempe. En effet la proportion de Ge sous-coordinés (2.3 % pour les plus hautes vitesses de trempe) disparaît pour les plus basses vitesses de trempe. De plus les proportions de S non-pontants et de S sur-coordinés, respectivement de 14.25 % et 12.85 % diminuent jusqu'à 10.4 % et 9.8 %.

Ces résultats mettent en avant l'effet de la vitesse de trempe sur la structure du verre. Néanmoins alors que certains types de défauts structuraux disparaissent, d'autres survivent et peuvent par conséquent être considérés comme inhérent à la structure de la matrice vitreuse.

Table 4.5 *Evolution de la proportion de S dans chaque environnement structural local en fonction de la vitesse de trempe γ .*

γ (10^{14} K/s)	Proportion d'atomes de S [%]				
	S(Ge ₂)	S(Ge)	S(Ge ₃)	S(GeS)	S(Ge ₂ S)
3	67.9 ± 2.2	14.3 ± 1.5	12.9 ± 1.8	3.1 ± 1.3	1.8 ± 0.9
0.6	71.0 ± 4.1	12.9 ± 2.0	12.6 ± 1.8	2.1 ± 0.8	0.4 ± 0.3
0.3	75.5 ± 2.6	11.4 ± 1.0	10.7 ± 1.2	2.0 ± 1.3	0.4 ± 0.6
0.12	76.1 ± 2.7	10.9 ± 1.2	10.5 ± 1.3	1.7 ± 0.8	0.6 ± 0.6
0.09	78.2 ± 3.3	10.4 ± 1.6	9.9 ± 1.4	1.1 ± 1.1	0.4 ± 0.3
0.06	78.5 ± 1.0	10.4 ± 0.4	9.8 ± 1.0	0.8 ± 0.3	0.4 ± 0.3

4.3.2.2 Facteur de structure neutronique

Le facteur de structure neutronique total « instantané » permet de constater dans le cas des échantillons vitreux que les variations en intensité et en position du **Premier Pic de Diffraction** « PPD » ont pratiquement disparu [Fig. 4.14]³.

La figure [Fig. 4.14] représente uniquement le facteur de structure neutronique total « instantané » d'un échantillon vitreux trempé à 0.09×10^{14} K/s, cependant l'observation reste valable quelque soit la vitesse de trempe de l'échantillon vitreux analysé. Cette observation confirme bien le passage des différents échantillons à un état figé de la matière.

Toutefois en dynamique moléculaire l'influence de la configuration liquide initiale sur la structure de l'échantillon vitreux final est une question fréquemment posée. Afin de connaître l'influence des configurations liquides initiales, choisies aléatoirement durant nos modélisations, nous avons représenté l'évolution d'une part de l'intensité, et d'autre part de la position, du PPD en fonction de la vitesse de trempe pour chaque échantillon vitreux, et pour chaque configuration liquide initiale [Fig. 4.15 et 4.16].

On constate sur la figure [Fig. 4.15] une augmentation globale de l'intensité du PPD avec la diminution de la vitesse de trempe γ , cependant il est impossible d'établir des relations directes entre les intensités des PPD des configurations liquides, et celles des PPD des verres GeS₂ à 300 K. De même la figure [Fig. 4.16] illustre une tendance dans l'évolution de la position du PPD avec la vitesse de trempe.

³Pages [P. 104, 116 et 124] figurent des représentations [Fig. 4.4, 4.9 et 4.14], qui illustrent les variations du facteur de structure « instantané ». Pour faciliter les comparaisons l'échelle de couleur utilisée reste la même dans chacune d'entre elles.

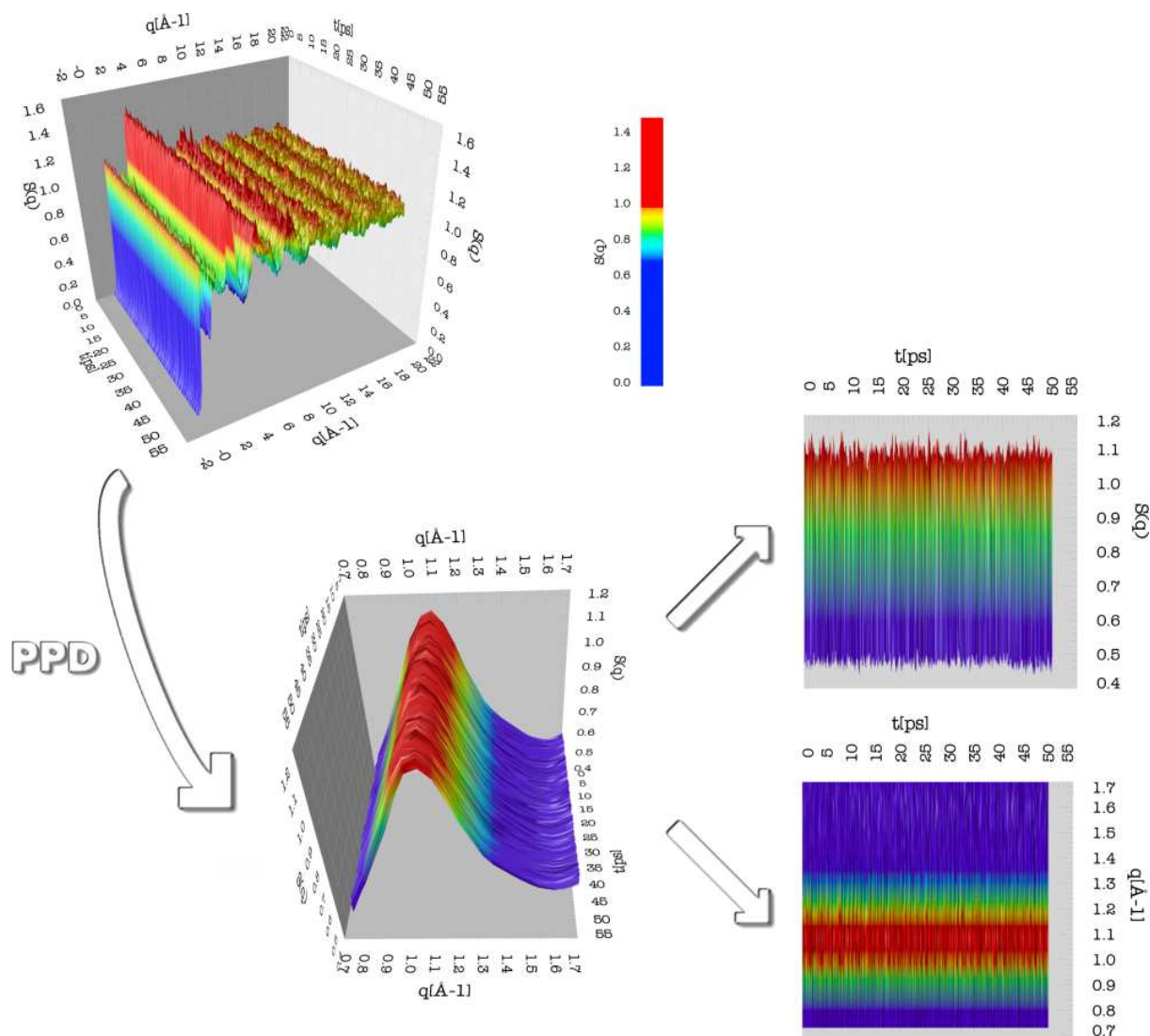


Figure 4.14 *Facteur de structure neutronique total « instantané » d'un verre GeS_2 trempé à $0.09 \times 10^{14} \text{ K/s}$ durant la relaxation à 300 K. Les agrandissements correspondent à des détails de la zone contenant le **P**remier **P**ic de **D**iffraction « PPD ».*

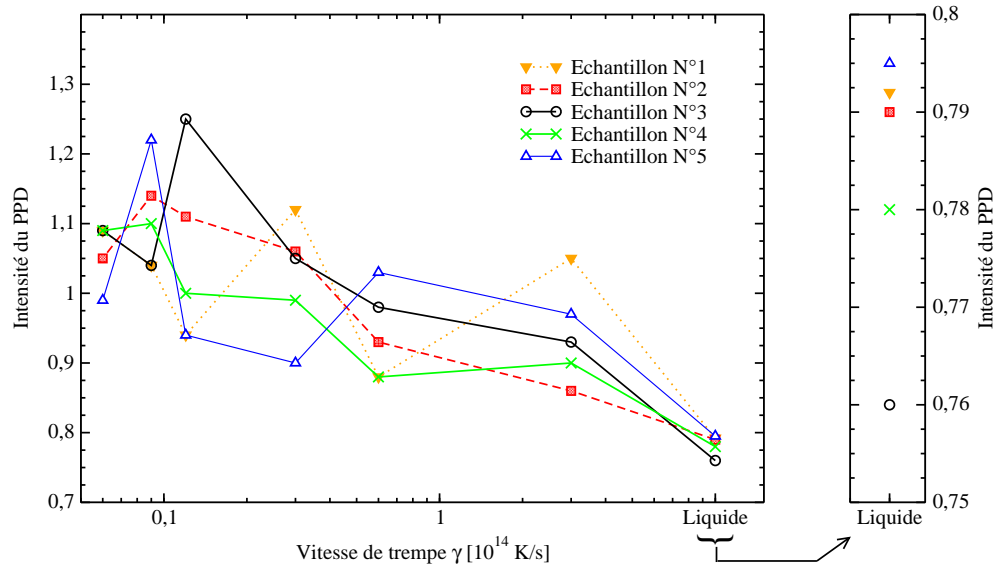


Figure 4.15 *Intensité du Premier Pic de Diffraction « PPD » depuis les configurations liquides initiales jusqu'aux échantillons vitreux à 300 K. Evolution en fonction de la vitesse de trempe γ . L'agrandissement correspond au détail des intensités du PPD pour les configurations liquides initiales.*

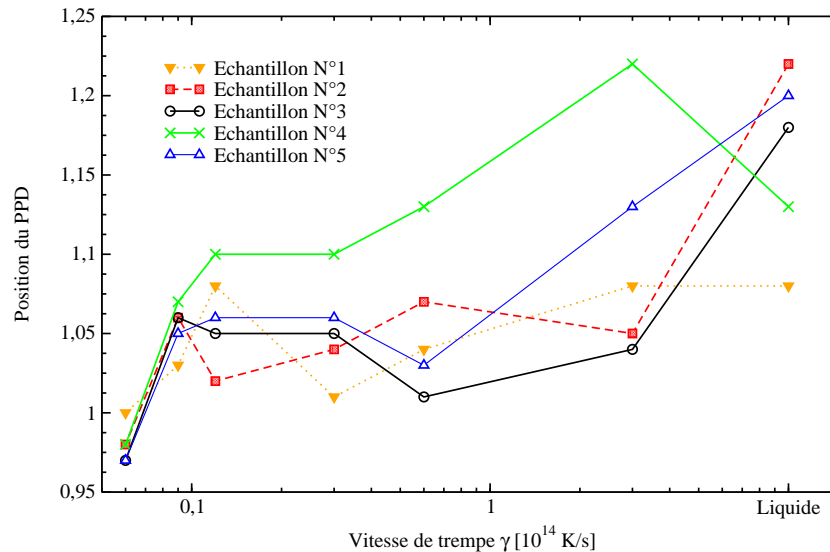


Figure 4.16 *Position du Premier Pic de Diffraction « PPD » depuis les configurations liquides initiales jusqu'aux échantillons vitreux à 300 K. Evolution en fonction de la vitesse de trempe γ .*

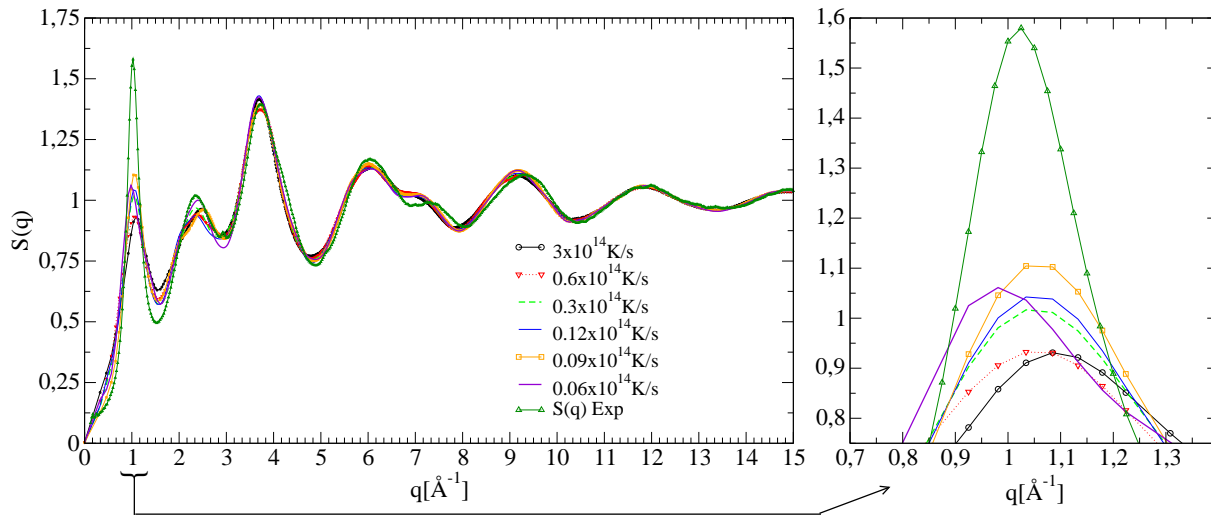


Figure 4.17 Facteurs de structure neutroniques totaux simulés et comparaison avec l'expérience [14]. L'agrandissement correspond au détail de la zone contenant le **Premier Pic de Diffraction** « PPD ».

En effet celle-ci tends à se rapprocher de la valeur de ~ 1.02 mesurée expérimentalement [14] lorsque la vitesse de trempe γ diminue. Toutefois la position du PPD calculée pour les échantillons vitreux ne semble pas être reliée à celle calculée pour les configurations liquides initiales. Les représentations [Fig. 4.15 et 4.16] montrent par conséquent que l'influence des configurations initiales sur la structure des échantillons vitreux, n'est pas avérée dans le cadre de nos modélisations. La phase de trempe semble donc avoir une influence plus importante sur la structure finale du verre que l'échantillon liquide à partir duquel celui-ci a été trempé.

De façon à comparer l'influence de la vitesse de trempe sur la structure des verres GeS₂ nous avons, comme dans le cas des fonctions de distribution radiales partielles, moyenné pour chaque vitesse de trempe les facteurs de structure neutroniques totaux des 5 échantillons vitreux. Ainsi nous avons pu comparer l'évolution des facteurs de structure moyens en fonction de la vitesse de trempe [Fig. 4.17].

Dans un premier temps nous notons la qualité du modèle utilisé pour décrire le GeS₂ vitreux soulignée par le bon accord entre les courbes de la simulation et le spectre expérimental, et ce même pour les plus hautes vitesses de trempe. Bien que les courbes simulées et expérimentales présentent des différences dans la zone de vecteur d'onde q de 0 à 2.5 \AA^{-1} il a déjà été montré [15, 16, 17] que les propriétés physiques des verres obtenus par de tels calculs de dynamique moléculaire sont en bon accord avec l'expérience. Le PPD, signature caractéristique de l'Ordre

à **Moyenne Portée** « OMP » dans les états amorphes, apparaît à $\approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ et est, comme attendu dans de telles simulations, légèrement sous-estimé [2].

Les effets de taille finie peuvent en partie expliquer ce phénomène, cependant nous observons que la diminution de la vitesse de trempe permet globalement d'améliorer le facteur de structure neutronique total calculé et en particulier le PPD [Fig. 4.17].

Ceci met en évidence que l'OMP est également dépendant de la vitesse de trempe. Il faut également souligner que nous n'observons pas d'évolution linéaire du $S(q)$ avec la vitesse de trempe.

Dans le but d'illustrer l'amélioration de la description de l'OMP dans le $S(q)$ avec la diminution de la vitesse de trempe, nous avons calculé pour la zone comprise entre 0 et 2.5 \AA^{-1} la différence entre le facteur de structure neutronique total et :

- 1) le facteur de structure neutronique total du GeS₂ liquide à 2000 K issu de la simulation :

$$S(q)_{exp} - S(q)_{liq} = \Delta S(q)_{exp-liq}$$

- 2) le facteur de structure neutronique total moyen des verres trempés jusqu'à 300 K à la vitesse γ dans nos simulations :

$$S(q)_{exp} - S(q)_{\gamma} = \Delta S(q)_{exp-\gamma}$$

$\Delta S(q)_{exp-liq}$ représente la variation la plus importante entre un $S(q)$ calculé et le $S(q)$ expérimental, et sert ainsi de référence pour les $\Delta S(q)$ calculés aux différentes vitesses de trempe. Le résultat de ce calcul est représenté sur la figure [Fig. 4.18].

Nous pouvons observer qu'en diminuant la vitesse de trempe la différence $\Delta S(q)_{exp-\gamma}$ diminue. En particulier il apparaît que pour des vitesses de trempe supérieur à $0.3 \times 10^{14} \text{ K/s}$ les différences $\Delta S(q)_{exp-\gamma}$ sont très proches de la différence $\Delta S(q)_{exp-liq}$. Pour la plus haute vitesse de trempe ($\gamma = 3 \times 10^{14} \text{ K/s}$) cette différence est même quasi identique au $\Delta S(q)_{exp-liq}$. Ceci indique qu'il n'y pas de réel changement entre l'OMP des verres trempés le plus rapidement et celui de la phase liquide. Nous pouvons donc dire que les *composés* trempés le plus rapidement sont très similaires au liquide et ne peuvent donc être considérés comme des verres de GeS₂ (ce sont des liquides figés). Cette constatation importante permet de mettre en avant la notion de vitesse de trempe maximum à utiliser en dynamique moléculaire pour éviter les interférences entre phase liquide et phase vitreuse.

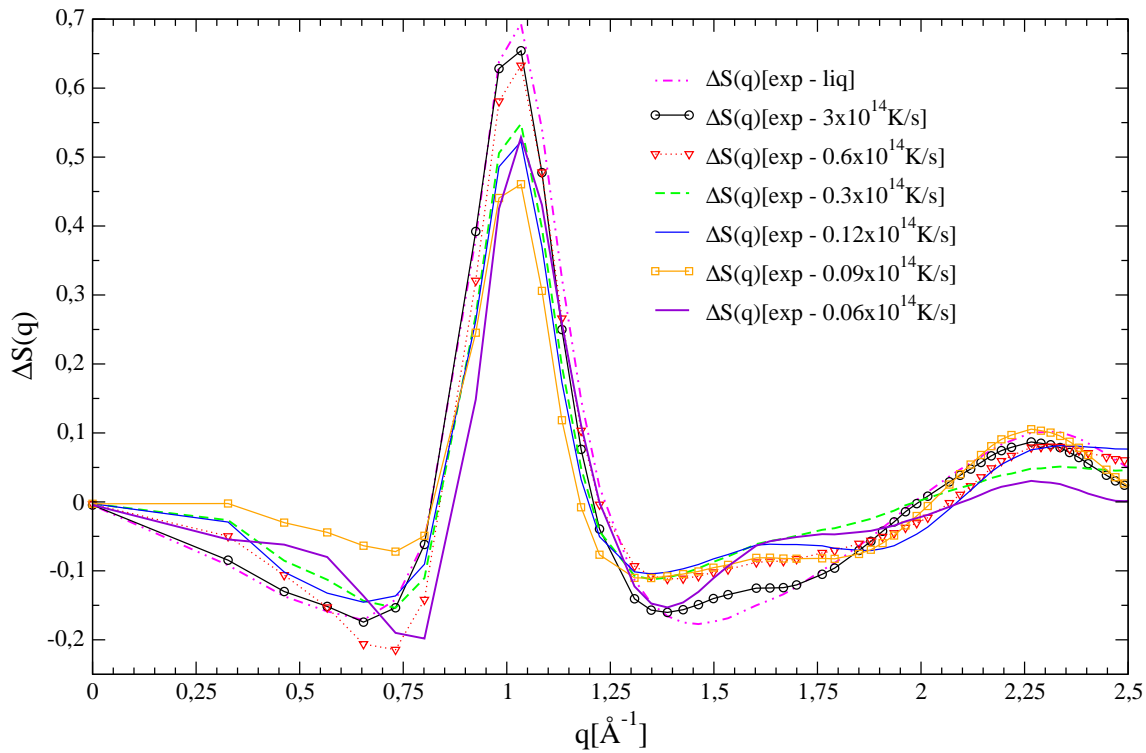


Figure 4.18 $\Delta S(q)$ dans la région du **Premier Pic de Diffraction** « PPD » (cf. texte pour plus d'explications).

Dans le cas de nos simulations cette limite en vitesse se situe entre 0.6×10^{14} K/s et 0.3×10^{14} K/s, néanmoins cette valeur limite est directement reliée à notre méthode de calcul *i.e.* la dynamique moléculaire *ab-initio* et indirectement à notre modèle *i.e.* la nature du verre et les caractéristiques de la description des atomes. Par conséquent la valeur numérique de cette vitesse limite ne peut pas être directement transférée à d'autres systèmes vitreux.

4.3.2.3 Charges dans la matrice vitreuse

Nous n'observons pas de dépendance des charges des atomes avec la vitesse de trempe. Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le cas de la phase liquide, les charges obtenues par le calcul sont caractéristiques pour chaque atome, de son environnement immédiat. Ainsi nous obtenons autant de types de charge pour chaque atome que d'environnements structuraux. Il est donc nécessaire de corrélérer les charges avec l'évolution de la proportion de chaque type d'atome dans ses environnements structuraux locaux en fonction de la vitesse de trempe [Tab. 4.4 and 4.5].

Comme cela était attendu nous avons retrouvé la polarité classique de la liaison Ge-S avec un transfert de charge dans une configuration ordonnée Ge(S₄)_{1/2} de +0.94 pour les atomes de Ge et -0.46 pour les atomes de S. Comme de précédents travaux [15] l'ont déjà montré, la charge des atomes de Ge est toujours positive. Les charges des atomes de S varient de façon plus prononcée en fonction de l'environnement local : de charges fortement négatives pour les S non-pontants (-1.07) jusqu'à des charges quasiment neutres pour des S sur-coordonnés par 3 atomes de Ge. De plus même si la présence d'atome de S chargés positivement dans l'environnement $\text{Ge}^{\text{Ge}} > \text{S-S}$ est confirmé dans ce travail, le tableau [Tab. 4.5] montre que ce type d'environnement structural local disparaît rapidement en diminuant la vitesse de trempe.

Une interprétation de ces résultats pour les composés obtenus à haute vitesse de trempe peut être déduite d'une comparaison avec le tableau [Tab. 4.3], qui représente les charges des atomes dans leurs environnements structuraux locaux et leurs proportions respectives dans le GeS₂ liquide à 2000 K. En effet il apparaît que la configuration du liquide est très similaire, au minimum pour les atomes de S, à celle des verres trempés le plus rapidement [Tab. 4.5]. Ce résultat met en avant l'idée que les verres trempés le plus rapidement sont, au sens littéral, des liquides figés. De plus cela confirme ce que nous avons déjà détecté dans le facteur de structure neutronique total.

La présence de zones chargées, positivement et négativement, a été montrée dans une étude précédente [15] pour les plus hautes vitesses de trempe. Pour confirmer ou infirmer l'existence de telles zones chargées dans la matrice vitreuse aux plus basses vitesses de trempe, nous nous sommes intéressés à la déviation de charge à courte portée ΔQ_{SR} définie pour une particule i par :

$$\Delta Q_{\text{SR}}(i) = q(i) + \sum_{j=1}^{n(i)} \frac{q(j)}{n(j)} \quad (4.4)$$

Ce calcul permet d'évaluer la modification de la charge $q(i)$ d'une particule i en fonction des charges de ses $n(i)$ plus proches voisins (déterminés à partir de la fonction de distribution radiale) et ainsi de déterminer si les charges locales positives ou négatives sont contrebalancées à courte distance.

Dans un échantillon vitreux de GeS₂ à 300 K on constate que la déviation de charge à courte portée n'est pas nulle pour tous les atomes de la matrice vitreuse [Fig. 4.19]. Ainsi dans le $g\text{-GeS}_2$ toutes les charges atomiques ne sont pas contrebalancées à courte portée. Il apparaît que les particules peuvent être séparées en 3 groupes d'après les valeurs de ΔQ_{SR} [Fig. 4.19]. D'une part les particules de $\Delta Q_{\text{SR}} \simeq 0$, et d'autre part les particules de ΔQ_{SR} positif ou négatif suffisamment important pour ne pas être considéré comme égal à zéro [Fig. 4.19].

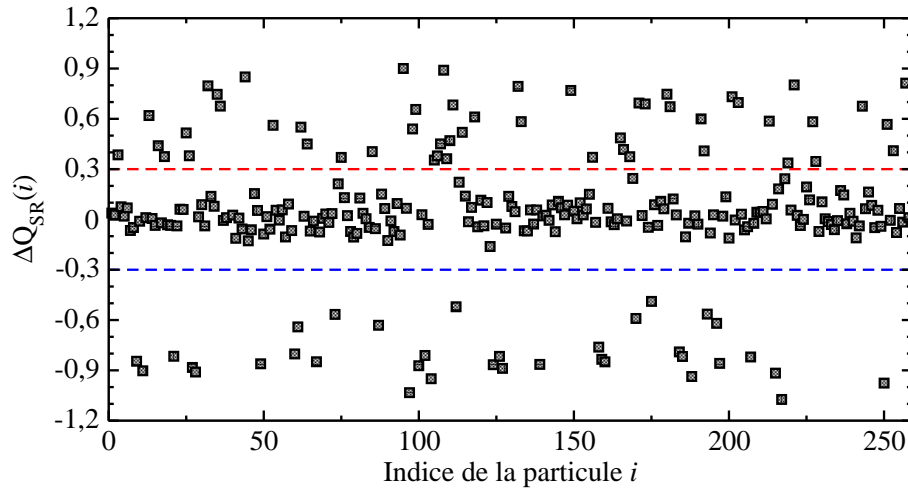


Figure 4.19 ΔQ_{SR} pour chaque particule d'un échantillon vitreux de GeS₂ à 300 K.

Les résultats de l'ensemble de nos travaux nous ont conduit à utiliser pour cela les valeurs limites de -0.3 et de $+0.3$.

Les représentations des structures cristallines et vitreuses GeS₂, obtenues en utilisant les valeurs de ΔQ_{SR} comme échelle de couleurs, permettent de mettre en avant une caractéristique fondamentale du g-GeS₂ [Fig. 4.20]. Dans le cas du cristal α -GeS₂, dans lequel il n'y a aucun défaut de liaison, les charges sont contrebalancées à courte portée et $\Delta Q_{SR} \simeq 0$ pour toutes les particules [Fig. 4.20-a]. En revanche dans le cas d'un verre on constate l'apparition de zones chargées positivement et négativement [Fig. 4.20-b]. Ces zones chargées sont constituées d'au moins 2 atomes plus proches voisins et ayant un ΔQ_{SR} de même signe et suffisamment grand pour ne pas être considéré comme égal à zéro [Fig. 4.20-b].

Dans le tableau [Tab. 4.6] nous avons reporté l'évolution du nombre de zones chargées en fonction de la vitesse de trempe. Le nombre de zones chargées positivement (particules de $\Delta Q_{SR} > +0.3$) est quasiment constant et égal à 9, sans dépendance par rapport à la vitesse de trempe. Le nombre de zones chargées négativement (particules de $\Delta Q_{SR} < -0.3$) diminue légèrement de ~ 20 , pour les échantillons trempés à 3×10^{14} K/s, à ~ 16 pour ceux trempés à une vitesse inférieure à 0.3×10^{14} K/s (ce qui est une fois de plus cohérent avec l'idée de vitesse de trempe maximum à utiliser en dynamique moléculaire). Les zones chargées négativement sont principalement constituées d'atomes de Ge coordonnés à un ou plusieurs atomes de S non-pontants, ainsi que, pour les verres trempés le plus rapidement, de quelques structures du type S-S-Ge.

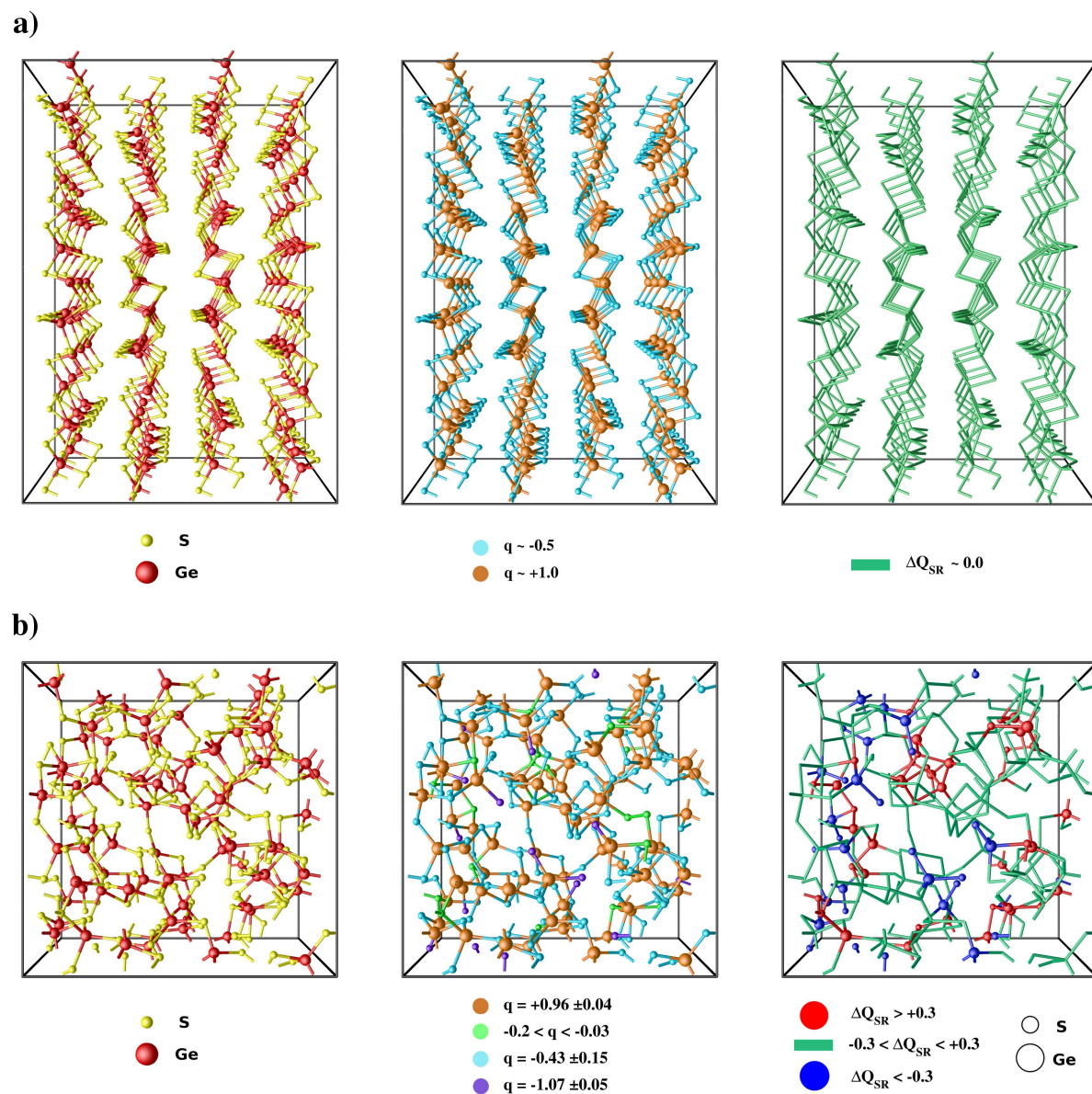


Figure 4.20 Illustration et comparaison des déviations de charge à courte portée **a)** dans un cristal α -GeS₂ et **b)** dans un échantillon vitreux g-GeS₂ à 300 K. Illustration de la présence des zones chargées dans le GeS₂ vitreux à 300 K.

Table 4.6 *Evolution du nombre moyen de zones chargées en fonction de la vitesse de trempe.*

$\gamma (10^{14} \text{ K/s})$	Nombre moyen de zones chargées	
	$\Delta Q_{\text{SR}} > +0.3$	$\Delta Q_{\text{SR}} < -0.3$
3	9.0 ± 1.0	20.8 ± 1.2
0.6	9.0 ± 2.0	19.2 ± 0.8
0.3	8.4 ± 1.6	17.2 ± 0.8
0.12	8.6 ± 1.4	16.0 ± 1.0
0.09	7.8 ± 1.8	15.8 ± 0.2
0.06	9.2 ± 0.8	16.4 ± 0.6

Comme nous l'avons déjà montré [Tab. 4.5] ces structures disparaissent en diminuant la vitesse de trempe. Cette observation corrélée à la diminution de la proportion d'atomes de S non pontants permet d'expliquer la diminution du nombre de zones chargées négativement pour les vitesses de trempe supérieures à $0.3 \times 10^{14} \text{ K/s}$. Les zones chargées positivement sont exclusivement constituées d'atomes de Ge sur-coordonnés par des atomes de S.

Table 4.7 *Nombre moyen de particules par zone chargée en fonction de la vitesse de trempe.*

$\gamma (10^{14} \text{ K/s})$	Nombre moyen d'atomes par zone chargée	
	$\Delta Q_{\text{SR}} > +0.3$	$\Delta Q_{\text{SR}} < -0.3$
3	5.7 ± 0.1	2.1 ± 0.0
0.6	5.2 ± 0.4	2.1 ± 0.1
0.3	5.2 ± 1.1	2.0 ± 0.0
0.12	5.2 ± 0.2	2.1 ± 0.0
0.09	5.2 ± 1.7	2.1 ± 0.0
0.06	4.2 ± 0.2	2.1 ± 0.0

En complément nous avons reporté dans le tableau [Tab. 4.7] le nombre moyen de particules par zone chargée. Il apparaît de façon claire que la taille des zones chargées positivement et négativement reste constante, avec respectivement 5 et 2 atomes par zone, et est donc indépendante de la vitesse de trempe. Il est également important de faire remarquer que dans ces calculs la neutralité globale du verre est toujours respectée. Nos résultats montrent que l'existence de zones chargées dans le GeS₂ vitreux n'est pas influencée par les variations de vitesse de trempe.

Ainsi ils confirment ceux de nos études précédentes et montrent que ces zones chargées étendues (dont la manifestation a été détectée pour d'autres systèmes chalcogénures par Taraskin *et al.* en spectroscopie infrarouge lointaine [18]) reflètent le désordre chimique du verre et sont par conséquent inhérentes à l'état amorphe.

4.3.3 Statistiques d'anneaux

4.3.3.1 Méthodologie

Comme dans le cas de la phase liquide du GeS₂, nous avons choisi pour l'analyse des échantillons vitreux d'évaluer et de comparer les connectivités des particules selon les critères de King, des *plus courts chemins* et des anneaux primitifs [Chap. 3.3.2]. Durant cette étape seul le dixième des configurations obtenues durant la relaxation à 300 K a été analysé. Les résultats qui vont suivre ont donc dans un premier temps été moyennés sur 100 configurations vitreuses à 300 K. Dans un second temps nous avons moyenné pour chaque vitesse de trempe les résultats des 5 échantillons vitreux. Ainsi nous avons pu étudier l'évolution des différentes statistiques d'anneaux et donc de la connectivité de la matrice vitreuse avec la vitesse de trempe. Comme dans le cas du liquide GeS₂ nous avons recherché la meilleure *image* possible de la connectivité des verres GeS₂. Ainsi nous avons étudié jusqu'à quel point les liaisons homopolaires [Chap. 3.3.4.2] et les divers défauts de coordination [Chap. 3.3.4.1] peuvent influencer la construction des anneaux et par la même l'évaluation de la connectivité des verres GeS₂.

Nous avons utilisé un protocole similaire à celui choisi pour la phase liquide [Chap. 4.1.3.1] en comparant les résultats de recherches d'anneaux effectuées en jouant sur la nature des atomes utilisés pour initier la recherche d'anneaux, ainsi que sur les conditions d'enchaînement des particules dans les anneaux. Des notations similaires à celles utilisées dans le cas de la phase liquide [Chap. 4.1.3.1] seront donc utilisées dans cette partie du chapitre (profils de connectivité **A-1**, **A-2**, **B-1** et **B-2** où les termes « profil de connectivité » désignent les 4 grandeurs résultats du calcul de recherche d'anneaux et introduites dans le chapitre [Chap. 3.3.3] : $NAB(t)$, $PNA(t)$, $RNA_{max}(t)$ et $RNA_{min}(t)$). La taille des anneaux sera également exprimée en nombre total de noeuds, la **P**rofondeur **M**aximale de **R**echerche « **PMR** » ayant été fixée à une taille de 30 atomes pour un anneau.

4.3.3.2 Profils de connectivité de référence A-1

La connectivité des phases vitreuses a été analysée selon les critères de King, des *plus courts chemins* et des anneaux primitifs. Pour chaque vitesse de trempe nous avons moyenné les résultats des recherches d'anneaux effectuées sur les 5 échantillons vitreux. Cependant présenter l'intégralité de ces résultats étant irréalisable dans ce manuscrit, nous avons alors choisi de privilégier l'analyse des résultats des recherches d'anneaux *plus courts chemins*. De plus dans un souci de clarté seuls les résultats des calculs des grandeurs $NAB(t)$ et $PNA(t)$ vont être détaillés ci-après.

La figure [Fig. 4.21] représente les grandeurs $NAB(t)$ et $PNA(t)$ moyennes pour les recherches d'anneaux *plus courts chemins* à chaque vitesse de trempe. Sur cette représentation [Fig. 4.21] les résultats relatifs aux échantillons vitreux obtenus avec la plus haute vitesse de trempe 3×10^{14} K/s, quasi-similaires à ceux obtenus à 0.6×10^{14} K/s, ont volontairement été écartés pour privilégier la comparaison directe avec les résultats obtenus dans la phase liquide.

Les premières informations ressortant de l'analyse de ces recherches d'anneaux permettent d'illustrer la différence entre les phases liquides et vitreuses du GeS₂ sur le plan de la connectivité. En effet on remarque tout d'abord que la présence d'anneaux de taille impaire est confirmée dans le verre à 300 K [Fig. 4.21-A-L]. Cependant leurs proportions sont beaucoup moins significatives que dans le liquide à 2000 K [Fig. 4.5].

Les anneaux de taille 4 et 6 noeuds sont, comme dans le liquide, les anneaux les plus caractéristiques des phases vitreuses [Fig. 4.21-A-L]. Globalement leur proportions augmentent de façon significative lors de la trempe. De plus une conséquence importante du passage de l'état liquide à l'état vitreux est mise en avant grâce à la recherche de ces anneaux de petite taille. On constate en effet que ces anneaux, de 4 et 6 noeuds, apparaissent en proportions inverses dans le liquide ($NAB(4) > NAB(6)$) [Fig. 4.21-A] et dans les verres GeS₂ ($NAB(4) < NAB(6)$) [Fig. 4.21-B-F] (cette observation est également vérifiée pour le critère de King et celui des anneaux primitifs). Les particules depuis lesquelles l'analyse renvoie des anneaux de taille 4 et 6 noeuds apparaissent également en proportions inverses dans le liquide ($PNA(4) > PNA(6)$) [Fig. 4.21-G] et dans les verres GeS₂ ($PNA(4) < PNA(6)$) [Fig. 4.21-H-L].

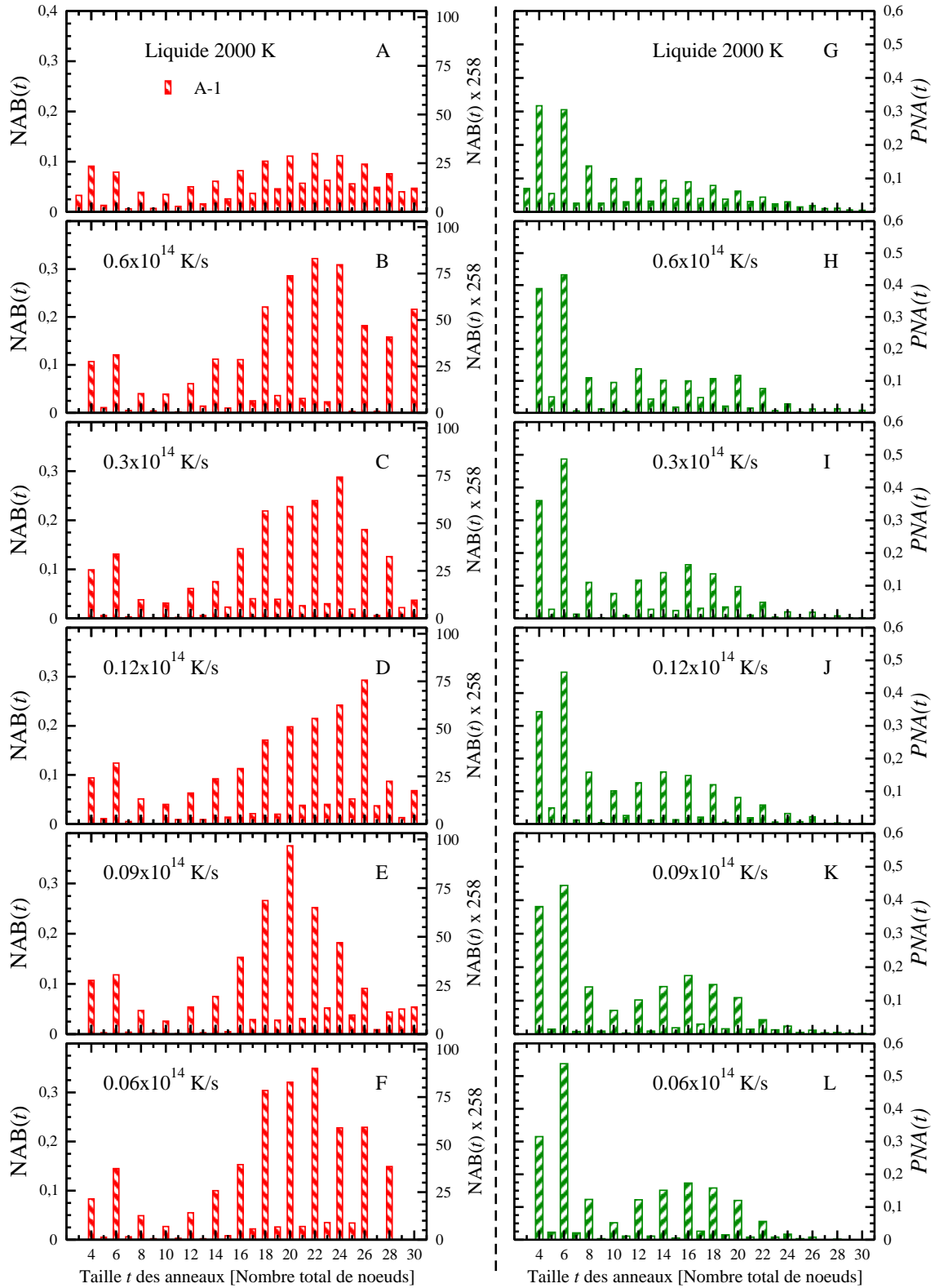


Figure 4.21 Profils de connectivité A-1, $NAB(t)$ et $PNA(t)$, des recherches d'anneaux selon le critère des plus courts chemins dans le GeS₂ à 300 K. Chaque atome est utilisé comme origine des recherches d'anneaux.

Cette modification entre la connectivité du liquide et celle de la matrice vitreuse du GeS₂ illustre qu'un changement important de l'Ordre à Moyenne Portée « OMP » s'est produit durant le processus de trempe. Dans ces conditions la question de l'identification d'une phase de transition de la connectivité lors de la trempe vient se poser naturellement. En ce sens des travaux sont actuellement en cours pour essayer d'identifier le *point* où les proportions des anneaux de taille 4 et 6 noeuds vont s'inverser durant la trempe.

Le passage de l'état liquide à l'état vitreux est également caractérisé par une modification significative des proportions des anneaux d'une taille t comprise entre 12 et 24 noeuds [Fig. 4.21-A-F]. Plus particulièrement on remarque que les proportions d'atomes à partir desquels l'analyse renvoie un anneau d'une taille t comprise entre 12 et 24 noeuds, $PNA(t)$, sont beaucoup plus importantes dans le verre [Fig. 4.21-H-L] que dans la phase liquide [Fig. 4.21-G]. Cette observation illustre une fois de plus l'importance des modifications dans la connectivité du verre par rapport à celle du liquide.

Enfin on remarque dans le verre une très forte diminution du nombre d'anneaux de grandes tailles ($t > 24$) : ces structures qui illustraient l'importance du désordre inhérent à la phase liquide, ont en effet presque disparu dans les verres trempés le plus lentement.

Les résultats de ces recherches d'anneaux renseignent également sur l'effet de la vitesse de trempe γ sur la connectivité des verres GeS₂. Il apparaît tout d'abord que les proportions d'anneaux de taille impaire diminuent fortement avec la vitesse de trempe en particulier pour les petites tailles d'anneaux ($t < 14$). Ceci tend à prouver que l'influence des liaisons homopolaires sur l'OMP diminue avec la vitesse de trempe.

On remarque également que plus le verre est trempé lentement et plus l'écart entre les proportions d'anneaux de taille 4 et 6 noeuds, qui s'inversent durant la trempe, apparaît significatif [Fig. 4.21-B-F]. On constate également une diminution très importante (voir la quasi-disparition) des anneaux de très grande taille ($t > 24$ noeuds) [Fig. 4.21-B-F].

Enfin plus généralement on remarque un décalage dans l'évolution des proportions d'anneaux d'une taille t comprise entre 12 et 24 noeuds. Pour les plus hautes vitesses de trempe un maximum apparaît pour une taille $t = 22 - 24$ noeuds [Fig. 4.21-B-C], puis ce maximum se déplace jusqu'à apparaître à une taille $t = 18 - 20$ noeuds pour les plus basses vitesses de trempe [Fig. 4.21-D-F]. Il est également important de noter que la proportion de particules depuis lesquelles l'analyse renvoie un anneau d'une taille t comprise entre 12 et 24 noeuds, augmente en diminuant la vitesse de trempe [Fig. 4.21-H-L].

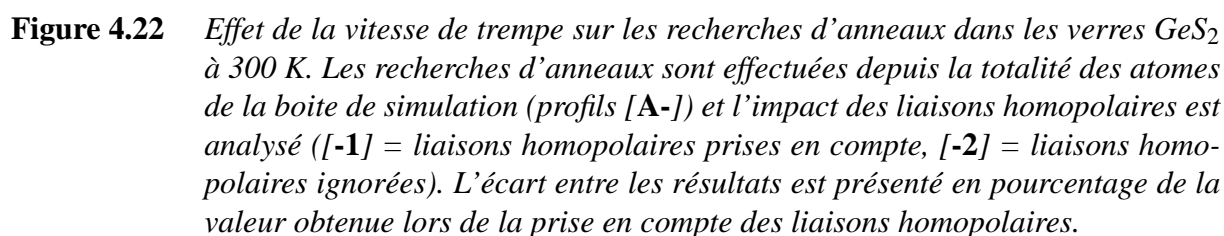
Cette modification de la connectivité avec la vitesse de trempe est en accord avec la diminution du désordre structural déjà observé lors de l'analyse des fonctions de distribution radiales

[Chap. 4.3.2.1] et du facteur de structure neutronique [Chap. 4.3.2.2] des échantillons vitreux. On constate de façon générale que les proportions d'anneaux ($NAB(t)$ [Fig. 4.21-B-F]) et de particules impliquées dans des anneaux ($PNA(t)$ [Fig. 4.21-H-L]), tendent à ce rapprocher fortement de celles relevées dans la phase cristalline α du GeS₂ [A. B.3]. Une étude sur la nature des liaisons entre atomes premiers et seconds voisins dans les verres GeS₂ présentée en annexe [A. D] a également permis d'illustrer que les blocs de construction caractéristiques de la maille cristalline α -GeS₂ se retrouvent dans les échantillons vitreux. Ce comportement illustre une fois de plus l'évolution de la structure du verre, dont le désordre diminue avec la vitesse de trempe. De manière générale l'importance des écarts types (non présentés) sur $NAB(t)$ et $PNA(t)$ suggère que les connectivités des 5 échantillons vitreux à chaque vitesse de trempe sont relativement différentes. L'analyse de la connectivité moyenne de ces échantillons revient d'une certaine façon à étudier un ensemble de sous réseaux sélectionnés parmi la grande variété de structures locales qu'il est envisageable de rencontrer dans un système de taille bien plus importante.

4.3.3.3 Impact des défauts de liaison

Afin de déterminer l'impact des défauts de liaison sur les mesures de connectivité dans les verres GeS₂ nous avons comparé les résultats des différentes méthodes de mesure de connectivité utilisées (A-1, A-2, B-1 et B-2). L'influence de la vitesse de trempe sur les modifications de la connectivité par ces défauts de coordination a pu être analysée. Pour chaque échantillon vitreux les recherches d'anneaux ont été effectuées sur les 100 configurations choisies pour établir le profil de référence A-1. Nous avons comme pour la phase liquide choisi de comparer les grandeurs $NAB(t)$ issues des profils de connectivité en exprimant l'écart entre chaque méthode en termes d'un pourcentage de la valeur obtenue dans la méthode choisie comme référence [Eq. 4.2]. Enfin nous avons privilégié deux comparaisons, la première pour déterminer l'impact des liaisons homopolaires [Fig. 4.22] et la seconde pour déterminer l'influence de la nature des atomes choisi comme origine des recherches d'anneaux [Fig. 4.23].

Comme dans la phase liquide l'influence des liaisons homopolaires est avérée [Fig. 4.22-A-R]. Globalement leur influence diminue pour les petites tailles d'anneaux ($t < 12$) mais augmente pour les grandes tailles d'anneaux ($t \in [22 - 30]$) en diminuant la vitesse de trempe [Fig. 4.22-A-R]. Ce comportement est parfaitement en accord avec la diminution du désordre avec la vitesse de trempe. En effet, pour une faible vitesse de trempe, la matrice vitreuse étant plus *ordonnée*, la création d'un défaut de liaison ne va avoir que peu d'incidence sur l'OMP (sauf dans la région proche du défaut).



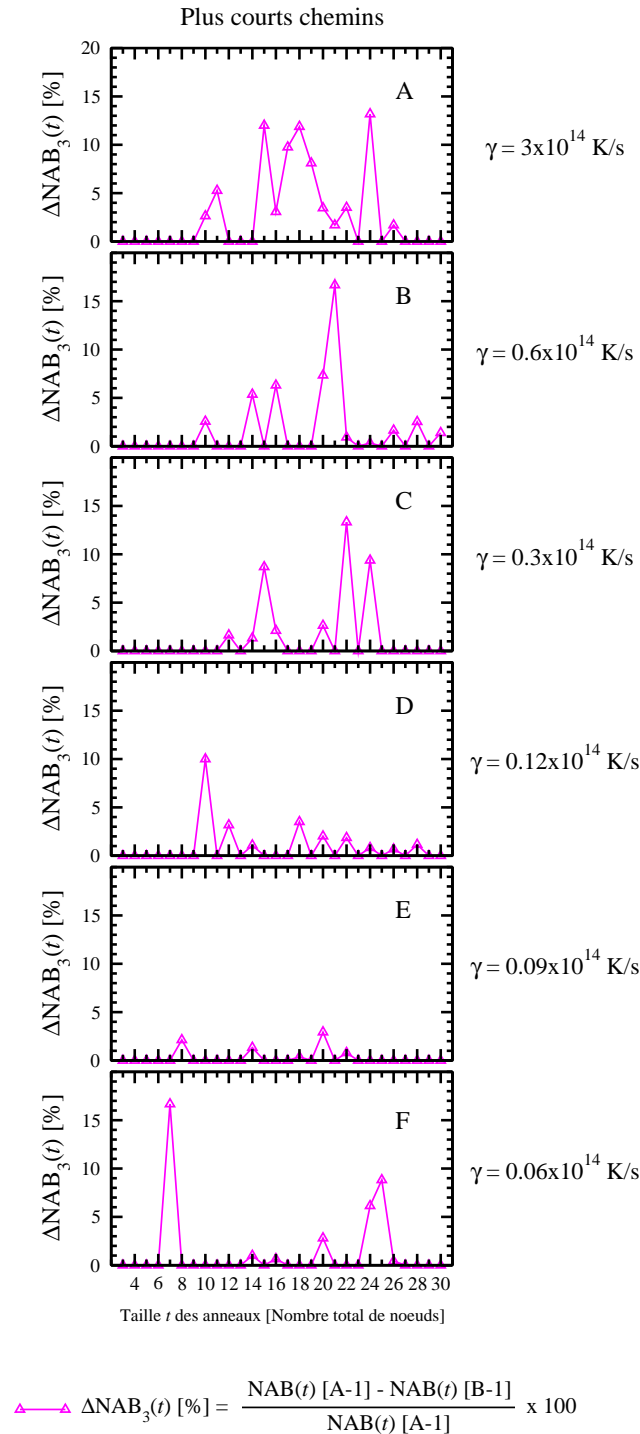


Figure 4.23 Effet de la vitesse de trempe sur les recherches d'anneaux plus courts chemins dans les verres GeS₂ à 300 K. Les liaisons homopolaires sont prises en compte dans l'analyse (profils [-1]). La nature des atomes choisis comme origine des recherches d'anneaux est analysée ([A-] = tous les atomes du système et [B-] = uniquement les atomes de Ge). L'écart entre les résultats est présenté en pourcentage de la valeur obtenue en utilisant la totalité des atomes du système comme origine des recherches d'anneaux.

Cependant compte tenu des dimensions de la boîte de simulation et de la distance maximale séparant 2 atomes dans le verre, respectivement ~ 15 et ~ 14 en nombre de liaisons chimiques, il est vraisemblable que l'impact du défaut de liaison soit statistiquement plus important pour des anneaux de grandes tailles.

De la même façon que dans la phase liquide les calculs ont montré que l'analyse de la connectivité selon les critères de King et des anneaux primitifs, n'est pas dépendante de l'espèce chimique à l'origine de la recherche d'anneaux. Dans le cas des *plus courts chemins* en revanche, une différence significative apparaît entre les profils **A-1** et **B-1**. Ceci est illustré sur la figure [Fig. 4.23]. L'influence des atomes choisis pour initier les recherches d'anneaux *plus courts chemins* est avérée pour les plus hautes vitesses de trempe : $\Delta NAB_3(t) \neq 0$ [Fig. 4.23-A-C]. Cependant l'influence de l'espèce chimique sur la mesure de connectivité diminue fortement avec la vitesse de trempe [Fig. 4.23-D-F]. Les différences entre les verres trempés lentement et ceux trempés rapidement ressortent de façon significative de cette analyse, en particulier on peut noter que la valeur de $\Delta NAB_3(t)$ pour les verres trempés le plus rapidement [Fig. 4.23-G,H] est très voisine de celle calculée pour le liquide GeS₂ à 2000 K [Fig. 4.7]. Ceci indique que la connectivité de ces systèmes est encore très proche de celle du liquide GeS₂, et par la même rejoint la notion de vitesse de trempe limite déjà proposée précédemment.

4.3.3.4 Relation entre la connectivité et les zones chargées

Dans le but de relier les mesures de connectivité à l'existence des zones chargées caractéristiques de la matrice vitreuse du GeS₂ nous avons défini une grandeur, F_c , contenant pour une particule et une **P**rofondeur **M**aximale de **R**echerche « PMR » donnée, l'information résultant des recherches d'anneaux. Ce facteur décrivant la connectivité des atomes sur le plan des anneaux, F_c , est défini pour une particule i de l'espèce chimique α par la relation :

$$F_c(i) = \frac{N_l(i)}{N_{l_{moy}}(\alpha)} \quad (4.5)$$

où $N_l(i)$ représente le nombre de tailles d'anneaux différentes que la recherche renvoie pour la particule i , et $N_{l_{moy}}(\alpha)$ le nombre « moyen » de longueurs différentes d'anneaux pour les atomes de l'espèce chimique α dans la matrice vitreuse. Pour cette étude il devient également nécessaire d'initier les recherches d'anneaux depuis la totalité des atomes de la boîte de simulation.

La valeur de F_c dépend d'une part de la PMR utilisée et d'autre part du choix de traitement des défauts de liaisons pendant la recherche d'anneaux. Diminuer la PMR ou ne pas considérer certains défauts de liaison augmente en effet l'approximation sur le calcul final, des tailles d'anneaux pouvant être non comptabilisées.

Dans un système cristallin, avec une PMR suffisante pour englober l'ensemble des anneaux de la maille étudiée, le facteur de connectivité prendra systématiquement une valeur de 1 (en séparant si nécessaire les différentes positions cristallographiques). Chaque atome se trouvera en effet dans l'environnement standard relatif à l'espèce chimique à laquelle il appartient. Dans un système désordonné, le F_c d'une particule sous-coordonnée sera inférieur à 1. Cette particule intervenant dans la construction d'un nombre statistiquement plus faible d'anneaux qu'une particule de coordination standard, la probabilité que ces anneaux soient de tailles différentes sera plus petite. De même le F_c d'une particule sur-coordonnée sera supérieur à 1, celle-ci intervenant dans la construction d'un nombre statistiquement plus grand d'anneaux qu'une particule de coordination standard, la probabilité que ces anneaux soient de tailles différentes sera plus grande.

Nous avons ainsi étudié les corrélations entre le facteur de connectivité $F_c(i)$ et la déviation de charge à courte portée $\Delta Q_{SR}(i)$ de chaque particule i . En d'autres termes nous avons essayé de déterminer, pour une même particule i de la matrice vitreuse, s'il est possible de relier la valeur de $F_c(i)$ à la valeur de $\Delta Q_{SR}(i)$.

La figure [Fig. 4.24] illustre ce travail, et permet de comparer, pour les différents types d'anneaux, les corrélations entre le facteur de connectivité et la déviation de charge à courte portée, sur un échantillon vitreux trempé à 0.06×10^{14} K/s. Les résultats des analyses effectuées selon le critère de King ou celui des anneaux primitifs sont insuffisants pour établir une relation entre ces types anneaux et les zones chargées. Dans le cas des anneaux de King la corrélation est en effet pratiquement inexistante pour les atomes de Ge [Fig. 4.24-A], et dans le cas des anneaux primitifs les corrélations sont inexistantes aussi bien pour les atomes de Ge que pour les atomes de S [Fig. 4.24-E,F].

Cependant dans le cas des *plus courts chemins* on constate qu'une corrélation apparaît entre le facteur de connectivité et la déviation de charge à courte portée. On remarque que les particules ayant un ΔQ_{SR} fortement négatif ont un F_c pratiquement nul, ces particules sont donc caractérisées par une très faible connectivité. Les particules ayant un ΔQ_{SR} proche de zéro ont un F_c dont la valeur est proche de 1, ces particules ont une connectivité équivalente à la connectivité standard de leur espèce chimique dans la matrice vitreuse. Enfin les particules ayant un ΔQ_{SR} positif ont un F_c supérieur à 1, leur connectivité est donc plus importante que la connectivité

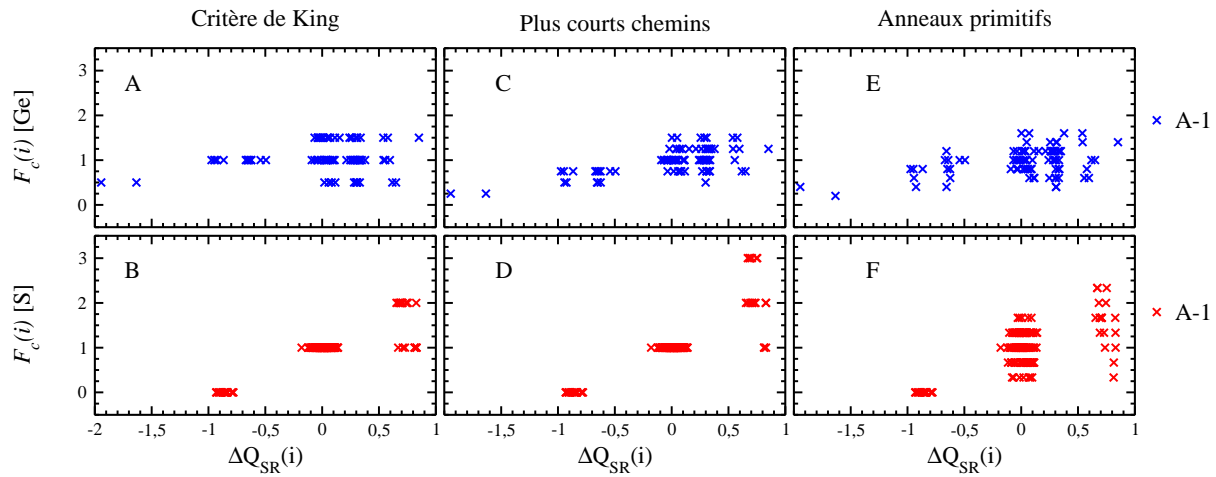


Figure 4.24 Corrélations entre le facteur de connectivité F_c et la déviation de charge à courte portée ΔQ_{SR} dans un verre trempé 0.06×10^{14} K/s. Les recherches d'anneaux sont effectuées dans pour les profils **A-1** et avec une **Profondeur Maximale de Recherche** « PMR » égale à 30 noeuds.

moyenne de l'espèce chimique considérée. Ces observations permettent de confirmer l'importance des anneaux *plus courts chemins* dans l'analyse des propriétés structurales des matrices vitreuses GeS₂. Cependant il apparaît que la séparation des particules en fonction du facteur de connectivité est sensiblement différente de celle en fonction de la déviation de charge à courte portée. Ainsi la séparation selon les valeurs de ΔQ_{SR} reste valable pour les atomes de S avec $F_c = 0.0$, $F_c = 1$ et $F_c \geq 2$ pour respectivement $\Delta Q_{SR} < -0.3$, $\Delta Q_{SR} \in [-0.3, 0.3]$ et $\Delta Q_{SR} > 0.3$. Mais elle est modifiée pour les atomes de Ge avec $F_c \in [0.0, 0.3]$, $F_c \in [0.4, 0.7]$ et $F_c > 0.7$ pour respectivement $\Delta Q_{SR} < -1.5$, $\Delta Q_{SR} \in [-1, +0.3]$ et $\Delta Q_{SR} > +0.3$. Enfin on remarque sur les figures [Fig. 4.24-C] et [Fig. 4.24-D] que pour un très petit nombre de particules la valeur du facteur de connectivité n'est pas corrélée à celle de la déviation de charge à courte portée.

Des corrélations similaires entre le facteur de connectivité F_c et la déviation de charge à courte portée ont été observées quelque soit la vitesse de trempe de l'échantillon vitreux étudié. La suite de ce travail est actuellement en cours afin de déterminer l'impact de la vitesse de trempe sur le facteur de connectivité d'une façon similaire à celle proposée pour les zones chargées [Chap. 4.3.2.3].

Enfin il est important de faire remarquer que, si la charge d'un atome dans la matrice vitreuse est fonction de son environnement immédiat, il est impossible de corrélérer directement cette charge au nombre de premiers voisins de l'atome considéré. De la même façon il a été impossible, en

particulier pour les atomes de Ge, d'établir une corrélation directe entre la charge et le facteur de connectivité F_c de cet atome.

4.4 Conclusion et développements

En utilisant la dynamique moléculaire *ab-initio* nous avons modélisé le processus de trempe expérimental afin d'étudier plusieurs échantillons vitreux de GeS₂ ayant des historiques de formation différents. Notre travail s'est en particulier axé autour de l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés structurales et électroniques du verre.

Dans un premier temps nous avons choisi d'étudier le liquide GeS₂ à 2000 K, point de départ du processus de trempe. Ainsi nous avons montré que le désordre de ce système se manifeste à différents niveaux. D'une part par la grande variété de distribution des distances inter-atomiques et des structures de coordination locales, d'autre part par la présence de nombreux anneaux de grande taille et/ou de taille impaire, recensés lors de l'analyse de la connectivité. La connectivité de la phase liquide a en effet été étudiée en détail en utilisant les différentes techniques de recherches d'anneaux. Ce travail a permis d'illustrer l'influence des nombreux défauts de liaison inhérents à la structure du liquide dans les méthodes d'analyse de la connectivité. De plus les résultats des différentes recherches d'anneaux ont également permis de mettre en avant l'importance des anneaux de taille 4 et 6 dans la description de la structure du liquide GeS₂ à 2000 K.

Pour l'analyse de la phase de trempe nous avons proposé deux méthodes de détermination de la température de transition vitreuse. Un manque de statistiques flagrant dans nos analyses est ressorti dans chacune des deux techniques utilisées pour tenter de décrire cette étape cruciale du passage à l'état vitreux. La première, basée sur l'analyse des variations de l'énergie potentielle au cours de la trempe, a permis d'obtenir la tendance de variation de T_g avec la vitesse de trempe. Ainsi l'extrapolation des résultats à des vitesses expérimentales, est apparue en bon accord avec les données obtenues en laboratoire. La seconde basée sur l'analyse des variations de l'intensité et de la position du **Premier Pic de Diffraction** « PPD » du facteur de structure neutronique total durant la trempe a donné des résultats insatisfaisants en grande partie imputables au manque de statistiques. Pour ces deux méthodes des analyses supplémentaires, incluant un nombre important de points pour chaque vitesse de trempe, permettraient de

confirmer ou d'infirmer ces résultats.

Enfin l'effet de la vitesse a été clairement illustré par nos analyses des échantillons vitreux. Comme cela était attendu nous avons en effet constaté une diminution du désordre global des matrices vitreuses avec la vitesse de trempe. Nous avons également observé que l'Ordre à Moyenne Portée « OMP » des verres GeS₂ est dépendant de la vitesse de trempe utilisée. Précisément l'analyse du facteur de structure neutronique total a permis de mettre en avant la notion de vitesse de trempe limite à utiliser en simulation afin d'obtenir un « verre ». Utiliser une vitesse de trempe trop importante conduit en effet à une structure dont l'OMP est trop proche de celui du liquide. L'analyse de l'évolution des charges atomiques avec la vitesse de trempe a conforté cette idée de vitesse de trempe limite. De plus la présence de zones chargées positivement et négativement a été confirmée dans chaque échantillon vitreux indépendamment de la vitesse de trempe utilisée lors de sa formation. Nos analyses montrent donc que l'existence de telles zones chargées est une caractéristique des verres GeS₂ et donc vraisemblablement des systèmes amorphes à forts transferts de charge.

Les recherches d'anneaux dans les systèmes vitreux GeS₂ ont révélé des différences fondamentales entre la connectivité du liquide et celle du verre GeS₂. D'un point de vue général la connectivité évolue fortement avec le passage de l'état liquide à l'état vitreux. L'effet de la trempe est en particulier visible sur les éléments caractéristiques de la phase liquide et de la phase vitreuse. Ainsi le rapport des proportions des anneaux de taille 4 et 6 est inversé lors de la trempe. Cette modification importante de la connectivité illustre d'une manière nouvelle la modification de l'OMP à la transition vitreuse et ouvre la voie à une nouvelle possibilité de détermination de la température de transition vitreuse.

Nous avons enfin proposé une grandeur unique pour essayer de caractériser la connectivité globale de chaque particule sur le plan des anneaux. Dans le cas des anneaux *plus courts chemins* une corrélation intéressante a été observée entre le facteur de connectivité F_c et la déviation de charge à courte portée à l'origine de la définition des zones chargées dans la matrice vitreuse. Ainsi les particules ayant un ΔQ_{SR} négatif ont un facteur de connectivité F_c proche de zéro (connectivité inférieure à celle dans le cristal), celles ayant un ΔQ_{SR} proche de zéro ont un F_c proche de 1 (connectivité \simeq à celle dans le cristal) et celles ayant un ΔQ_{SR} positif ont un F_c supérieur à 1 (connectivité supérieure à celle dans le cristal).

Les informations susceptibles d'être présentées dans ce chapitre ont du être limitées, d'une part pour éviter une surcharge d'informations et d'autre part pour une question de gestion du temps au moment de la rédaction du manuscrit. On notera en particulier que plusieurs calculs relatifs

à l'étude de la connectivité et des recherches d'anneaux introduits dans le chapitre [Chap. 3.3] non pas été présentés dans ce chapitre. Ces calculs ont cependant été réalisés sur l'ensemble des systèmes analysés, les résultats sont en cours de traitement et feront l'objet de publication(s) ultérieure(s).

Bibliographie

- [1] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M. A. Hazle, and R. K. Grasselli. *Phys. Rev. B*, **33**(8) :5421–5434 (1986). (Pages 98, 118, 119, 120, 122, XXVIII et XXIX.)
- [2] S. Blaineau, P. Jund, and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **67**(9) :094204 (2003). (Pages 19, 42, 98, 99, 102, 127 et 190.)
- [3] K. Maruyama, H. Ebata, S. Suzuki, Misawa M., S. Takeda, and Y. Kawakita. *J. Non-Cryst. Solids.*, **250-252**(2) :483–487 (1999). (Pages 98, 99, 102, 103, 188, 189, 190, 195, 198, 199, 201, 202 et 203.)
- [4] P. H. Gaskell and D. J. Wallis. *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1) :66–69 (1996). (Pages 12 et 102.)
- [5] P.-O. Lödin. *J. Chem. Phys.*, **18**(3) :365 (1955). (Page 103.)
- [6] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **23**(10) :1833 (1955). (Page 103.)
- [7] R. Brüning and K. Samwer. *Phys. Rev. B*, **46**(18) :11318–11322 (1992). (Pages 117 et 118.)
- [8] R. Brüning and M. Sutton. *Phys. Rev. B*, **49**(5) :3124–3130 (1994). (Pages 117 et 118.)
- [9] W. Gotze and L. Sjogren. *Rep. Prog. Phys.*, **55**(3) :241–376 (1992). (Pages 16, 117 et 118.)
- [10] I. Petri and P. S. Salmon. *J. Non-Cryst. Solids.*, **293-295** :169–174 (2001). (Pages 19, 21, 118, 119, 120 et XXIX.)
- [11] F. Xingwei, W. J. Bresser, and P. Boolchand. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(23) :4422–4425 (1997). (Pages 118, 119 et XXIX.)
- [12] S. Blaineau-Ortega. *Propriétés physico-chimiques des verres chalcogénures GeS_2 et $x\text{Na}_2\text{S}-(1-x)\text{GeS}_2$: une étude par dynamique moléculaire ab-initio*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 (2005). (Pages 52, 119, 150, 171, 172 et 202.)
- [13] L. Cai and P. Boolchand. *Phil. Mag. B*, **82**(15) :1649–1657 (2002). (Pages 19 et 120.)
- [14] E. Bychkov, M. Fourmentin, Miloshova M., and C Benmore. *ILL Millennium Symposium - Grenoble, France April 6-7*. page 54 (2001). (Pages 12, 19, 126 et 202.)

-
- [15] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **70**(18) :184210 (2004). (Pages 19, 21, 31, 42, 126, 129, 190, 204 et 205.)
- [16] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **69**(6) :064201 (2004). (Pages 19, 87, 126 et 190.)
- [17] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **74**(18) :054203 (2006). (Pages 20, 21 et 126.)
- [18] S. N. Taraskin, S I. Simdyankin, S. R. Elliott, J. R. Neilson, and T. Lo. *Phys. Rev. Lett.*, **97**(5) :055504 (2006). (Page 133.)

ETUDE D'UN VERRE GeS_2 DOPÉ AU SODIUM : $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$

Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques d'un verre GeS_2 dopé au sodium de formule $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$. Dans une première partie les techniques utilisées pour obtenir les échantillons vitreux sont présentées. Dans une seconde partie les caractéristiques structurales sont détaillées, enfin dans une troisième partie l'attention est portée sur l'analyse des propriétés dynamiques et en particulier sur l'étude des phénomènes de conduction dans les échantillons étudiés.

5.1 Modélisation des verres $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$

5.1.1 Création des échantillons vitreux dopés

Afin de préparer les échantillons de verres thiogermanates de sodium nous avons utilisé le système liquide de GeS_2 contenant 258 particules, que nous avons obtenu après la fonte du cristal $\alpha\text{-GeS}_2$ dans la méthode de « Cook and Quench » [A. C]. Dans cette phase liquide des tétraèdres GeS_4 sont alors choisis aléatoirement et remplacés par des groupements artificiels Na_2S_3 jusqu'à ce que la concentration en modificateur de réseau $\text{Na}^+ x = 0.33$ soit atteinte. Nous suivons ainsi la procédure utilisée sur des verres à base de SiO_2 , qui permet de maintenir constant le nombre d'atomes N du système [1]. La boîte de simulation est ensuite portée à la

densité expérimentale [2] en subissant une légère homothétie pour obtenir un cube d'arête $a = 18.629 \text{ \AA}$ ($\rho = 2.583 \text{ g/cm}^3$) qui va être le point de départ de notre étude.

L'échantillon est alors fondu à la température de 2000 K, de sorte que celui-ci perde la mémoire de la configuration artificielle précédente, et devienne un échantillon liquide homogène $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$. Cet échantillon liquide va être trempé de 2000 à 300 K de manière à obtenir un verre GeS_2 dopé au sodium. Durant la trempe des configurations vont également être sélectionnées et étudiées à différentes gammes de température. En effet dans les zones de températures proches de 1000, 800 et 600 K une configuration est choisie aléatoirement puis relaxée à la température considérée. Les propriétés structurales, électroniques et dynamiques du verre dopé à 300 K obtenu en fin de trempe ainsi que celles de chacun des échantillons obtenus au cours de la trempe vont être étudiées et comparées.

5.1.2 Méthodologie

Comme dans le cas du GeS_2 pur les simulations sur les verres dopés au sodium ont été réalisées en utilisant le code FIREBALL96. Les calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés dans l'ensemble microcanonique (NVE) et les équations de Newton ont été intégrées en utilisant un pas de temps Δt de 2.5 fs, de plus seul le point Γ a été utilisé pour échantillonner les points k de la zone de Brillouin.

L'échantillon artificiel obtenu après l'insertion des modificateurs de réseau Na^+ a été fondu à la température de 2000 K pendant 60 ps (24 000 itérations). Le liquide GeS_2 dopé au sodium ainsi obtenu a été trempé linéairement de 2000 à 300 K à la vitesse de $3 \times 10^{14} \text{ K/s}$. Les différentes configurations $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ sauvegardées au cours de la trempe à des températures de 1000, 800, 600 et 300 K ont été relaxées durant 125 ps et les informations ont été sauvegardées tous les 20 pas de dynamique moléculaire de manière à obtenir les 2500 configurations sur lesquelles les résultats qui vont être présentés ont été moyennés.

D'un point de vue technique l'intégralité des calculs de cette étude, depuis l'insertion des modificateurs de réseau Na^+ dans le système jusqu'à l'analyse des différents verres dopés, a été réalisée au Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur « CINES » à Montpellier. En particulier grâce à la capacité du code à tourner sur l'architecture SGI origin 3800 à mémoire partagée, en utilisant la parallélisation OpenMP réalisée par Sébastien Blaineau-Ortega [3]. A raison de 4 processeurs par calcul [3], environ un an de travail a été nécessaire sur les machines du CINES pour obtenir l'intégralité des résultats de cette étude.

5.2 Propriétés structurales du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$

Il est à l'heure actuelle impossible de comparer les résultats de nos calculs à des données expérimentales, cependant nous avons pu observer le comportement de notre modèle en fonction des conditions de température auxquelles il a été soumis. Ainsi nous avons constaté un accord idéal entre l'évolution des caractéristiques structurales du verre dopé avec la température et celle attendue pour des systèmes vitreux dans les mêmes conditions.

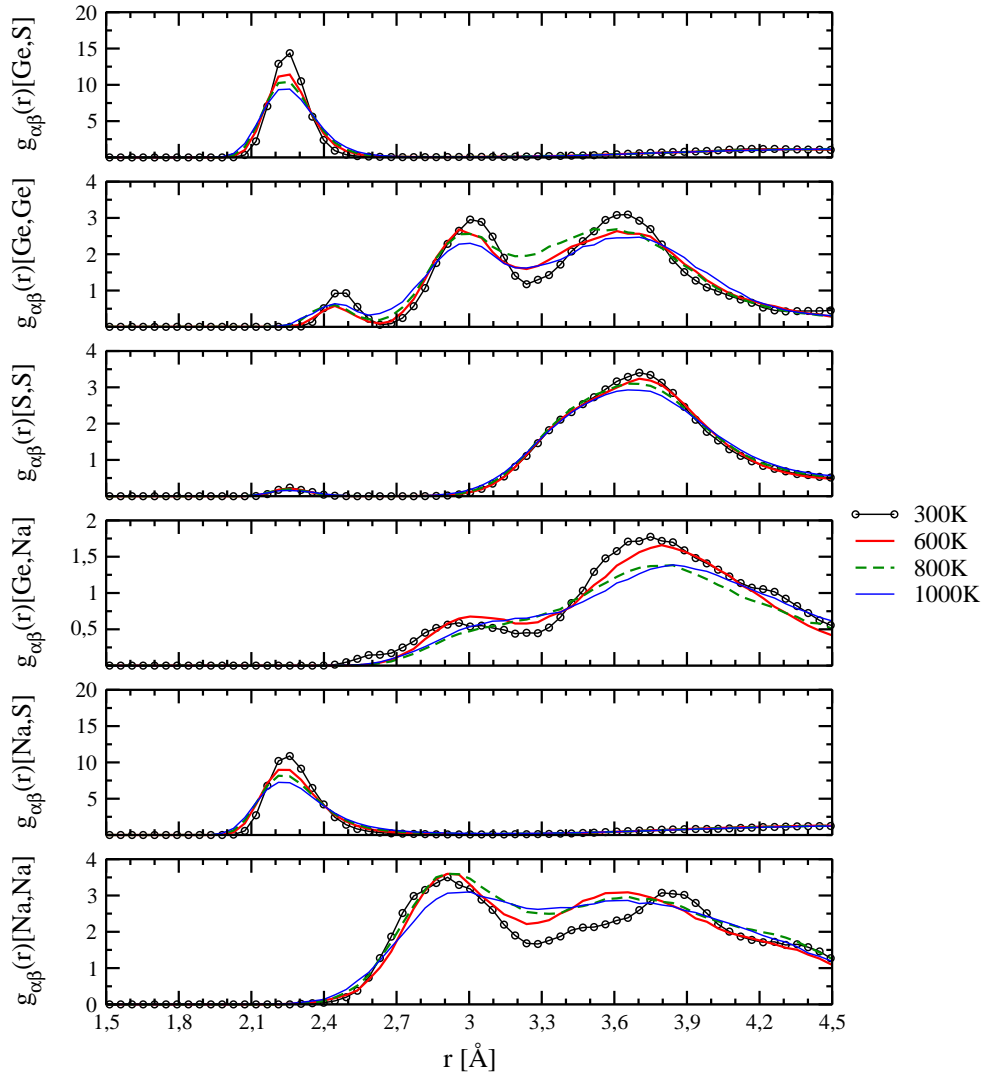


Figure 5.1 Comparaison des fonctions de distribution radiales partielles des verres GeS_2 dopés au sodium pour les températures de 300, 600, 800 et 1000 K.

Ces résultats sont illustrés sur la figure [Fig. 5.1] qui représente l'évolution des différentes fonctions de distribution radiales partielles, $g_{\alpha\beta}(r)$, du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ (Ge-Ge, Ge-S, Ge-Na, S-Na, S-S et Na-Na) avec la température. En effet dans chaque cas il apparaît que l'intensité des pics des $g_{\alpha\beta}(r)$ augmente en diminuant la température, de plus la largeur de ces pics diminue avec la température. Les pics deviennent donc de plus en plus étroits et intenses en diminuant la température. Le comportement physique attendu du modèle est donc bien observé ce qui permet, en attendant des comparaisons expérimentales, de donner une première information sur la qualité de la description utilisée pour modéliser le verre GeS_2 dopé au sodium.

On remarque également que les seconds pics des $g_{\alpha\beta}(r)$ partielles Ge-Na et Na-Na se décalent légèrement en diminuant la température. Ainsi la distance moyenne entre atomes de germanium et de sodium seconds voisins semble diminuer avec la température, tandis que la distance moyenne entre atomes de sodium seconds voisins semble augmenter en diminuant la température. De nouvelles simulations à des températures similaires permettraient de confirmer ces observations.

5.3 Propriétés dynamiques du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$

Le principal objectif de cette étude a été de déterminer les critères méthodologiques nécessaires à l'étude des phénomènes de diffusion dans les verres dopés au sodium. Parmi ces conditions d'étude figurent d'une part le temps de simulation et d'autre part la température de l'échantillon. En effet pour pouvoir observer et étudier la diffusion il est nécessaire de s'assurer que sur l'échelle de temps considérée la mobilité des ions soit suffisamment importante pour atteindre le régime diffusif. De la même façon pour pouvoir atteindre le régime diffusif il est nécessaire que sur l'échelle de temps choisie la température de l'échantillon étudié soit suffisamment importante.

5.3.1 Déplacement carré moyen

La première étape de notre travail a consisté à comparer le **Déplacement Carré Moyen** « DCM » des particules de sodium obtenu pour chacun des échantillons dopés, nous avons ainsi pu observer l'effet de la température sur la mobilité des atomes de sodium [Fig. 5.2].

Ainsi un déplacement significatif des particules de sodium n'est observable qu'à partir d'une température de l'échantillon vitreux de 800 K.

Si le régime diffusif demeure inaccessible compte tenu des échelles de température et de temps

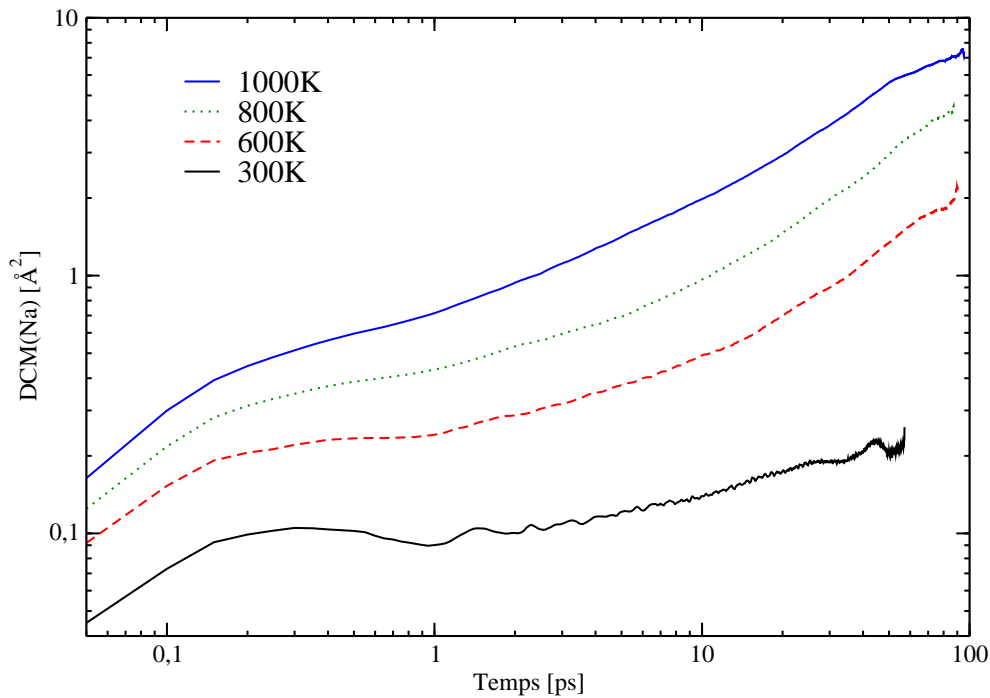


Figure 5.2 Comparaison du **D**éplacement **C**arré **M**oyen « DCM » des atomes de sodium obtenus pour les différentes températures étudiées : 300, 600, 800 et 1000 K (échelle log-log).

choisies dans nos simulations, il semble envisageable de l'atteindre pour des conditions de température équivalentes mais sur une échelle de temps beaucoup plus longue.

5.3.2 Les chemins de diffusion

De façon à vérifier et compléter les informations relatives au déplacement des atomes de sodium obtenues en calculant le DCM, nous nous sommes intéressés en détail aux déplacements des atomes de sodium ayant les plus forts DCM individuels sur la durée totale des différentes simulations. Les figures [Fig. 5.3, 5.3, 5.5 et 5.6] représentent les projections sur les plans xy, xz et yz des trajectoires des 5 atomes de sodium ayant les DCM individuels les plus importants pour chacune des 4 plages de température choisies dans nos simulations 300, 600, 800 et 1000 K. Sur ces figures [Fig. 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6] les trajectoires des atomes de sodium ont été reconstituées à partir des positions des particules sauvegardées au cours des simulations. Les positions initiales et finales des particules de sodium sont identifiées par des sphères, la position initiale étant de plus accompagnée du numéro de l'atome considéré.

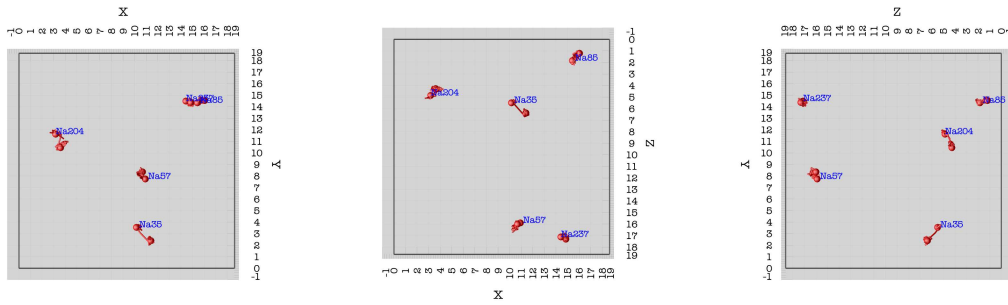


Figure 5.3 Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 300 K.

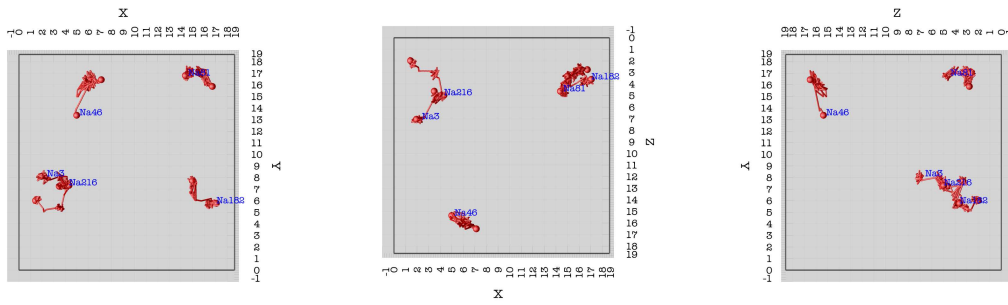


Figure 5.4 Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 600 K.

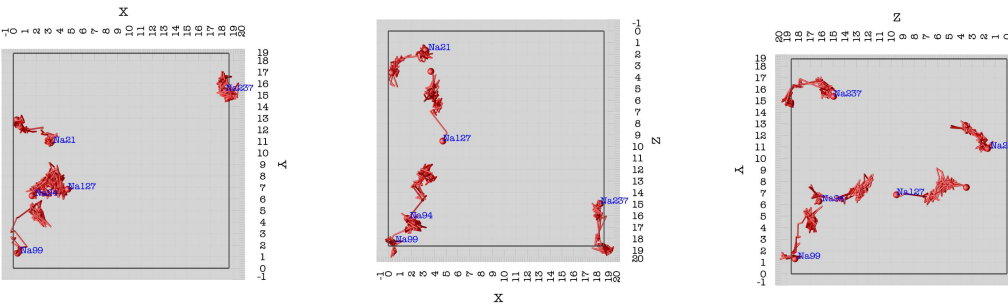


Figure 5.5 Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 800 K.

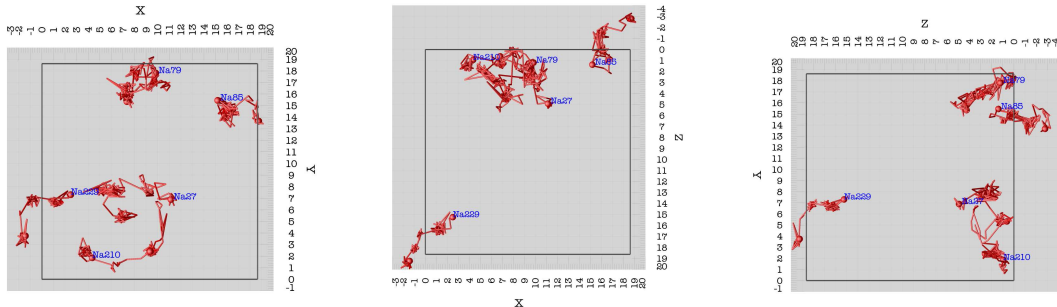


Figure 5.6 Projections (xy,xz,yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 1000 K.

Les figures [Fig. 5.3] et [Fig. 5.4] illustrent clairement que les déplacements des atomes de sodium aux températures de 300 et 600 K ne correspondent en fait qu'à des vibrations ou des sauts minimes des particules autour de leurs positions respectives et ne peuvent en aucun cas être interprétés comme résultant de phénomènes de diffusion.

La comparaison des figures [Fig. 5.3, 5.4] et des figures [Fig. 5.5, 5.6] confirme que les déplacements des particules de sodium ne commencent à être significatifs que pour les simulations effectuées à 800 et 1000 K.

L'analyse approfondie des représentations obtenues pour les simulations effectuées à 800 et 1000 K se révèle particulièrement intéressante. En effet dans ces deux simulations le déplacement des atomes de sodium semble être coopératif.

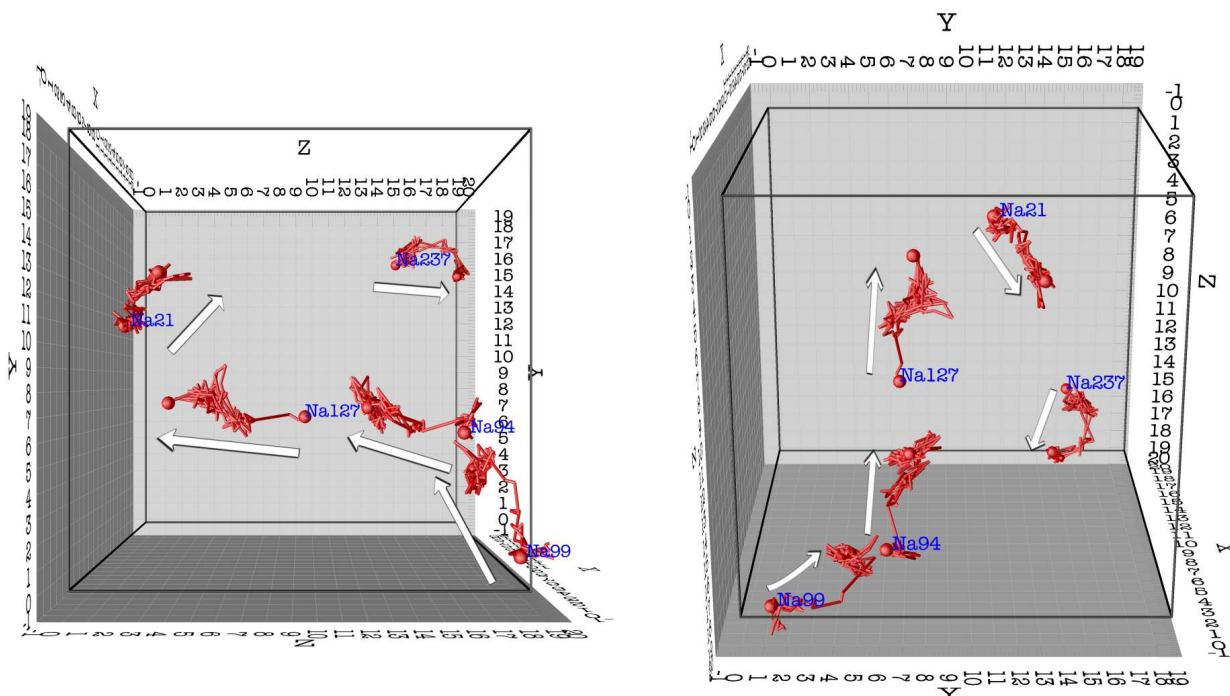


Figure 5.7 Illustrations des trajectoires des 5 atomes de sodium dont le **Déplacement Carré Moyen** « DCM » est le plus élevé dans la simulation à 800 K.

L'observation est relativement aisée dans le cas de la simulation à 800 K, comme cela est illustré sur la figure [Fig. 5.7]. Cependant elle semble bien moins évidente dans le cas de celle à 1000 K. Toutefois il est concevable de rajouter, sur la représentation [Fig. 5.6], les trajectoires d'autres atomes de sodium ayant un DCM significatif pour essayer de compléter un schéma permettant d'illustrer un déplacement coopératif des particules de sodium. En effet la température étant

plus élevée, le nombre d'atomes de sodium ayant un DCM non négligeable augmente. Ainsi le nombre d'atomes à prendre en compte pour compléter la figure [Fig. 5.6] est certainement plus important. Cependant dans un tel cas de figure le diagramme devient beaucoup moins lisible et donc plus complexe à interpréter. Aussi nous avons choisi de privilégier l'analyse des trajectoires significatives de la simulation à 800 K, moins nombreuses et plus simplement interprétables [Fig. 5.7].

5.3.3 Statistiques d'anneaux et diffusion

Peu de théories ont été développées pour interpréter les résultats de l'analyse statistique des anneaux dans le cadre de l'étude des mécanismes de diffusion. Cependant il semble logique de proposer que la présence de certains anneaux caractérise l'existence de canaux de diffusion. Il est en effet aisé d'imaginer un atome de sodium au centre d'un anneau délimitant alors ce qu'il conviendrait d'appeler le canal de diffusion. De même il est concevable qu'une particule diffusant, ou ayant un **D**éplacement **C**arré **M**oyen « DCM » significatif, ait une connectivité différente de celle d'une particule de faible DCM.

Dans le but de valider ou d'invalidier ces hypothèses pour notre verre dopé au sodium, nous avons évalué différentes propriétés relatives aux statistiques d'anneaux. Cependant pour une question de gestion du temps il a été nécessaire de limiter les investigations. Aussi en considérant ce travail comme une première étape avant une étude avancée des statistiques d'anneaux dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ nous n'avons étudié que l'échantillon relaxé à 800 K. De plus avant de recueillir des informations concernant les statistiques d'anneaux il a été nécessaire de vérifier l'ordre de grandeur des DCM des particules de sodium. Cependant il aurait été trop long de séparer l'ensemble des particules de sodium en fonction de l'ordre de grandeur de leur DCM, et de déterminer pour chaque groupe de particules la connectivité moyenne en terme d'anneaux. Aussi nous ne nous sommes intéressés qu'aux particules ayant un déplacement significatif. Il a donc été indispensable de s'assurer du nombre de particules de sodium à considérer, pour pouvoir comparer les résultats relatifs aux particules de sodium se déplaçant *peu* ou de *façon importante*. De fait nous avons choisi précédemment de n'illustrer que les trajectoires des 5 particules de sodium ayant les DCM les plus importants, pour ne pas surcharger nos représentations graphiques. Or il apparaît que 9 particules de sodium peuvent être isolées en raison de l'importance de l'ordre de grandeur de leur DCM. Nous avons alors choisi de comparer les informations moyennes obtenues pour ces 9 particules ayant un DCM important à celles obtenues pour les 9 particules de sodium de DCM minimum c'est à dire se déplaçant le moins.

5.3.3.1 Méthodologie

Pour chaque configuration, nous avons dans un premier temps répertorié les différents anneaux présents dans la boîte de simulation en limitant la profondeur des recherches d'anneaux à un maximum de 20 atomes par anneau. Nous avons en effet constaté qu'il n'existait pas d'anneaux de taille supérieure dans ce système. A ce stade outre les différentes façons de définir un anneau [Chap. 3.3.2] plusieurs cas de figure ont été envisagés. En effet dans de tels systèmes de plus de deux espèces chimiques la nature des anneaux à sélectionner n'est pas triviale.

Ainsi, comme dans le cas d'un verre GeS_2 non-dopé, il est possible de ne rechercher que les anneaux de type ABAB [Chap. 3.3.4.1], c'est à dire composés uniquement d'atomes de soufre et de germanium. Cependant le nombre d'atomes de sodium étant important dans notre verre dopé, il est également possible de rechercher les anneaux de type ABAB composés uniquement d'atomes de soufre et de sodium. Dans une telle configuration les liaisons pouvant court-circuiter les anneaux ABAB vont être ignorées.

Il est de même parfaitement concevable d'inclure dans l'analyse les anneaux composés des trois espèces chimiques, que l'on peut appeler anneaux ABC. Dans ce cas la complexité de leurs structures augmente de façon considérable, en particulier avec la taille de l'anneau [Chap. 3.3.1]. A ce niveau de nombreuses possibilités peuvent être envisagées concernant l'enchaînement des particules dans ces anneaux, cependant nous avons choisi de ne privilégier aucune configuration dans nos analyses. Ainsi l'existence ou l'absence d'un anneau dans le système se trouve déterminée uniquement par la succession de liaisons chimiques sans être influencée par la nature des espèces chimiques impliquées dans ces liaisons.

En prenant en compte ces différentes possibilités dans nos analyses, nous avons tout d'abord comparé les statistiques d'anneaux des deux catégories de particules de sodium choisies.

Nous avons ensuite calculé la position du barycentre de chaque anneau trouvé durant la recherche, puis nous avons essayé de corrélérer l'évolution des positions des barycentres des anneaux avec les déplacements des particules au cours de la simulation.

5.3.3.2 Anneaux de type ABC

Dans un premier temps nous avons étudié les résultats des recherches d'anneaux effectuées en utilisant comme noeuds d'origine de la recherche les atomes de sodium sélectionnés dans l'échantillon. La figure [Fig. 5.8] représente les résultats de ce travail, cependant la méthode introduite dans le chapitre [Chap. 3.3.3] a dû être adaptée pour établir les profils de connecti-

tivité d'une part des particules de DCM maximum et d'autre part de celles de DCM minimum. En effet les grandeurs $\text{NAB}(t)$ et $\text{PNA}(t)$ n'ont pas été rapportées au nombre total d'atomes du système mais uniquement au nombre d'atomes utilisés comme origine de la recherche, soit 9 particules pour chaque recherche.

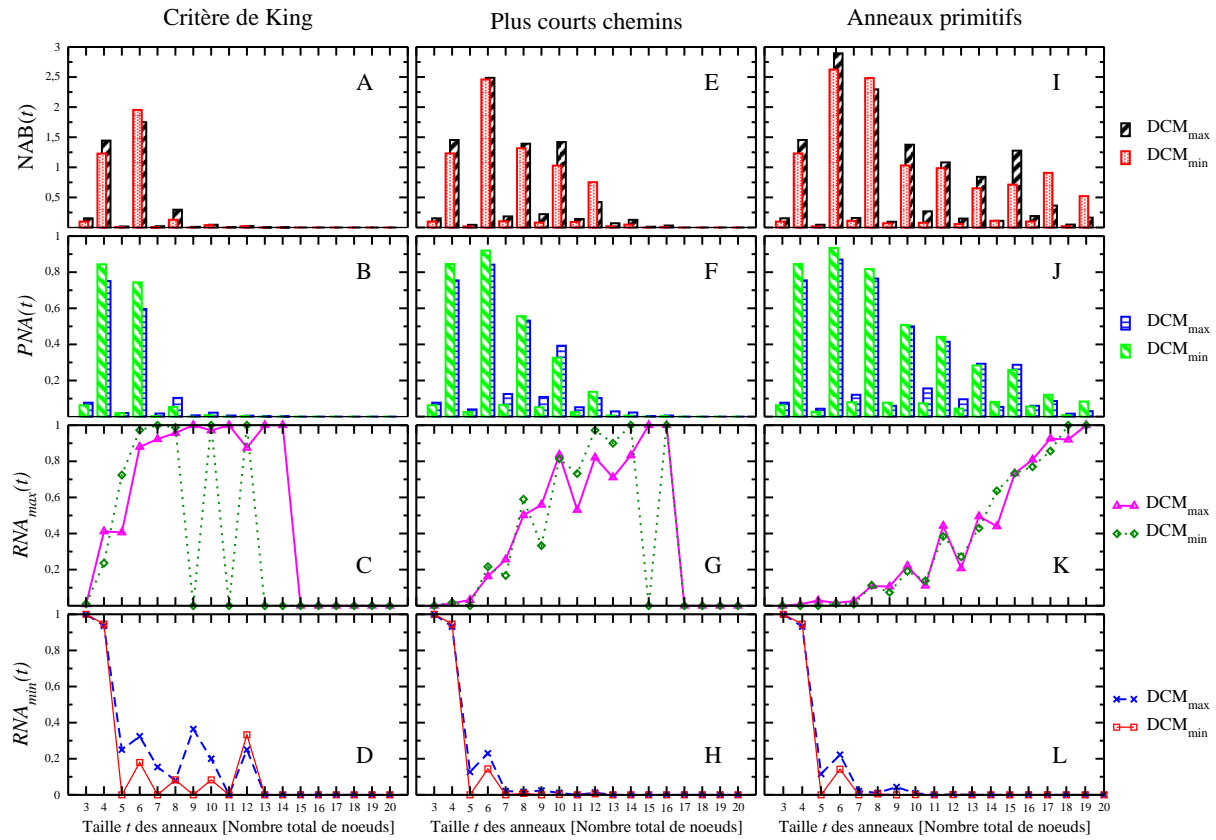


Figure 5.8 Résultats des recherches d'anneaux ABC pour les particules de sodium de DCM maximum et minimum dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ à 800 K.

Dans le cas des anneaux de King [Fig. 5.8-A,B,C,D] comme dans celui des anneaux *plus courts chemins* [Fig. 5.8-E,F,G,H], il apparaît que les profils de connectivité des particules de DCM maximum sont très proches de ceux des particules de DCM minimum. Dans ces deux cas de figure les différences de connectivité sont donc non significatives et on peut dire que les statistiques relatives aux anneaux de King et aux *plus courts chemins* ne permettent pas de distinguer les particules dans l'analyse des mécanismes de diffusion.

Dans le cas des anneaux primitifs, les différences entre les caractéristiques évaluées pour les particules de DCM maximum et celles de DCM minimum s'accroissent légèrement. En effet on constate que les particules de DCM maximum se trouvent impliquées dans la construction d'anneaux primitifs de façon sensiblement plus importante que les particules de DCM minimum [Fig. 5.8-I]. Cette observation effectuée en comparant les valeurs de la variable $\text{NAB}(t)$ est vraie pour la plupart des tailles d'anneaux considérées et en particulier pour les anneaux de plus de 10 noeuds. La présence plus importante d'anneaux primitifs de grande taille semble donc être une caractéristique de la connectivité des particules se déplaçant de façon significative.

5.3.3.3 Anneaux de type ABAB

Dans le cas de la recherche d'anneaux de type ABAB, ici des anneaux Na-S-Na-S, les résultats sont relativement similaires. Les profils de connectivité obtenus selon le critère de King [Fig. 5.9-A,B,C,D] ou celui des *plus courts chemins* [Fig. 5.9-E,F,G,H] sont toujours très voisins. La proportion de noeuds impliqués dans la construction d'anneaux reste la même [Fig. 5.9-B,F], cependant on constate qu'un atome de sodium de DCM maximum est susceptible d'appartenir à un nombre plus important de ces anneaux [Fig. 5.9-A,E].

La recherche d'anneaux primitifs conforte ces observations et celles effectuées précédemment pour les anneaux de type ABC. De manière générale les proportions de noeuds impliqués dans la construction d'anneaux restent les mêmes indépendamment de l'ordre de grandeur du DCM des particules considérées [Fig. 5.9-J]. Cependant on peut dire qu'une particule de sodium a une probabilité plus grande de se retrouver impliquée dans un nombre plus important d'anneaux de même taille si elle se déplace de façon significative [Fig. 5.9-I].

Ces informations sont en adéquation avec l'idée d'une particule en mouvement entre deux positions métastables. On remarque en particulier que les anneaux composés de 6 noeuds ressortent particulièrement [Fig. 5.9-A,E,I], et qu'une particule en déplacement est connectée à en moyenne deux fois plus d'anneaux de cette taille qu'une particule immobile. On peut donc imaginer que les déplacements des particules de sodium peuvent impliquer des interactions, déformations, créations, ou destructions d'anneaux Na-S-Na-S de 6 noeuds.

5.3.3.4 Relations entre déplacement des particules et anneaux ABC

De manière à établir des relations entre déplacement des atomes et *déplacement* des anneaux nous avons essayé d'établir des corrélations entre les positions moyennes des particules de sodium à l'instant t et les positions des barycentres des anneaux de type ABC les plus proches à ce même instant t . Dans ce calcul les différentes recherches d'anneau sont effectuées

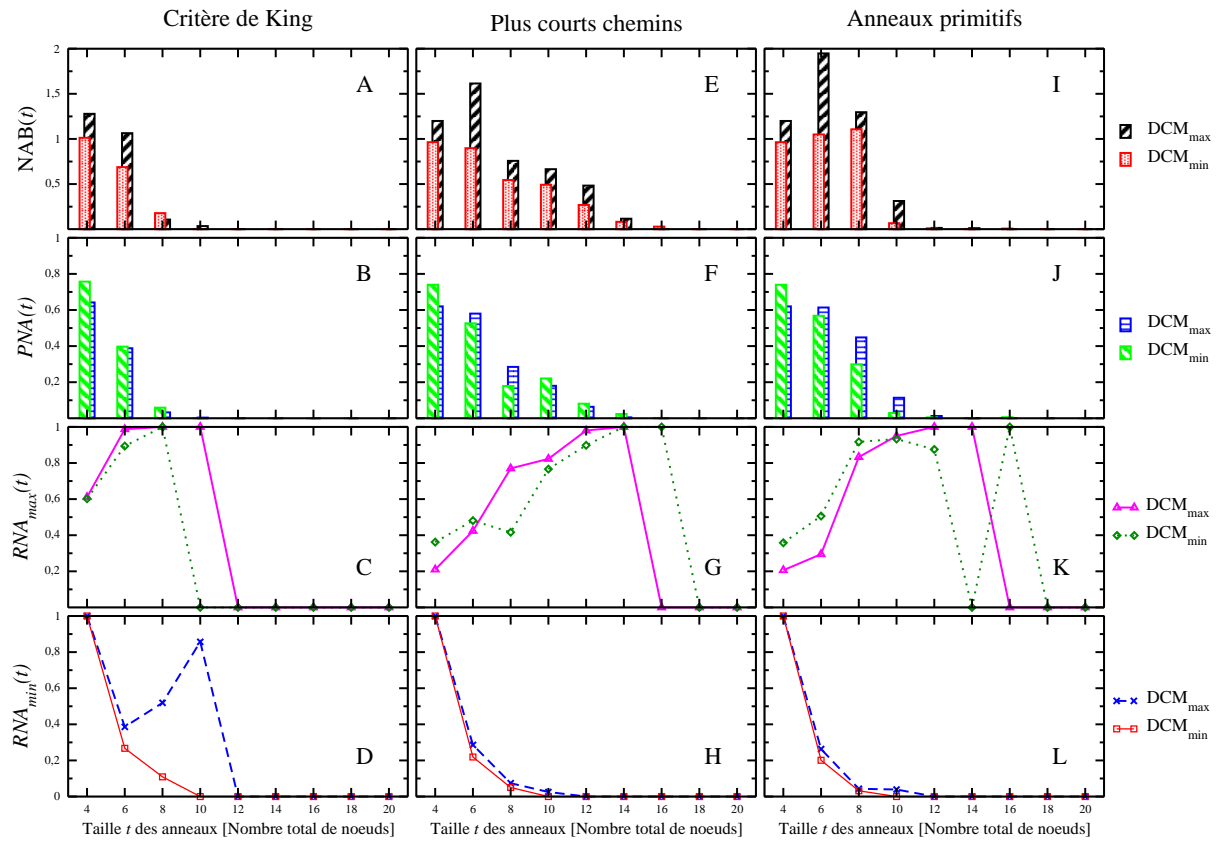


Figure 5.9 Résultats des recherches d'anneaux ABAB pour les particules de sodium de DCM maximum et minimum dans le système (Na₂S)_{0.33}(GeS₂)_{0.66} à 800 K.

en utilisant comme point de départ l'ensemble des particules de la boîte de simulation, ainsi aucun anneau n'a été exclu de notre analyse. Notre but étant de déterminer la position moyenne d'une particule de sodium par rapport à celle des anneaux les plus proches.

De fait plusieurs questions peuvent être posées concernant chaque particule de sodium :

- Cette particule se trouve elle au centre de l'anneau de taille t le plus proche ?
- Cette particule fait elle partie de l'anneau de taille t le plus proche ?
- Cette particule est elle plus ou moins éloignée des anneaux de taille t ?
- Y a t'il une(des) corrélation(s) entre ces informations et le DCM de cette particule ?

Les résultats de ce travail sont illustrés sur la figure [Fig. 5.10] qui représente la distance moyenne entre la position d'une particule à l'instant t et celle du barycentre de l'anneau de taille t le plus proche à ce même instant. Cette distance moyenne est comparée à la valeur

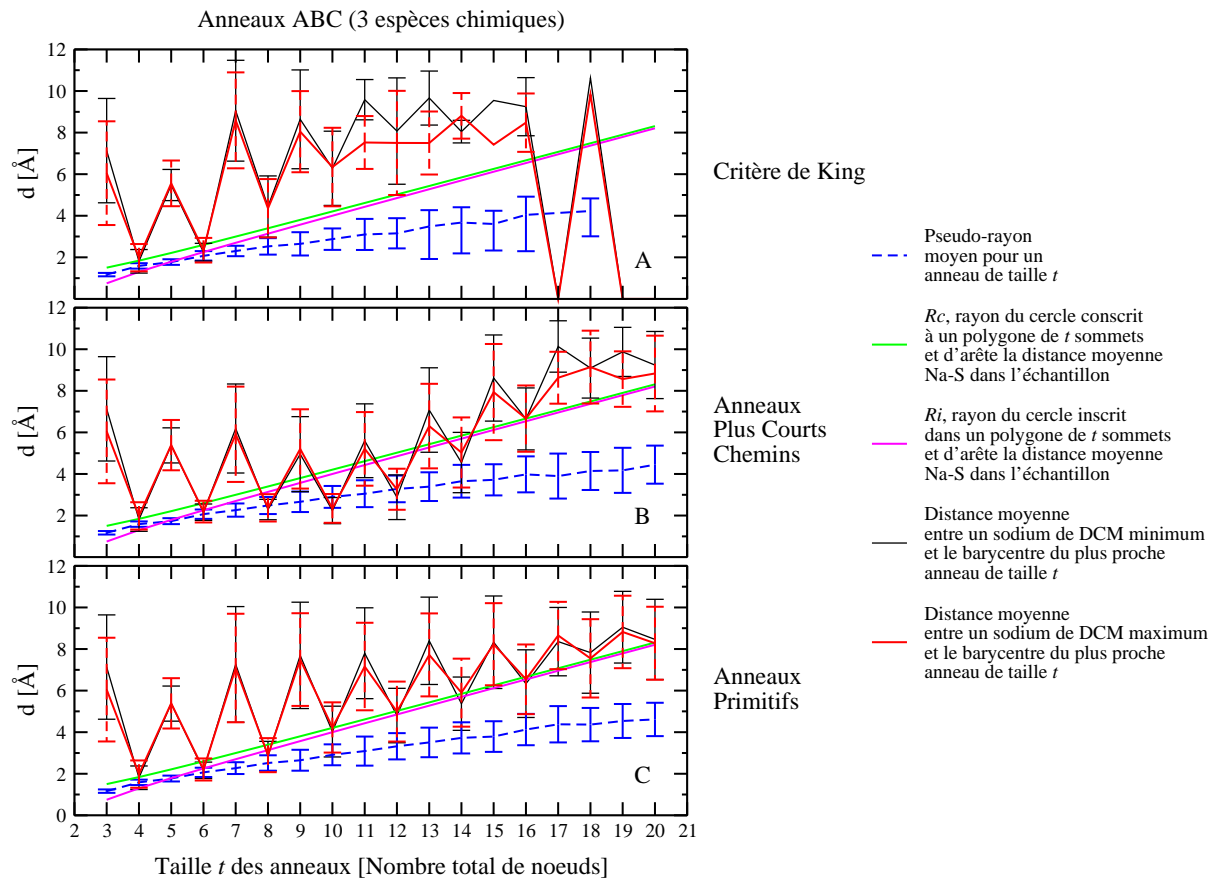


Figure 5.10 Distance moyenne entre les particules de sodium et le barycentre de l'anneau de type ABC le plus proche. Comparaison des résultats obtenus pour les particules de DCM maximum et minimum, à la valeur du pseudo-rayon calculé pour anneau de taille t et à celles des rayons des cercles inscrits et circonscrits pour un polygone de taille t et d'arête la distance moyenne Na-S dans l'échantillon. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

du pseudo-rayon moyen calculé pour un anneau de taille t , ainsi qu'aux valeurs R_c et R_i , qui représentent respectivement les rayons des cercles circonscrits et inscrits pour un polygone de t sommets [Chap. 3.3.5]. Par la suite nous appellerons $D_{\text{moy}}(t)$ la distance moyenne entre une particule de sodium et le barycentre de l'anneau de taille t le plus proche.

Pour les anneaux répondants au critère de King [Fig. 5.10-A] on constate, en dehors des anneaux de taille 4, 6 et 8 noeuds, que $D_{\text{moy}}(t)$ est toujours bien supérieure au pseudo-rayon moyen pour un anneau de taille t et aux valeurs des rayons R_c et R_i . Ainsi on peut dire que les particules de sodium ne se trouvent pas au centre d'anneaux, et qu'il y a également très peu

de probabilités qu'elles appartiennent à l'enchaînement des atomes constitutif des anneaux les plus proches. Cependant il est probable que cela soit le cas pour les anneaux de taille 4, 6 et 8 noeuds, ce qui est en corrélation avec les recherches d'anneaux de la figure [Fig. 5.8-A,B,C,D] qui montrent que ces anneaux constituent, selon le critère de King, l'essentiel de la connectivité des particules de sodium étudiées. De plus pour les tailles de 4 et 6 noeuds on constate que $D_{moy}(t) \simeq R_c(t) \simeq R_i(t) \simeq \text{pseudo-rayon}(t)$ ce qui indique que la structure de ces anneaux est relativement voisine de la géométrie d'un polygone régulier inscrit dans un cercle.

Dans le cas des anneaux *plus courts chemins* [Fig. 5.10-B], les observations sont également en étroite corrélation avec les recherches d'anneaux de la figure [Fig. 5.8-E,F,G,H]. Ainsi l'évolution de la distance $D_{moy}(t)$, entre une particule de sodium et un anneau de taille t , illustre que les anneaux les plus proches des particules de sodium sont ceux auxquels elles appartiennent. On constate également que la distance $D_{moy}(t)$ est plus importante quand les statistiques d'anneaux relatives à la taille t sont faibles. De fait si peu de particules appartiennent à un anneau de taille t , la probabilité que $D_{moy}(t)$ soit plus grande augmente. Enfin pour les tailles de 4, 6 et 8 noeuds on constate que $D_{moy}(t) \simeq R_c(t) \simeq R_i(t) \simeq \text{pseudo-rayon}(t)$ ce qui renvoie une nouvelle fois l'idée d'une géométrie circulaire pour ces structures. Ceci peut sembler évident pour les anneaux de 4 noeuds compte tenu des contraintes géométriques mais l'est beaucoup moins pour les anneaux de 6 et plus particulièrement 8 noeuds.

Les résultats des calculs relatifs aux anneaux primitifs [Fig. 5.10-C] renvoient des informations similaires, leur analyse conduit donc à des conclusions voisines. Les résultats sont en accord avec les informations relatives aux anneaux primitifs présentées sur la figure [Fig. 5.8,I,J,K,L]. En particulier on remarque une fois de plus que pour les tailles de 4, 6 et 8 noeuds, les anneaux les plus proches de chaque particule de sodium sont très probablement des anneaux incluant ces particules. De plus comme dans les cas précédents on constate que l'idée de géométrie circulaire prédomine pour ces structures.

La figure [Fig. 5.10] permet enfin d'illustrer qu'aucune différence significative n'est constatée entre les résultats des calculs relatifs aux particules de sodium de DCM maximum et ceux relatifs aux particules de DCM minimum. En effet, quelque soit le type d'anneau considéré les écarts entre les résultats sont infimes. Cependant on peut remarquer que les propriétés de seules deux catégories d'atomes de sodium ont été analysées. Seule une étude complète et un échantillonnage plus fin par ordre de grandeur de DCM de la totalité des particules permettrait de conclure véritablement sur ce point. Enfin le régime diffusif n'étant pas atteint [Fig. 5.2] la connectivité réelle des particules de sodium diffusant reste une question ouverte.

On peut également aisément constater qu'une particule de sodium ne peut jamais être considérée comme se trouvant au centre d'un ou de plusieurs anneaux. Cette observation rend nulle l'hypothèse de particules se déplaçant au centre de canaux mis en évidence par de tels anneaux. De plus la fréquence des « créations-destructions » d'anneaux autour ou à côté d'une particule de sodium n'a pas été évaluée dans cette analyse. En effet si les grandeurs calculées renvoient des informations similaires on ne peut exclure de l'analyse le fait que nous n'ayons pas vérifié comment évoluait l'enchaînement des atomes des anneaux de taille t entre chaque pas de dynamique. Il est en particulier vraisemblable que les structures des différents anneaux évoluent et soient modifiées tout au long de la dynamique. De plus il semble évident que ces réarrangements se produisent de façon préférentielle autour des particules se déplaçant le plus. On peut donc raisonnablement s'interroger sur l'interprétation des informations relatives à chaque type de région, « dynamique » ou « figée », de la matrice vitreuse.

5.3.3.5 Relations entre déplacement des particules et anneaux ABAB

Toujours dans le but d'établir des relations entre déplacement des atomes et *déplacement* des anneaux nous avons essayé d'établir des corrélations entre les positions moyennes des particules de sodium à l'instant t et les positions des barycentres des anneaux de type ABAB les plus proches à ce même instant t . Comme précédemment les calculs ont été effectués en utilisant comme point de départ des recherches d'anneaux ABAB l'ensemble des particules de la boîte de simulation. Cependant il devient nécessaire de pouvoir distinguer les anneaux Ge-S-Ge-S et les anneaux Na-S-Na-S. Compte tenu des proportions respectives de chaque espèce chimique il est en effet tout à fait possible de rencontrer ces deux types de structure.

La figure [Fig. 5.11] représente les résultats de ces calculs, les diagrammes A, B et C étant relatifs aux anneaux Na-S-Na-S et les diagrammes E, F et G étant relatifs aux anneaux Ge-S-Ge-S.

Par la suite nous utiliserons $D_{\text{moy}}(t)$ pour désigner la distance moyenne entre une particule de sodium et le barycentre de l'anneau de taille t le plus proche.

- Anneaux Na-S-Na-S [Fig. 5.11-A,B,C]

Dans le cas où la connectivité des particules de sodium et de soufre est évaluée en utilisant le critère de King [Fig. 5.11-A] on remarque pour les anneaux composés de 4 et 6 noeuds que $D_{\text{moy}}(t) \simeq \text{pseudo-rayon}(t)$. Ainsi les particules de sodium ont une forte probabilité d'appartenir à l'enchaînement des atomes constituant ces anneaux. Pour des tailles d'anneaux plus impor-

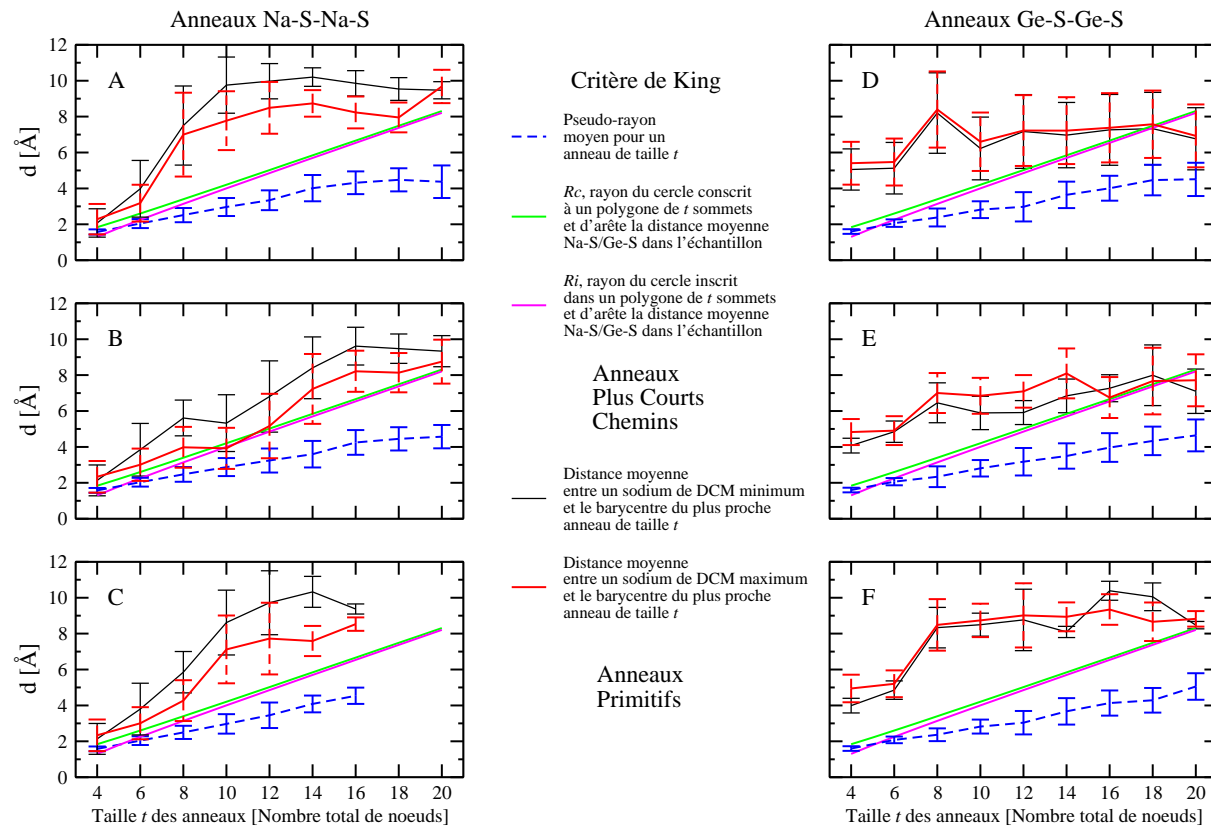


Figure 5.11 Distance moyenne entre les particules de sodium et le barycentre de l'anneau de type ABAB le plus proche. Comparaison des résultats obtenus pour les particules de DCM maximum et minimum, à la valeur du pseudo-rayon calculé pour anneau de taille t et à celles des rayons des cercles inscrits et circonscrits pour un polygone de taille t et d'arête la distance moyenne Na-S ou Ge-S dans l'échantillon. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

tantes, $t \geq 8$, $D_{\text{moy}}(t)$ augmente rapidement et atteint environ 7 Å pour les particules de sodium de DCM maximum et environ 10 Å pour celles de DCM minimum. On constate ainsi que les particules de DCM maximum sont globalement plus proches des barycentres des anneaux que celles de DCM minimum. Ce résultat est purement statistique et en accord avec les résultats des recherches d'anneaux présentées sur la figure [Fig. 5.9-A,B,C,D]. En effet les anneaux les plus proches de chaque particule ont une forte probabilité d'être ceux dont elle fait partie. Ainsi le fait qu'une particule de DCM minimum appartienne à un nombre moins important d'anneaux de taille t , augmente la probabilité que l'anneau le plus proche de cette particule en soit plus éloignée.

Lors de la recherche d'anneaux *plus courts chemins* [Fig. 5.11-B] si les observations effectuées précédemment pour les anneaux de 4 et 6 noeuds restent valables, on constate que les différences entre particules de DCM maximum et particules de DCM minimum s'accroissent. Toutefois ces résultats demeurent en accord logique avec les résultats des recherches d'anneaux illustrées sur la figure [Fig. 5.9-E,F,G,H].

Les observations sont similaires dans le cas des anneaux primitifs, ainsi des différences persistent entre les particules de DCM maximum et celles de DCM minimum. Cependant celles-ci sont une nouvelle fois justifiées par les résultats des recherches d'anneaux présentées sur la figure [Fig. 5.9-I,J,K,L].

Dans ces différentes analyses l'importance des barres d'erreur d'une part et le faible écart entre les valeurs de $D_{\text{moy}}(t)$ d'autre part, ne permettent pas de relier l'ordre de grandeur du DCM d'une particule de sodium à une conformation structurale particulière.

- Anneaux Ge-S-Ge-S [Fig. 5.11-D,E,F]

Quelque soit la définition d'anneaux choisie (critère de King, *plus courts chemins*, anneaux primitifs) les résultats présentés sur les figures [Fig. 5.11-D,E,F] permettent d'obtenir une vision des zones de la matrice vitreuse, c'est à dire de la matrice « GeS_2 » au voisinage des particules de sodium étudiées. Tout d'abord on observe qu'il n'y a presque aucune différence entre les résultats des calculs relatifs aux particules de sodium de DCM maximum et ceux relatifs aux particules de DCM minimum. Ainsi on peut postuler que l'environnement de chaque catégorie d'atomes de sodium est relativement voisin. Cependant les comparaisons entre les résultats relatifs aux différents types d'anneaux permettent de modérer cette observation.

Dans le cas des anneaux de King [Fig. 5.11-D] l'importance des barres d'erreur indique, qu'indépendamment de l'ordre de grandeur de son DCM, l'environnement « Ge-S » immédiat $t \leq 4$, ou lointain $t > 4$, d'un atome de sodium peut être très variable.

Dans le cas des *plus courts chemins* [Fig. 5.11-E] comme dans celui des anneaux primitifs [Fig. 5.11-F] on remarque en revanche que les valeurs de $D_{\text{moy}}(t)$ semblent plus homogènes dans le cas des particules de DCM maximum que dans le cas de celles de DCM minimum. En effet pour les *plus courts chemins* de plus de 6 atomes $D_{\text{moy}}(t) \simeq 7 \text{ \AA}$ et pour les anneaux primitifs de plus de 6 atomes $D_{\text{moy}}(t) \simeq 9 \text{ \AA}$. Cependant les barres d'erreurs compliquent une nouvelle fois l'interprétation de ces observations. En particulier il devient délicat de déterminer si les atomes de sodium peuvent réellement avoir un environnement particulier ou si un simple effet statistique de répartition des anneaux dans la boîte de simulation permet d'interpréter les valeurs moyennes calculées pour $D_{\text{moy}}(t)$.

Deux possibilités sont à envisager pour permettre de clarifier ces résultats. Tout d'abord, il est possible qu'une séparation plus fine des particules de sodium selon l'ordre de grandeur de leur DCM permette de distinguer des conformations spécifiques à chaque gamme de DCM. Enfin il est évident que le peu de statistiques analysées explique en partie l'importance des barres d'erreur. Aussi il est probable que l'étude d'un système de taille supérieure permette d'obtenir une meilleure évaluation des caractéristiques étudiées.

5.4 Conclusion

Le code FIREBALL96 a été utilisé pour modéliser un verre GeS_2 dopé au sodium. Un échantillon $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ a été étudié à des températures de 300, 600, 800 et 1000 K.

L'analyse de l'évolution des propriétés structurales avec la température, bien que sans contrepartie expérimentale, a permis, de valider le modèle choisi pour générer le verre dopé.

Dans les conditions de simulation choisies le régime diffusif n'a jamais pu être atteint. Il est toutefois vraisemblable d'arriver à observer la diffusion des particules de sodium dans des conditions de température similaires et sur une durée de relaxation plus importante. Enfin dans les conditions de température de 800 et 1000 K, il a été montré que les déplacements des particules de sodium peuvent être assimilés à des mouvements coopératifs.

L'analyse statistique des anneaux a été choisie afin de pousser plus avant l'étude des déplacements des atomes de sodium dans le verre dopé. Seul l'échantillon relaxé à 800 K a été choisi dans cette étude, cependant l'intérêt de compléter et de croiser nos résultats avec ceux calculables pour les autres échantillons dans une étude future est évident. En effet il est tout à fait concevable de chercher à déterminer si un atome de sodium adopte une connectivité spécifique à l'ordre de grandeur de son **D**éplacement **C**arré **M**oyen « DCM » ou fonction de la température de relaxation de l'échantillon. En particulier il est envisageable de comparer les configurations de particules de sodium ayant le même DCM, mais provenant d'échantillons relaxés à des températures différentes, pour voir si leur environnement structural est identique. Il est également possible d'imaginer une technique pour évaluer la température de transition vitreuse à partir de l'étude de la connectivité des particules de sodium. Enfin les méthodes mêmes utilisées pour effectuer les recherches d'anneaux peuvent être discutées. En effet, il est possible concernant la structure des anneaux d'imaginer nombre de cas de figure volontairement non considérés ici : succession spécifique (ex : ABCABC) des atomes dans les anneaux ABC, anneaux purement ABAB ressortant en considérant possible l'enchaînement des 3 types d'espèces chimiques ... etc.

De nombreuses questions restent donc posées dans ce domaine, toutefois cette première étude a d'ores et déjà permis de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses concernant la connectivité des atomes de sodium dans le verre dopé. En particulier le rôle caractéristique des anneaux primitifs dans l'évaluation de la connectivité des particules de sodium de DCM important. En effet dans le cas des anneaux ABC comme dans celui des anneaux ABAB des différences notables sont apparues dans les profils de connectivité des particules de DCM important et de DCM faible. Il a ainsi été possible de proposer une première piste, impliquant en particulier les anneaux de 6 atomes, pour expliquer les mécanismes de diffusion dans le verre dopé.

Une étude comparative avancée des relations entre les positions des particules de sodium et des anneaux dans le verre dopé a permis d'infirmer l'hypothèse de particules se déplaçant au centre d'anneaux. Cependant le manque de statistiques parasitant les calculs a rendu difficile l'interprétation des résultats, en illustrant de ce fait une des faiblesses d'un modèle de cette dimension pour décrire un tel système.

Enfin si bon nombre d'interrogations restent en suspens, les perspectives d'études sur ces systèmes dopés, plus particulièrement en poursuivant avec les techniques d'investigation proposées dans le chapitre [Chap. 3.3.5], ne peuvent que renforcer l'intérêt porté à ces verres $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$.

Bibliographie

- [1] E. Sunyer, P. Jund, and R. Jullien. *Phys. Rev. B*, **65**(21) :214203 (2002). (Pages 149 et 185.)
- [2] O. Fourcade, M. Ribes, E. Philippot, and M. Maurin. *C. R. Acad. Sci. Paris*, C272 (1971). (Page 150.)
- [3] S. Blaineau-Ortega. *Propriétés physico-chimiques des verres chalcogénures GeS_2 et $x\text{Na}_2\text{S}$ -(1-x) GeS_2 : une étude par dynamique moléculaire ab-initio*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 (2005). (Pages 52, 119, 150, 171, 172 et 202.)

UTILISATION DE SIESTA POUR MODÉLISER LES VERRES DE CHALCOGÉNURES

Résumé

Ce chapitre présente l'intégralité du travail réalisé avec le code SIESTA pour tenter de modéliser les verres de chalcogénures dopés à l'argent $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$. La première partie présente la démarche suivie pour obtenir le premier échantillon vitreux de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ et l'analyse des résultats de ce travail. La seconde partie regroupe le travail réalisé pour essayer d'améliorer la description utilisée pour modéliser les verres GeS_2 et $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à l'aide du code SIESTA.

6.1 Premier pas avec SIESTA

6.1.1 Problématique initiale et objectifs

Le travail réalisé à l'aide du code SIESTA a eu comme objectif principal l'étude de la diffusion de cations métalliques d'argent dans les verres de chalcogénures GeS_2 . L'étude de ces conducteurs ioniques est en effet un enjeu de taille dans la recherche scientifique actuelle sur les systèmes vitreux [1, 2]. Le code FIREBALL96 utilisé au laboratoire depuis la thèse de Sébastien Blaineau [3] et qui a permis de modéliser avec succès le disulfide de germanium vitreux ne permet pas de décrire convenablement la structure électronique complexe de l'atome

d'argent. Une nouvelle approche de travail dont le code SIESTA est l'axe central a donc été choisie pour pouvoir étudier les verres dopés à l'argent. Le code SIESTA est en effet réputé pour sa capacité à modéliser des systèmes de tailles significatives, ainsi qu'à donner accès à des temps de dynamique relativement importants.

Dès la thèse de Sébastien Blaineau [3] une phase de tests avait été lancée, incluant la création de pseudo-potentiels pour décrire les différents atomes (Ag, Ge, S) du système ainsi que la génération d'une première matrice liquide $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ ($x = 0.33$). La direction prise par notre travail a donc été directement dans la continuité de cette préparation :

- Valider le modèle utilisé pour décrire les verres GeS_2 dopés à l'argent avec SIESTA
- Réaliser la trempe d'un verre $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$
 - Etude des propriétés structurales.
 - Etude des propriétés électroniques.
 - Etude des propriétés dynamiques et en particulier de la diffusion de l'argent.

6.1.2 Premiers tests

Au début du travail de thèse nous disposions de pseudo-potentiels pour les atomes d'argent, de germanium et de soufre [3]. Pseudo-potentiels que nous pensions capables de décrire convenablement les propriétés structurales des matrices vitreuses GeS_2 dopés à l'argent. Le travail a donc été orienté dans l'optique classique en simulation, c'est à dire de maximiser le rapport précision/durée des calculs sur ces systèmes. L'impact de certains paramètres de base a été évalué :

- Précision de la description de la structure électronique dans la DFT [Chap. 2.2]
 - Fonctionnelle de Harris « HARRIS » (non auto-cohérente)
 - Approximation locale de la densité « LDA »
 - Approximation du gradient généralisé « GGA »
- Base de développement des orbitales pseudo-atomiques [Chap. 2.3.2.2]
 - ζ -simple « SZ »
 - ζ -double « DZ »
 - ζ -simple + orbitales de polarisation « SZP »
 - ζ -double + orbitales de polarisation « DZP »
- Les pseudo-potentiels sont manipulés sur une grille définie dans l'espace réel et dont la finesse est déterminée par un paramètre appelé `MeshCutoff`.

Celui-ci peut être relié à la transformée de Fourier du pseudo-potentiel par la relation :

$$\text{MeshCutoff} = (q_{\max})^2$$

où q_{max} est le vecteur d'onde maximum de l'onde plane dans l'espace réciproque.

Durant ces tests nous avons testé l'influence de ce paramètre pour des valeurs comprises entre 20 et 400 Rydberg.

- Afin de minimiser le nombre de pas de dynamique moléculaire pour une même durée simulée de calcul nous avons testé le pas de temps d'intégration de résolution des équations de Newton Δt pour des valeurs comprises entre 2.0 et 3.0 femto-secondes par pas de 0.1 fs.

En raison de la durée réelle de ces calculs (cf. [Chap. 6.1.2.3]), il n'a été possible que de choisir un temps simulé de dynamique moléculaire très court (50 fs).

Les configurations initiales de ces calculs sont des échantillons vitreux (258 et 96 particules) générés en utilisant le code FIREBALL96 ; après le processus de « Cook and Quench » annexe [A. C] et l'obtention d'un verre GeS_2 à 300 K les positions des particules ont été récupérées pour être utilisées dans ces tests effectués avec le code SIESTA. Les verres de GeS_2 ont été utilisés comme point de départ de ce travail pour permettre d'établir des comparaisons entre les propriétés structurales des échantillons modélisés avec SIESTA et ceux obtenus expérimentalement et/ou avec FIREBALL96¹. Une étude similaire a également été réalisée sur un liquide GeS_2 dopé en ions argent à 2000 K (216 particules) et de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ néanmoins aucune information structurale, qu'elle soit expérimentale ou issue de la simulation, n'était à notre disposition comme élément de comparaison pour ce mélange liquide.

6.1.2.1 Propriétés structurales

Les premiers résultats issus de nos calculs ont été utilisés pour comparer les propriétés structurales des verres obtenus avec les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et avec les différents choix de base d'orbitales.

Comme l'illustre la figure [Fig. 6.1] ces calculs ont mis en avant relativement facilement la nécessité d'utiliser la base DZP pour décrire le plus fidèlement possible la structure des verres GeS_2 .

La base SZ donne en effet des résultats médiocres, la base DZ donne des résultats sensiblement meilleurs, du même niveau que ceux obtenus avec la base SZP, mais qui sont cependant toujours insuffisants. La base DZP apparaît être celle permettant d'obtenir les résultats les plus probants. On peut remarquer que seuls sont présentés sur la figure [Fig. 6.1] les résultats relatifs aux simulations effectuées avec un pas de temps $\Delta t = 3.0$ fs et un $\text{MeshCutoff} = 60$ Ry. Une justification de ce choix est proposée dans la partie suivante [Chap. 6.1.2.2] de ce chapitre, mais

¹En bon accord avec les propriétés expérimentales cf. [Chap. 4]

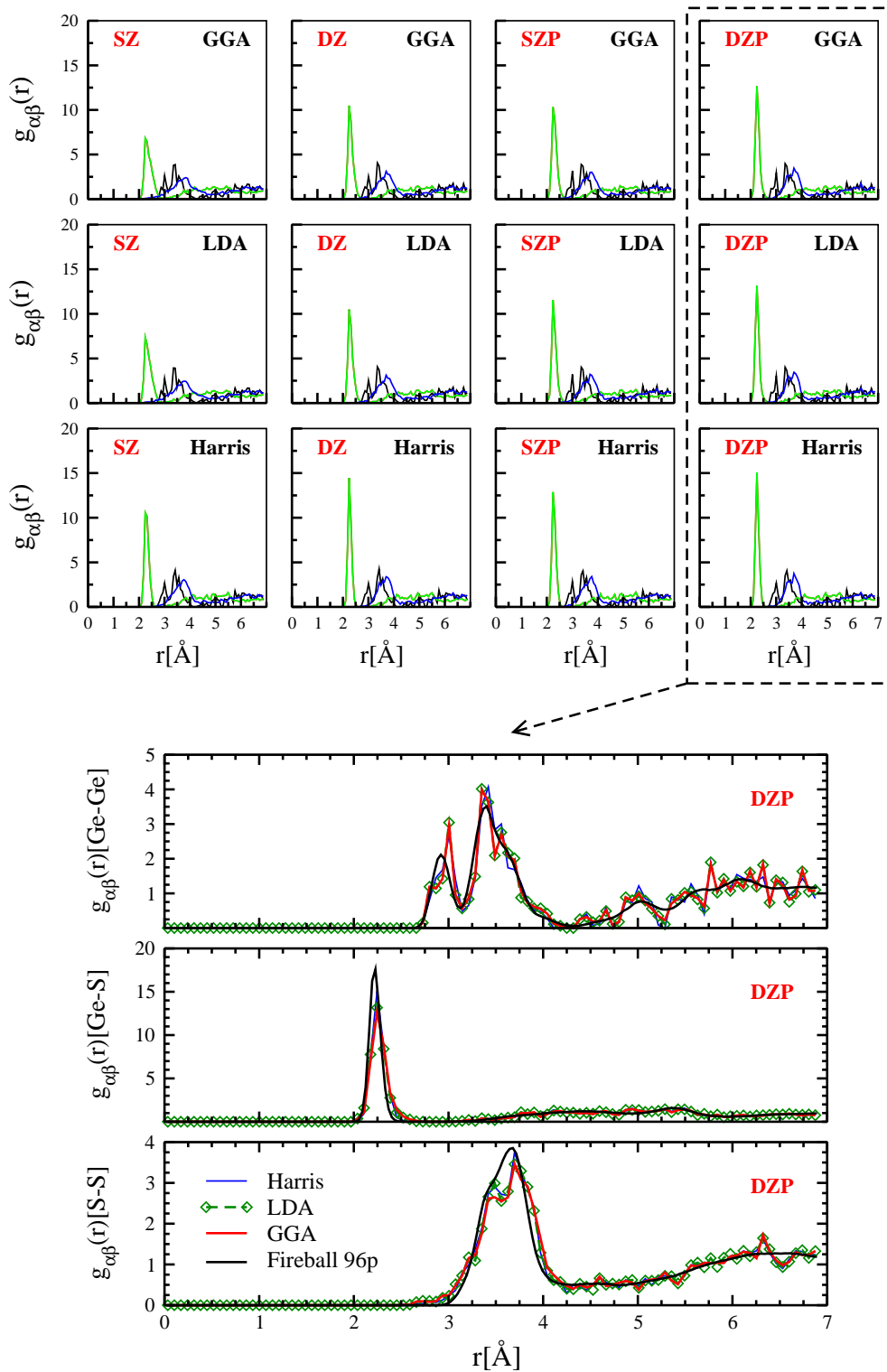


Figure 6.1 $g\text{-GeS}_2$ 96 particules, $g(r)$ partielles en fin de calcul : $\text{MeshCutoff} = 60$ Ry et $\Delta t = 3.0$ fs. Comparaison entre les différentes bases de développement des orbitales pseudo-atomiques et les méthodes d'approximation du calcul de la structure électronique

les calculs ont bien été réalisés pour l'ensemble des pas de temps et MeshCutoff étudiés. De plus la convergence des propriétés structurales des échantillons obtenus aux pas de temps (3.0 fs) et MeshCutoff (60 Ry) a bien été vérifiée par comparaison avec celles des autres échantillons vitreux obtenus lors de ces tests.

Le choix définitif de la méthode de détermination de la structure électronique reste cependant incertain. La fonctionnelle de Harris, beaucoup plus rapide, reste la méthode préférable pour un calcul de dynamique moléculaire. Cependant les méthodes auto-cohérentes sont bien mieux adaptées pour décrire convenablement la structure électronique complexe de l'atome d'argent dans le système dopé $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$. C'est par conséquent l'approximation du gradient généralisé (GGA) que nous avons choisi d'utiliser dans nos simulations. Le paramètre fondamental de ce type de calcul étant par ailleurs le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre l'auto-cohérence, nous avons choisi un maximum de 250 itérations (variable `MaxSCFIterations` dans SIESTA) nous assurant ainsi d'avoir une marge de sécurité raisonnable pour atteindre l'auto-cohérence dans tous nos calculs.

6.1.2.2 Conservation de l'énergie totale

Comme cela a déjà été présenté au chapitre [Chap. 2.4.2.3] le choix du pas de temps Δt est primordial. Il est en effet important d'augmenter au maximum Δt afin de minimiser le nombre de pas de calcul nécessaires pour évaluer les propriétés du système en simulant le même temps de dynamique. Néanmoins l'augmentation du pas de temps doit être rigoureusement étudiée, en particulier son impact sur les variations et la conservation de l'énergie totale qui est indispensable à une description physique correcte du système.

Un autre paramètre clef intervenant dans l'évaluation de l'énergie totale du système est le MeshCutoff qui d'une certaine façon permet de définir la finesse du calcul. Plus sa valeur est élevée, plus le calcul est précis mais également plus il est long en temps CPU. Il est par conséquent intéressant de rechercher à limiter le temps de calcul en trouvant la valeur minimum du MeshCutoff nécessaire pour obtenir une valeur convergée de l'énergie totale du système.

Afin d'affiner les choix du MeshCutoff et du pas de temps des équations de Newton Δt nous avons réalisé plusieurs séries de calcul sur des échantillons vitreux de GeS_2 de 96 et 258 particules en faisant varier Δt et MeshCutoff et en étudiant les variations de l'énergie totale du système vitreux en fin de simulation. Pour gagner du temps, les calculs sur ces verres GeS_2 ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle de Harris comme méthode de détermination de la structure électronique.

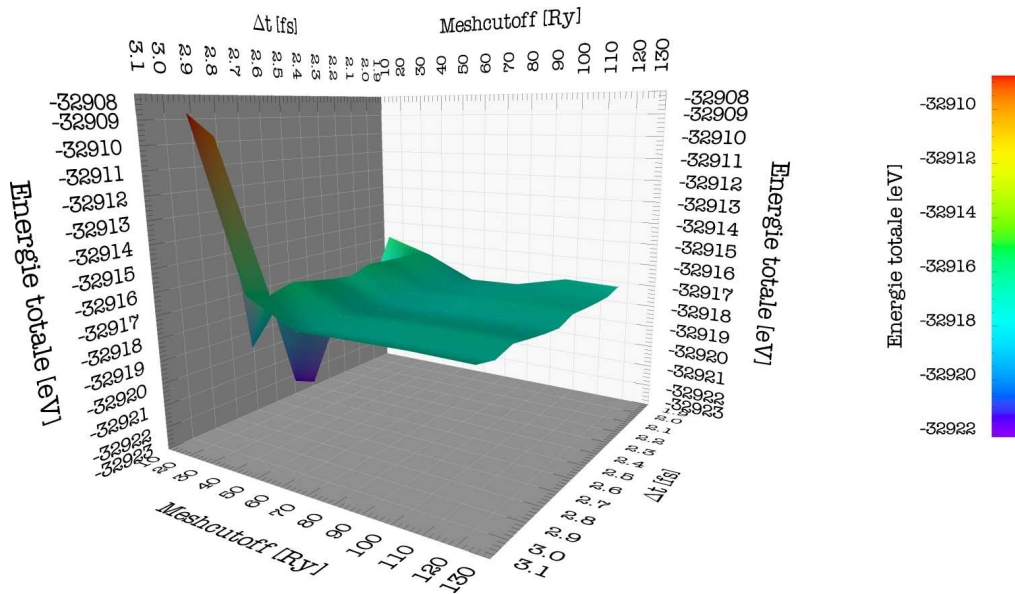


Figure 6.2 *g-GeS₂ 96 particules, énergie totale en fin de calcul (DZP, HARRIS) avec SIESTA : $E_{tot} = f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$*

Les figures [Fig. 6.2] et [Fig. 6.3] illustrent les résultats de tests, pour des calculs simulant le même temps de dynamique moléculaire à 300 K (50 fs), en représentant l'énergie totale du système en fin de calcul en fonction du MeshCutoff (de 20 à 120 Ry) et du pas de temps Δt (de 2.0 à 3.0 fs).

Dans le cas du système liquide dopé à l'argent qui constitue l'objectif principal de ce travail les mêmes calculs ont été effectués en GGA [Fig. 6.4].

Il ressort clairement dans le cas des calculs sur GeS₂ comme dans ceux sur le système dopé à l'argent qu'un MeshCutoff de 60 Rydberg est suffisant pour obtenir une valeur de l'énergie convergée en fin de calcul. Pour un MeshCutoff de 20 Ry le résultat du calcul est très incohérent et fortement dépendant du pas de temps. Dès 40 Ry la valeur de l'énergie totale du système devient quasiment indépendante du pas de temps, néanmoins cette valeur ne se stabilise et ne converge réellement qu'à partir de 60 Ry ce qui indique qu'en dessous de cette valeur limite la précision du calcul est insuffisante.

Dans la gamme de pas de temps Δt étudiée, dès lors que les calculs sont effectués avec un MeshCutoff de plus de 20 Rydberg, l'énergie totale du système apparaît être parfaitement conservée. Ainsi il va être possible de gagner un temps de calcul considérable en utilisant le pas de temps le plus élevé $\Delta t = 3.0$ fs dans la suite de notre travail.

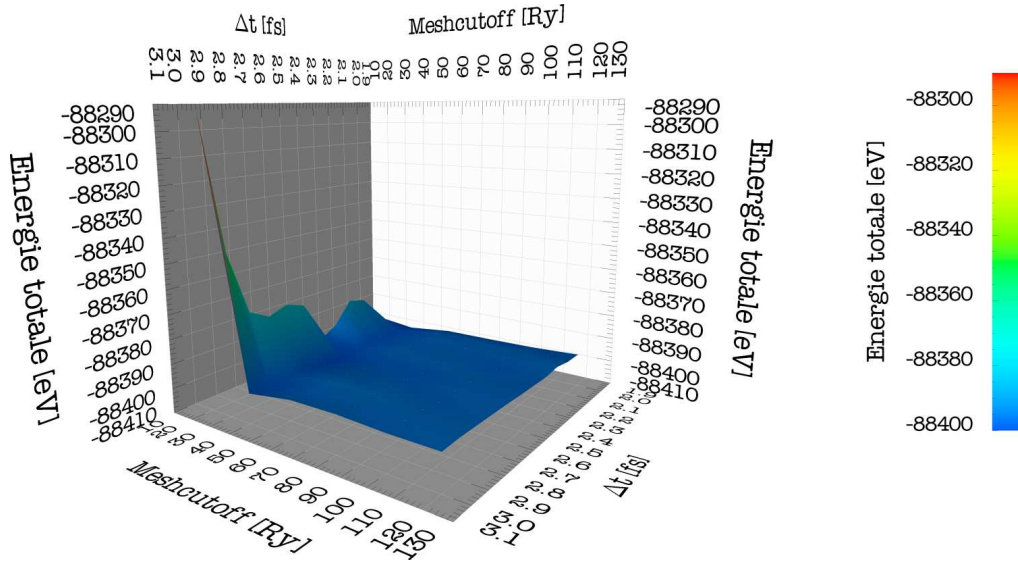


Figure 6.3 *g-GeS₂ 258 particules, énergie totale en fin de calcul (DZP, HARRIS) avec SIESTA : $E_{tot} = f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$*

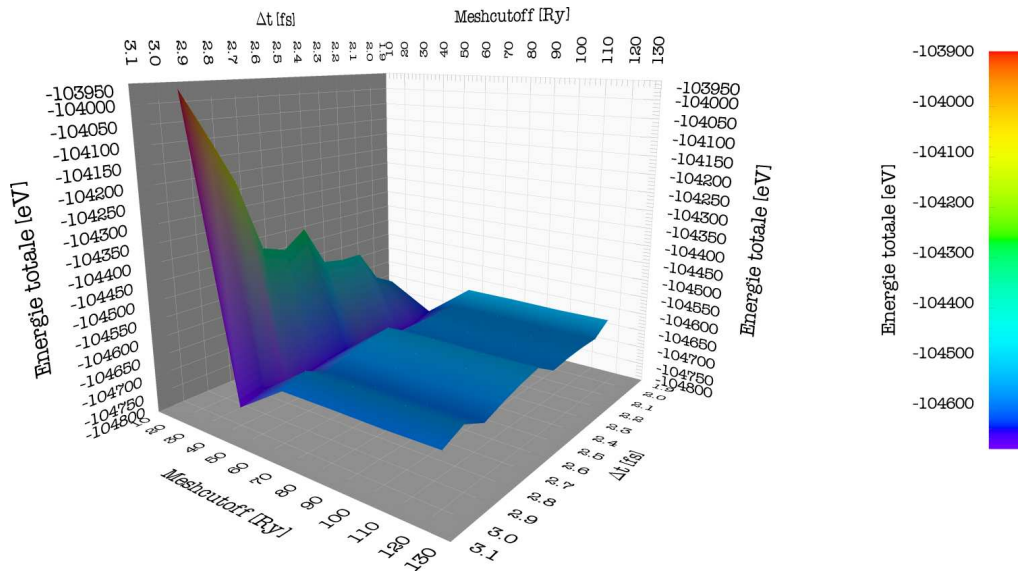


Figure 6.4 *(Ag₂S)_{0.33}(GeS₂)_{0.66} 216 particules, énergie totale en fin de calcul (DZP, GGA) avec SIESTA : $E_{tot} = f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$.*

Cependant de façon à vérifier ces informations nous avons relancés des calculs supplémentaires sur ces mêmes systèmes (GeS_2 96 et 258 particules, $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules). D'une part des calculs avec un *MeshCutoff* variant de 120 à 400 Ry en utilisant un pas de temps $\Delta t = 3.0$ fs, de manière à affiner au maximum le calcul de l'énergie totale [Fig. 6.5]. Et d'autre part des calculs avec des pas de temps de 2.0, 2.5 et 3.0 fs en utilisant un *MeshCutoff* de 60 Ry et un temps de simulation beaucoup plus important pour étudier les variations de l'énergie totale du système sur une plus grande échelle de temps [Fig. 6.6]. Pour les verres GeS_2 de 96 et 258 particules modélisés en utilisant la fonctionnelle de Harris les calculs ont simulé une dynamique de 1 ps. Tandis que pour une question évidente de temps réel de calcul, la dynamique du système dopé $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$, modélisé en GGA, n'a été étudiée que sur 200 fs.

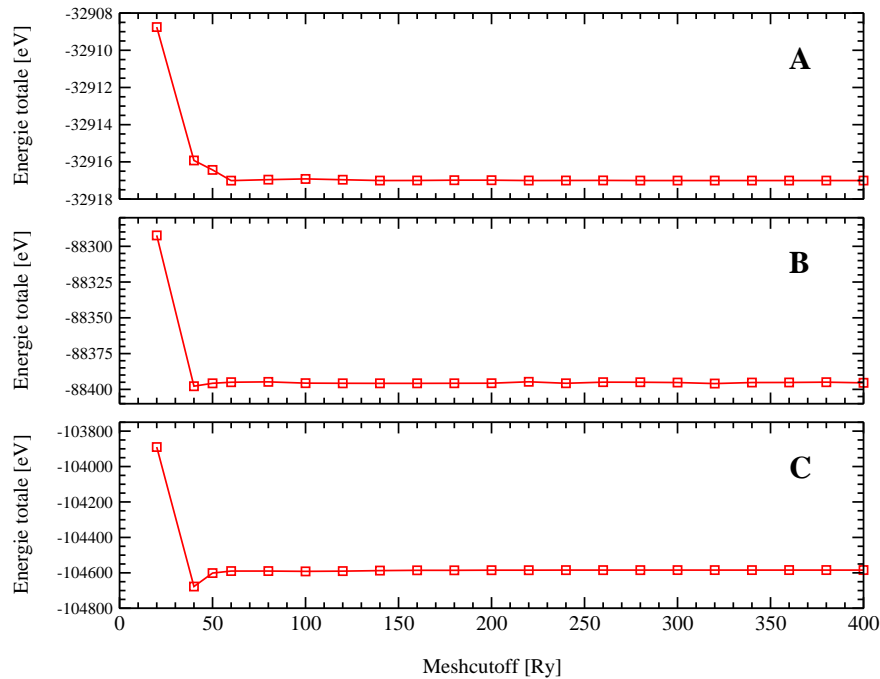


Figure 6.5 Evolution de l'énergie totale du système à la fin du calcul en fonction du *MeshCutoff* (20-400 Ry) utilisé dans la simulation **A** : GeS_2 96 et **B** : GeS_2 258 particules (DZP, HARRIS). **C** : $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules (DZP, GGA).

On constate très bien sur la figure [Fig. 6.5] que l'énergie totale du système est convergée de façon très convenable dès 60 Ry sans changement jusqu'à la limite de 400 Ry et ce aussi bien pour les calculs en fonctionnelle de Harris pour les verres GeS_2 que pour les calculs en GGA pour le système dopé à l'argent.

De même les variations de l'énergie totale du système au long des dynamiques de 1 ps présentées sur la figure [Fig. 6.6] sont sans ambiguïtés, il aurait même probablement été possible de rechercher une valeur supérieure à 3.0 fs pour le pas de temps Δt tant l'énergie est parfaitement conservée pour les 3 pas de temps de ces simulations.

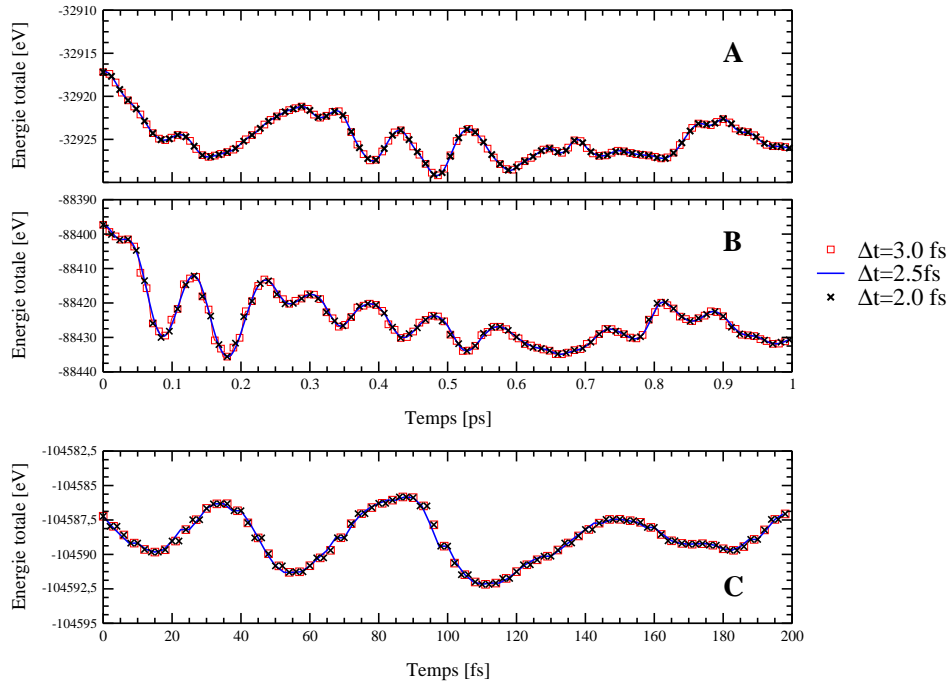


Figure 6.6 Evolution de l'énergie totale du système au cours de la simulation. **A** : GeS_2 96 et **B** : GeS_2 258 particules (DZP, HARRIS) dynamique de 1 ps. **C** : $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules (DZP, GGA), dynamique de 200 fs.

Les informations obtenues à l'issue de ces différents calculs de vérification ont donc parfaitement confirmé les choix précédents aussi bien pour le pas de temps Δt que pour le MeshCutoff.

6.1.2.3 Temps de calculs

Les calculs précédents nous ont également permis d'obtenir des informations concernant l'évolution des temps de calculs dans le code SIESTA, en représentant l'évolution du temps total du calcul en fonction du pas de temps Δt et MeshCutoff [Fig. 6.7, 6.8, 6.9].

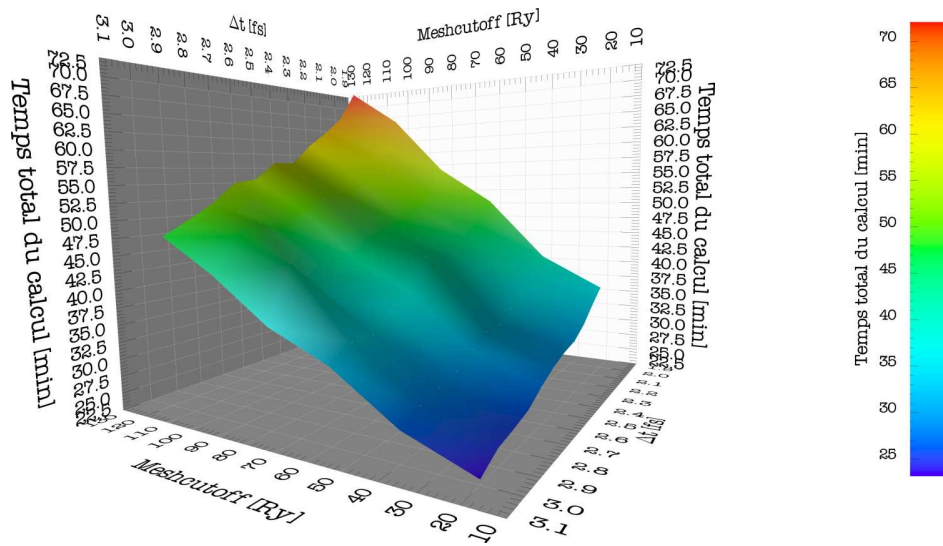


Figure 6.7 *g-GeS₂ 96 particules, temps total du calcul (DZP, HARRIS) avec SIESTA : Temps total du calcul = $f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$ - Calcul série sur un processeur Intel Xeon 3.00 GHz avec 2 Go de mémoire vive.*

La première information ressortant sans surprise de ces représentations est la dépendance des temps de calcul au carré du nombre de particules présentes dans chacun des échantillons :

$$\frac{\text{Temps (60 Ry, 3.0 fs)}[GeS_2 - 96]}{N^2} = \frac{1954.02 \text{ s}}{96^2} \simeq 0.21 \text{ s}$$

$$\frac{\text{Temps (60 Ry, 3.0 fs)}[GeS_2 - 258]}{N^2} = \frac{15440.11 \text{ s}}{258^2} \simeq 0.23 \text{ s}$$

Cela s'explique en effet par l'utilisation de la méthode de diagonalisation complète choisie pour traiter la matrice hamiltonienne dans les calculs.

La différence fondamentale entre les temps CPU apparaît avec le changement de méthode de calcul de la structure électronique pour traiter les verres GeS₂ (HARRIS) et pour traiter le liquide dopé à l'argent (GGA) :

$$\begin{aligned} \text{Temps (60 Ry, 3.0 fs)}[GeS_2 - 96] &= 1954.02 \text{ s} && \simeq 32 \text{ min } 34 \text{ s} \\ \text{Temps (60 Ry, 3.0 fs)}[GeS_2 - 258] &= 15440.11 \text{ s} && \simeq 4 \text{ h } 17 \text{ min} \\ \text{Temps (60 Ry, 3.0 fs)}[(Ag_2S)_{0.33}(GeS_2)_{0.66} - 216] &\simeq 3 \text{ h } 29 \text{ min} \times 16 \text{ CPU} && \simeq 2 \text{ j } 8 \text{ h } 10 \text{ min} \end{aligned}$$

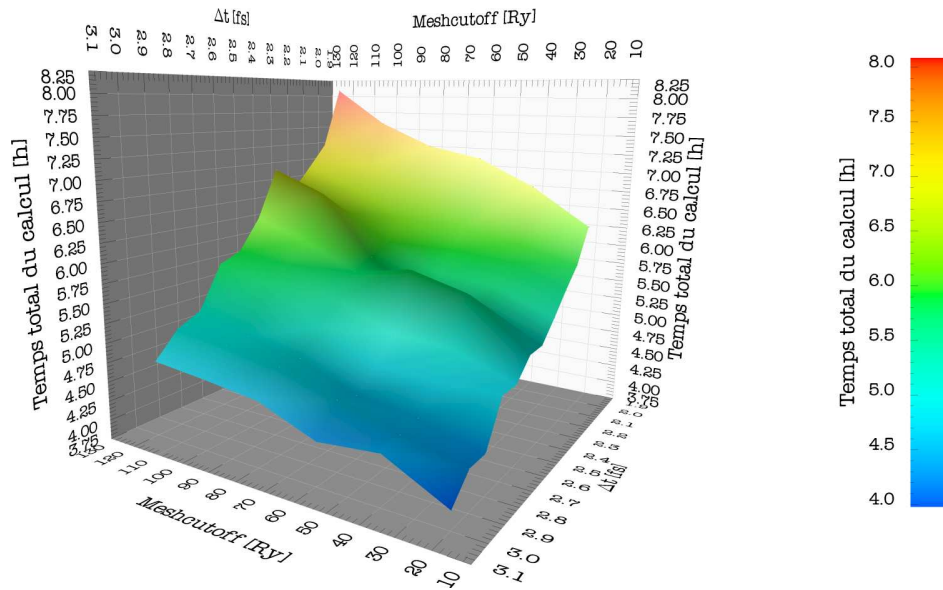


Figure 6.8 $g\text{-GeS}_2$ 258 particules, temps total du calcul (DZP, HARRIS) avec SIESTA : Temps total du calcul = $f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$ - Calcul série sur un processeur Intel Xeon 3.00 GHz avec 2 Go de mémoire vive.

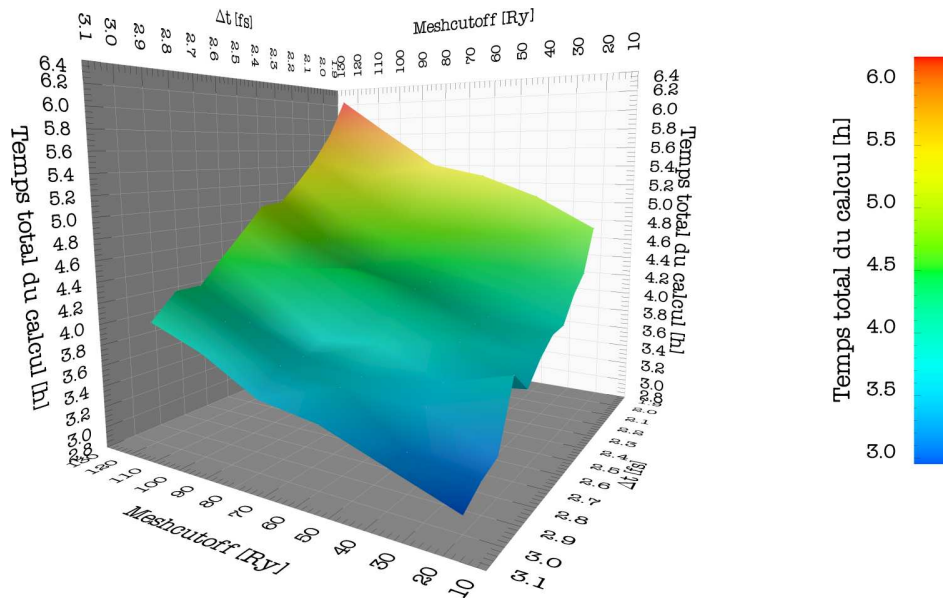


Figure 6.9 $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules, temps total du calcul (DZP, GGA) avec SIESTA : Temps total du calcul = $f(\text{MeshCutoff}, \Delta t)$ - Calculs parallèles sur 16 processeurs IBM Power4 1.3 GHz avec 1 Go de mémoire vive par processeur.

En rapportant le temps de ces calculs au nombre de particules du système dopé à l'argent cela permet de donner une idée de la différence de temps de calcul entre les 2 méthodes :

$$\frac{\text{Temps (60 Ry, 3.0 fs)}[(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66} - 216]}{N^2} = \frac{2 \text{ j } 8 \text{ h } 10 \text{ min}}{216^2} \simeq 4.33 \text{ s}$$

soit $\frac{\text{Temps GGA}}{\text{Temps moyen HARRIS}} = \frac{4.33}{0.22} \simeq 20$

Il est donc approximativement 20 fois plus coûteux en temps CPU d'effectuer un calcul auto-cohérent en GGA qu'un calcul non auto-cohérent en fonctionnelle de Harris.

Nous avons également extrait les informations relatives aux paramètres MeshCutoff et pas de temps Δt , que nous avons sélectionnés précédemment, de manière à affiner nos prévisions sur les durées de nos simulations en fonction de la paramétrisation du code SIESTA. D'une part nous avons représenté l'évolution du temps de calcul avec le MeshCutoff pour un pas de temps $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$ [Fig. 6.10]. D'autre part nous avons reporté l'évolution du temps de calcul avec le pas de temps Δt pour un MeshCutoff de 60 Ry [Fig. 6.10].

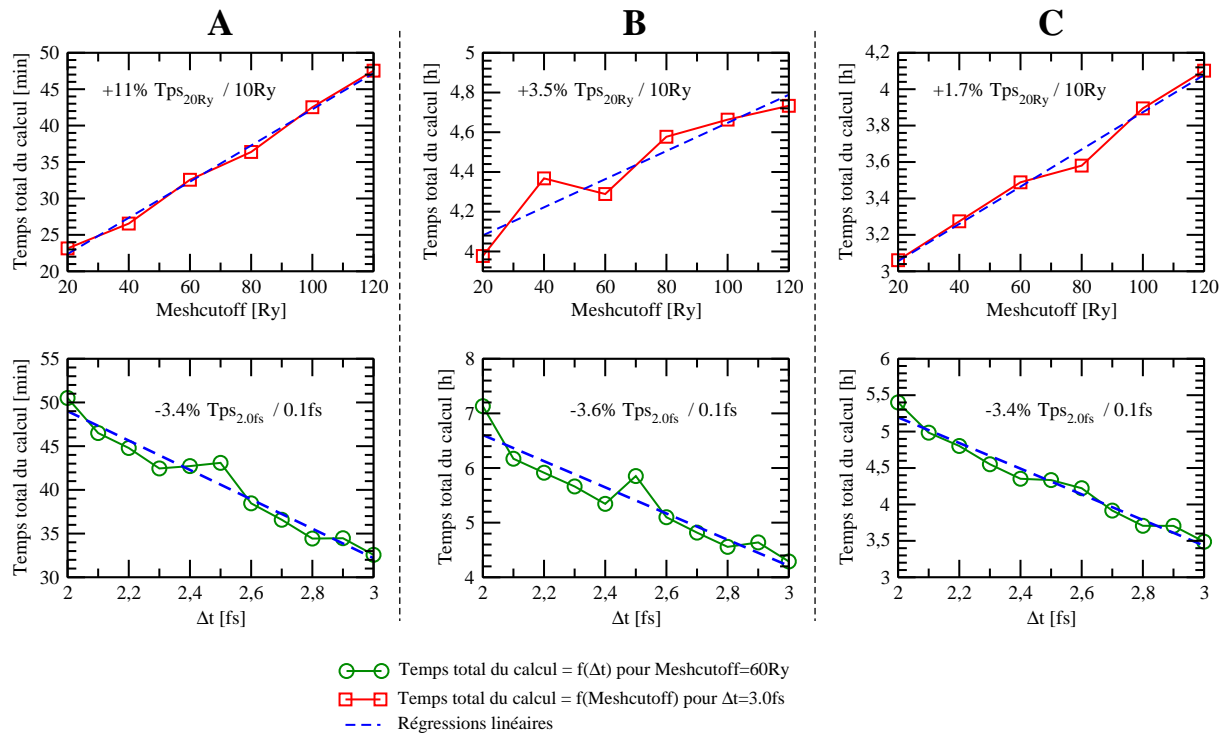


Figure 6.10 Evolution des temps de calculs. **A** : GeS_2 96 et **B** : GeS_2 258 particules : calculs séries (DZP, HARRIS). **C** : $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules : calculs parallèles (DZP, GGA).

De cette manière il est possible de déterminer la dépendance en `MeshCutoff` et en pas de temps Δt des calculs effectués avec SIESTA.

Les temps de calculs dépendent de façon linéaire du pas de temps Δt et du `MeshCutoff`.

Ceci est évident pour le pas de temps Δt , sa variation étant directement reliée au nombre de pas de calcul nécessaires pour simuler le même temps de dynamique. En augmentant le pas de temps de 0.1 fs le temps total du calcul va diminuer de $\simeq 3.5\%$ de celui obtenu pour le pas de temps le plus faible $\Delta t = 2.0$ fs, utilisé comme référence :

$$T_{tot}(\Delta t) = T_{tot}(2.0 \text{ fs}) - \frac{\Delta t - 2.0}{0.1} \times 3.5\% [T_{tot}(2.0 \text{ fs})]$$

En procédant de la même façon et en choisissant le temps de calcul à 20 Ry comme temps de référence pour les calculs ayant le `MeshCutoff` comme variable, les résultats sont moins homogènes mais restent toutefois en évolution parfaitement linéaire par rapport à ce temps de référence.

En augmentant le `MeshCutoff` de 10 Ry le temps total va augmenter en moyenne de $\simeq 5.4\%$ de celui obtenu pour le `MeshCutoff` le plus faible (20 Ry) utilisé comme référence :

$$T_{tot}(\text{MeshCutoff}) = T_{tot}(20 \text{ Ry}) + \frac{\text{MeshCutoff} - 20 \text{ Ry}}{10} \times 5.4\% [T_{tot}(20 \text{ Ry})]$$

Les paramètres fondamentaux de ces équations sont les temps utilisés comme références et choisis ici purement arbitrairement pour le pas de temps Δt comme pour le `MeshCutoff`.

Ayant la chance de disposer au sein du laboratoire d'un Blade Center IBM de 32 processeurs Intel Xeon 2.6 GHz réparties en 16 noeuds doté chacun de 1 Go de mémoire vive nous avons également pu tester la qualité de la parallélisation du code SIESTA. Les calculs ont été effectués sur les différents échantillons vitreux de GeS_2 (96 et 258 particules) ainsi que sur le liquide dopé à l'argent en faisant varier le nombre de processeurs par calcul. Les paramètres des calculs précédents sont restés inchangés à l'exception des pas de temps Δt et `MeshCutoff` qui ont été fixés aux valeurs retenues de 3.0 fs et 60 Ry.

Il est rapidement apparu lors de ces tests que les coûts en mémoire vive des calculs lancés avec SIESTA ne permettaient l'exploitation que d'un seul processeur par noeud. Les résultats présentés sur la figure [Fig. 6.11] ne sont donc obtenus en utilisant qu'un processeur par noeud.

L'évolution des temps de calcul des systèmes vitreux GeS_2 (DZP, HARRIS) semble indiquer une limite relativement faible de la qualité de la parallélisation. L'évolution de l'efficacité de la parallélisation avec le nombre de processeurs utilisés est d'ailleurs en plein accord

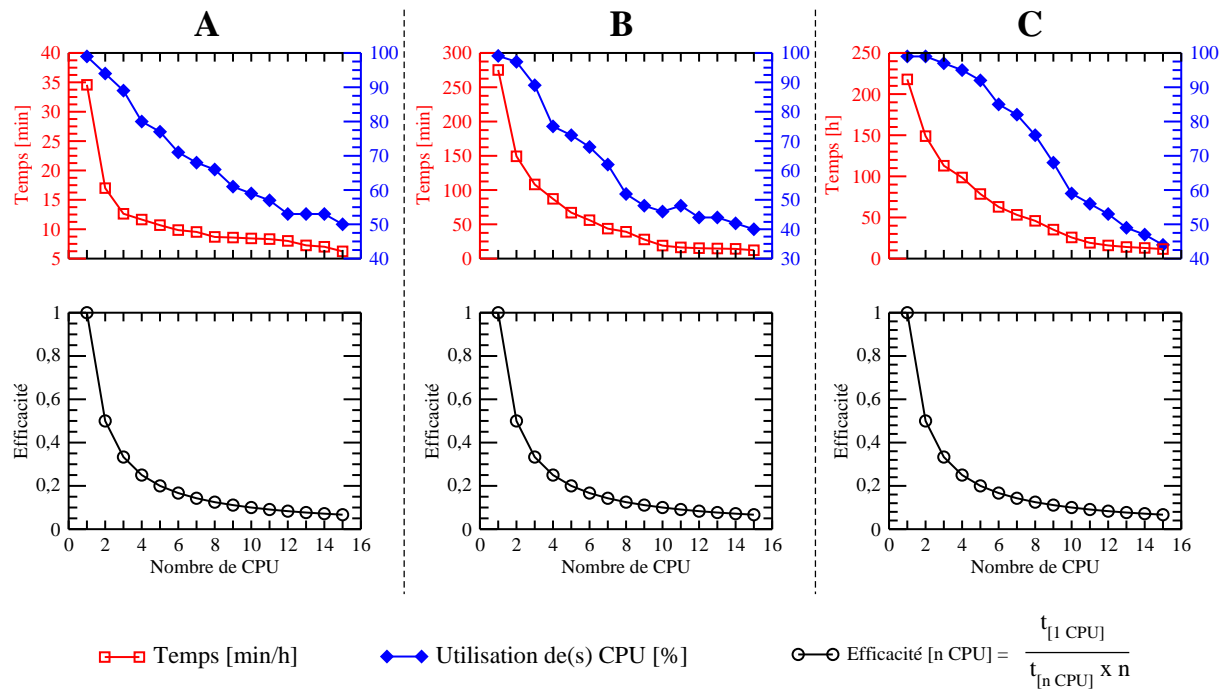


Figure 6.11 *Parallélisation du code SIESTA - Evolution des temps de calculs avec le nombre de noeuds/processeurs utilisés. A : GeS_2 96 et B : GeS_2 258 particules (DZP, HARRIS). C : $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ 216 particules (DZP, GGA).*

avec cette observation quelque soit la méthode de calcul. Cependant les calculs sur le liquide $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ (DZP, GGA) prouvent au contraire que le choix d'une méthode auto-cohérente justifie l'utilisation du maximum de processeurs. En effet la durée de dynamique simulée par les calculs doit être prise en compte, si les temps de calcul ne semblent que faiblement évoluer lorsque l'on passe de 14 à 15 processeurs, le gain de temps est en réalité de près de 2 h et ce pour un calcul d'uniquement 17 pas de dynamique. Sur une plus grande échelle de temps de simulation des jours entiers de calculs peuvent donc être gagnés. Durant la thèse deux noeuds bi-processeurs supplémentaires ont été achetés pour permettre d'augmenter la puissance de calcul du Blade Center, de même la mémoire vive de chaque noeud a été augmentée de 1 à 1.5 Go. La valeur de 1.5 Go reste cependant toujours insuffisante pour lancer plusieurs calculs SIESTA par noeud bi-processeurs, en particulier lors de calculs sur des boîtes de plusieurs centaines d'atomes et en utilisant la GGA comme méthode de calcul de la structure électronique. L'installation et l'utilisation du code SIESTA sur le blade center de notre laboratoire nous a également conduits à écrire un guide d'installation succinct de se code sur les calculateurs dont l'architecture à mémoire distribuée. Ce guide, qui a été largement distribué sur la liste de diffusion du code SIESTA, est présenté en annexe [A. F].

6.1.3 Modélisation de $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$

6.1.3.1 Configuration initiale

A partir des résultats de ces tests sur GeS_2 et $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ nous avons lancé nos premières trempes de verres GeS_2 dopés en argent. Nous avons travaillé à une concentration en argent $x = 0.33$ dans une boîte cubique de 216 particules à la densité expérimentale du verre dopé $\rho = 4.59 \text{ g/cm}^3$. Les calculs ont été lancés suivant le schéma sélectionné par les tests précédents :

- Structure électronique : DFT + GGA
- Base de calcul pour les PAO : ζ -double + orbitales de polarisation
- « Finesse du calcul » MeshCutoff = 60 Ry
- Pas de temps d'intégration des équations de Newton $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$

Afin de générer le verre dopé en argent nous avons choisi d'utiliser le système liquide de GeS_2 obtenu par la méthode « Cook and Quench » [A. C] après la fonte du cristal d' α - GeS_2 de 216 particules. Nous avons alors remplacé des tétraèdres GeS_4 choisis aléatoirement par des « molécules » artificielles Ag_2S_3 , jusqu'à atteindre la concentration choisie en modificateur de réseau. Nous avons ainsi suivi la procédure utilisée sur des verres à base de SiO_2 , qui permet de maintenir constant le nombre d'atomes N du système [4]. En utilisant cette technique nous avons préparé un échantillon liquide à une concentration $x = 0.33$ en argent, contenant 48 atomes de germanium, 48 atomes d'argent et 120 atomes de soufre. L'échantillon est alors fondu à la température de 2000 K pendant 60 ps, de sorte que celui-ci perde la mémoire de la configuration artificielle précédente, et devienne un échantillon liquide homogène $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$.

6.1.3.2 Une trempe linéaire

Un problème subsistait toutefois avant de pouvoir tremper ce liquide $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ afin d'obtenir un verre. Il était nécessaire de tremper le liquide de 2000 K à 300 K de façon linéaire, c'est à dire en diminuant la température de l'échantillon de façon régulière. Or le code SIESTA n'étant pas capable d'effectuer une telle trempe il a fallu développer une routine pour pouvoir simuler ce processus. Pour chaque pas de temps il a fallu modifier les vitesses des particules de telle manière que la quantité ΔE_c d'énergie cinétique ôtée au système soit la même et donc que la température diminue de façon linéaire. Le résultat de ce travail est illustré sur la figure [Fig. 6.12].

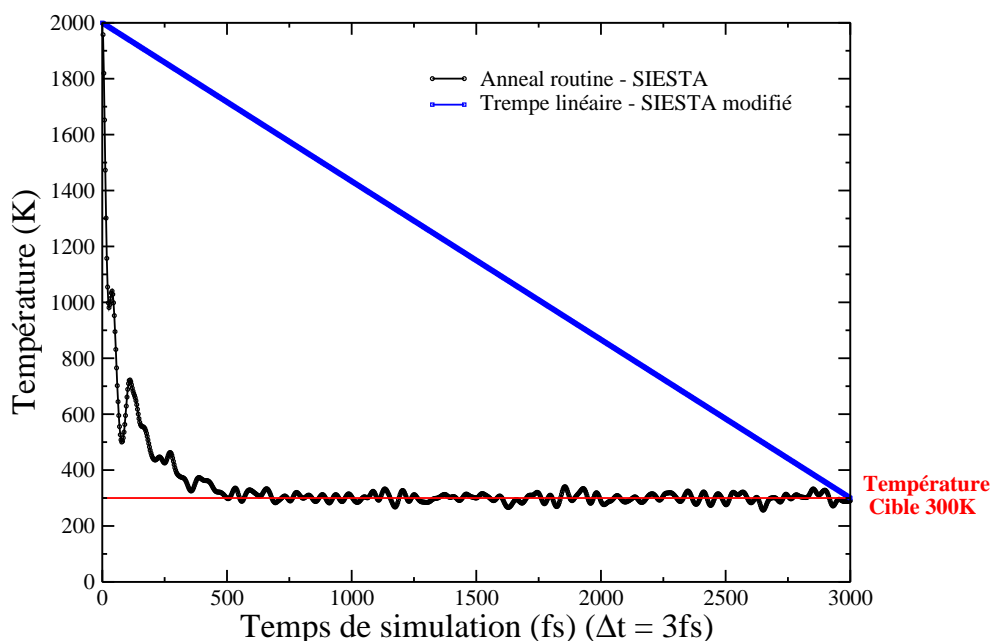


Figure 6.12 Evolution de la température de l'échantillon au cours de la trempe - comparaison avant et après modification du code SIESTA.

6.1.3.3 Premier verre dopé à l'argent

Un liquide $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ a ensuite été trempé de 2000 K à 300 K à une vitesse de trempe de 5.6×10^{14} K/s (1000 pas de 3 fs). L'échantillon vitreux obtenu a été relaxé à 300 K, pendant 4.5 ps (1500 pas de 3 fs). Pour éviter que le calcul ne soit trop influencé par les contraintes physiques imposées par la trempe, les propriétés structurales ont été moyennées sur les 3 dernières ps de la relaxation à 300 K.

Le processus de trempe et l'étape de relaxation de l'échantillon à température ambiante ont été effectués sur le Blade Center du laboratoire en utilisant 16 processeurs Intel Xeon 2.6GHz avec 1 Go de mémoire vive par processeur. Malgré la vitesse de trempe extrêmement rapide, choisie pour essayer de limiter la durée réelle de simulation, environ 2 mois et demi de calculs ont été nécessaires pour tremper le mélange dopé à l'argent de 2000 à 300 K. La seconde étape de relaxation à 300 K quant à elle, a nécessité environ 1 mois de calcul. Ces informations permettent de donner une idée du temps nécessaire pour réaliser le processus complet de « Cook and Quench » afin d'obtenir un verre avec le code SIESTA.

L'analyse des résultats et en particulier les comparaisons avec l'expérience [1] se sont révélées particulièrement décevantes.

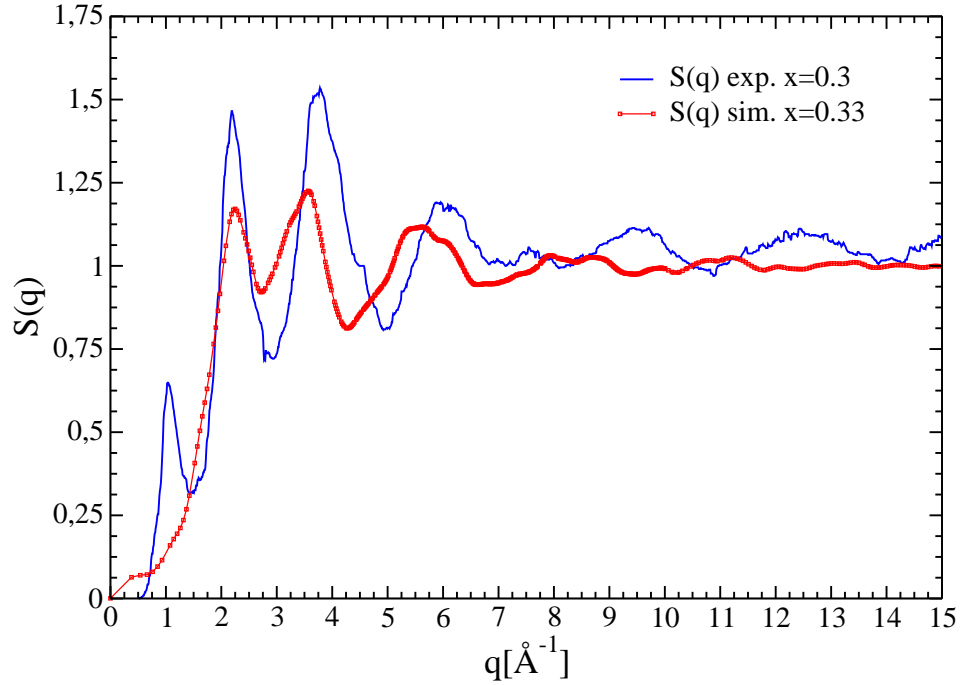


Figure 6.13 Facteur de structure neutronique total pour $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à 300 K. Comparaison entre simulation avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$) $x = 0.33$ et données expérimentales [1] $x = 0.3$.

Le mauvais accord entre le facteur de structure neutronique total simulé et celui mesuré expérimentalement par diffraction des neutrons [1] [Fig.6.13], ainsi que la comparaison présentée dans le tableau [Tab. 6.1] des distances inter-atomiques et des nombres de coordination avec les données expérimentales [1] ont mis en avant l'incapacité de notre modèle à décrire convenablement une structure vitreuse du type $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$.

L'absence d'un **Premier Pic de Diffraction** « PPD » caractéristique des verres de chalcogénures à base de GeS_2 vers 1 Å^{-1} dans le facteur de structure neutronique total [Fig.6.13] et la différence plus que significative entre les nombres d'atomes de soufre premiers voisins des atomes de germanium [Tab. 6.1] (4.96 expérimentalement contre 2.93 dans notre simulation) ont été les indicateurs d'un problème important dans la description de la matrice vitreuse GeS_2 .

Après l'analyse de ces résultats une nouvelle approche à donc été choisie pour poursuivre le travail : s'intéresser dans un premier temps uniquement au matériau GeS_2 .

Table 6.1 Comparaisons des distances inter-atomiques (en Å), et des nombres de coordination issus de la simulation SIESTA (DZP, GGA, $MeshCutoff = 60$ Ry, $\Delta t = 3.0$ fs) avec les données expérimentales [1] pour $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$.

	Expérience [1] (Ag_2S) _{0.3} (GeS_2) _{0.7}		SIESTA (Ag_2S) _{0.33} (GeS_2) _{0.66}	
	d_{ij} (Å)	N_{ij}	d_{ij} (Å)	N_{ij}
Ag-Ag	3.06	****	2.91	0.00
Ag-S	2.66	3.21	2.54	1.75
Ag-Ge	3.58	****	3.70	0.05
Ge-S	2.23	4.96	2.42	3.68

6.1.4 Le GeS_2 liquide

6.1.4.1 Configuration initiale

Le point faible de nos simulations avec SIESTA étant le temps de calcul nous avons choisi comme point de départ de notre nouvelle approche d'utiliser la comparaison avec la phase liquide du GeS_2 obtenue avec le code FIREBALL96. Nous avons également, toujours pour réduire le temps de calcul, travaillé sur une boîte de simulation plus petite (96 particules). Les pseudo-potentiels utilisés pour décrire les atomes de Ge et de S dans les calculs précédents ont été utilisés pour modéliser le liquide GeS_2 à 2000 K et les calculs ont été lancés suivant le schéma sélectionné durant la phase de test et déjà utilisé pour modéliser le système dopé à l'argent. Le point de départ du calcul a une fois de plus été un échantillon obtenu avec le code FIREBALL96, cette fois un liquide GeS_2 à 2000 K. Le but de ce calcul étant une comparaison directe mais surtout rapide en évitant les processus de fusion d'un cristal et de trempe très coûteux en temps CPU.

6.1.4.2 Résultats

L'échantillon liquide a été relaxé à 2000 K durant 1.5 ps en utilisant le code SIESTA. Les résultats ont été obtenus sur les dernières 500 fs de relaxation et ont été comparés avec les données expérimentales existantes [5] et à ceux obtenus avec le code FIREBALL96 qui sont en très bon accord avec l'expérience dans le cas du verre à température ambiante.

Une fois encore le facteur de structure est le révélateur de l'incapacité du modèle à décrire la structure étudiée [Fig. 6.14].

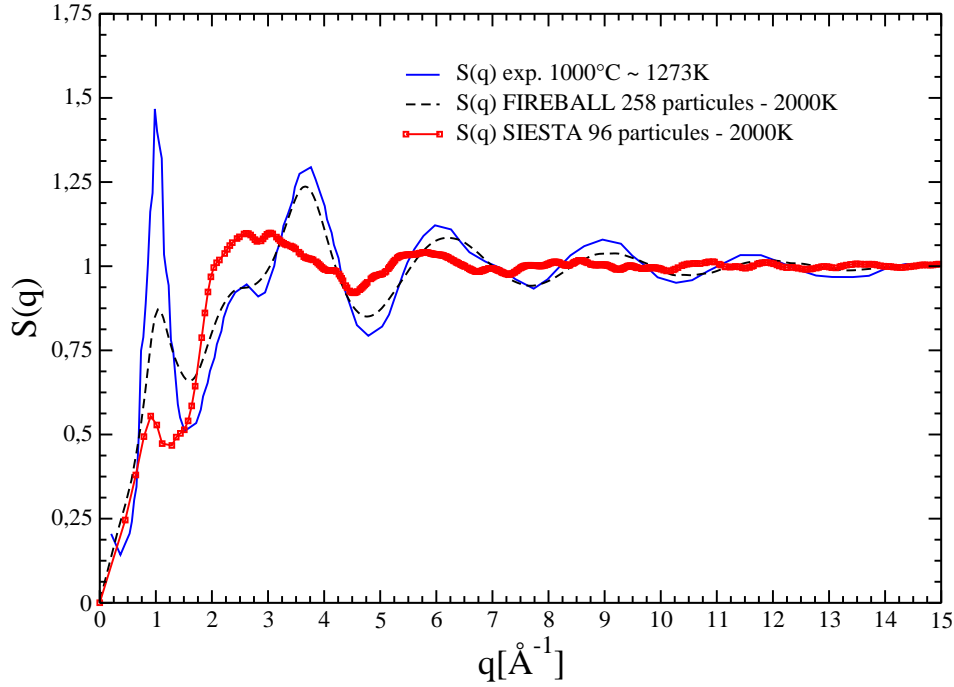


Figure 6.14 Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$) aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).

Les distances inter-atomiques et les nombres de premiers voisins S-S et Ge-S [Tab. 6.2] mettent en avant les difficultés de SIESTA à décrire convenablement le liquide GeS_2 et en particulier les liaisons hétéropolaires Ge-S et homopolaires S-S.

Table 6.2 Distances inter-atomiques (en Å) et nombres de coordination pour le GeS_2 liquide à 2000 K. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$) aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).

	SIESTA		FIREBALL96	
	$d_{ij}(\text{Å})$	N_{ij}	$d_{ij}(\text{Å})$	N_{ij}
Ge-Ge	3.43	4.92	3.49	3.95
S-S	2.04-3.63	0.86-3.93	3.61	3.73
Ge-S	2.52	2.82	2.22	3.94

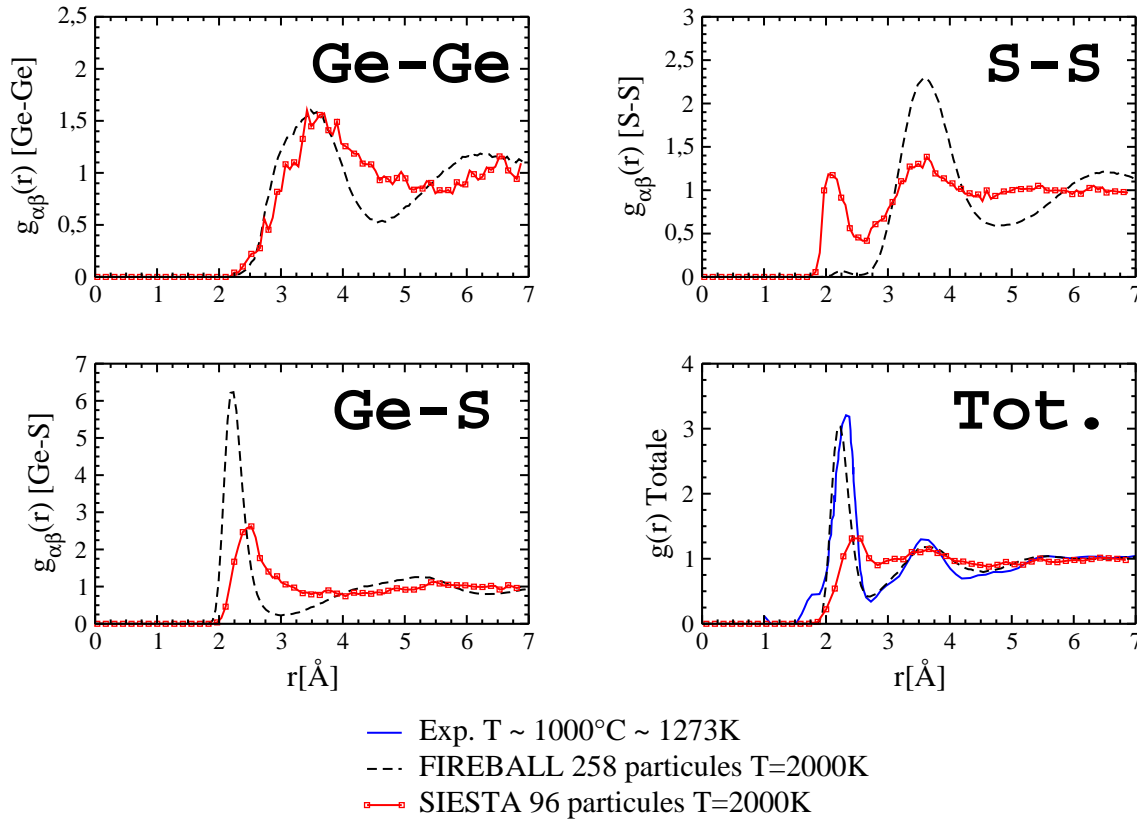


Figure 6.15 Fonctions de distribution radiales du GeS_2 liquide à 2000 K (96 particules). Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$) aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).

La comparaison entre les fonctions de distribution radiales partielles est éloquent [Fig. 6.15], en particulier dans le cas des corrélations entre atomes de soufre où un pic très important provoqué par des liaisons homopolaires S-S apparaît à 2.1 Å.

6.2 Nouvelle problématique

Après l'analyse des résultats obtenus pour la phase liquide du GeS_2 à 2000 K le travail a été réorienté pour essayer d'améliorer dans un premier temps la description du GeS_2 , puis dans un second celle du verre modifié avec de l'argent. Les résultats déjà obtenus avec FIREBALL96 [6, 7, 8] ainsi que les données expérimentales à notre disposition pour le liquide GeS_2 [5] et le verre dopé [1] ont été utilisées à titre de comparaison et de modèle.

Les différents points traités par la suite correspondent au déroulement du travail effectué durant la thèse et à l'évolution de notre approche de l'utilisation du code SIESTA.

6.2.1 Les pseudo-potentiels

Dans les simulations *ab-initio* l'utilisation de pseudo-potentiels permet de séparer les contributions des couches électroniques de coeur, très localisées et inertes chimiquement, de celles des couches de valence [Chap. 2.3.2]. Les électrons de coeurs dont l'énergie est très profonde peuvent en effet être traités séparément des électrons de valence [Fig 6.16].

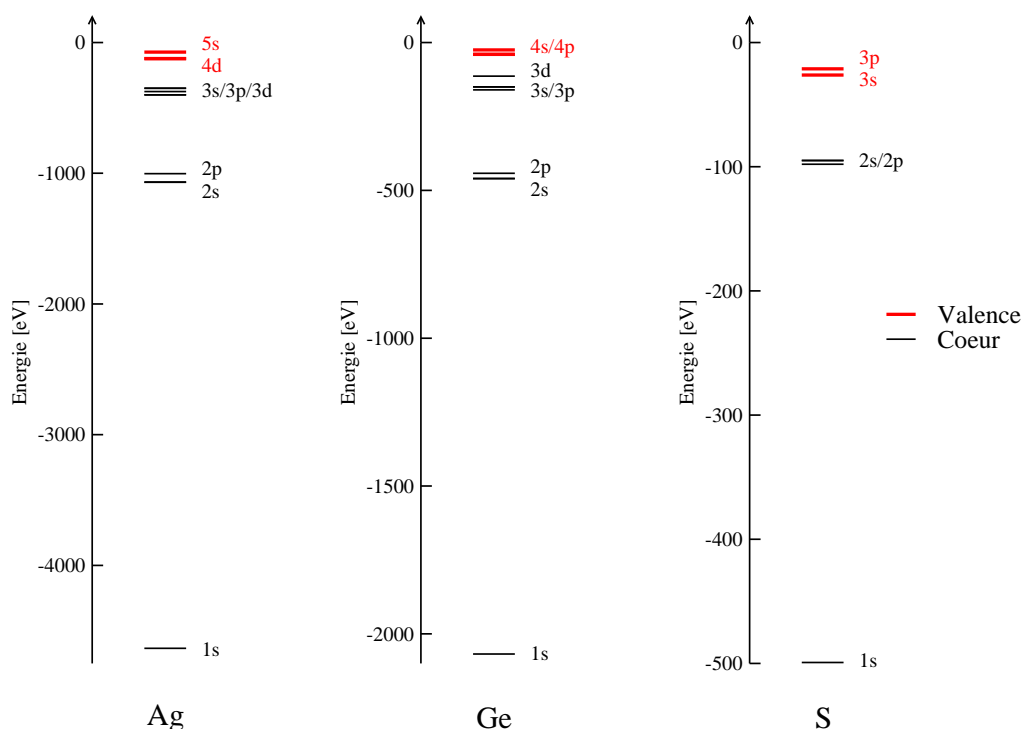


Figure 6.16 Séparation énergétique des couches électroniques de coeur et de valence pour Ag, Ge et S.

Cette technique développée pour réduire les temps de calcul est valable à condition d'assurer l'orthogonalisation entre les fonctions d'ondes des couches de valence et celles des couches de coeur de l'atome.

Une attention toute particulière a été portée au développement des pseudo-potentiels utilisés pour décrire les différentes espèces chimiques Ge, S et Ag. En effet dans le cas du liquide GeS_2 l'écart important observé entre les facteurs de structure expérimentaux et simulés ne nous a

semblé pouvoir être expliqué que par une erreur dans la définition ou la création des pseudo-potentiels utilisés pour décrire les atomes Ge et S. Afin de générer et de tester de nouveaux pseudo-potentiels nous avons utilisé le code ATOM [9] livré avec SIESTA à cet effet.

La procédure standard de génération de pseudo-potentiels avec le code ATOM est présentée en annexe [A. G]. Suivant ce protocole nous avons dans un premier temps testé les pseudo-potentiels que nous avons utilisé depuis le début de nos calculs avec SIESTA.

Il est apparu que chacun de ces pseudo-potentiels répondait parfaitement aux critères énergétiques standard utilisés comme référence lors de la construction et le test de pseudo-potentiels (annexe [A. G]).

Compte tenu de notre inexpérience dans le domaine de la création de pseudo-potentiels nous avons alors choisi notre propre approche du problème. Celle-ci a consisté à tester chaque pseudo-potential sur des critères structuraux et non énergétiques. Pour chaque élément isolé (Ge et S) nous avons testé les pseudo-potentiels générés sur des structures cristallines ou moléculaires mono-atomiques. Puis nous avons récupéré pour chaque élément les jeux de paramètres permettant d'obtenir les meilleurs résultats structuraux. A l'issue de ces calculs plusieurs pseudo-potentiels pour Ge et S ont donc été sélectionnés ; chaque couple de pseudo-potentiels Ge/S a ensuite été utilisé pour tenter de modéliser le GeS_2 en utilisant comme point de départ les différentes phases cristallines du GeS_2 présentées en annexe [A. E], puis en faisant fondre la phase α pour essayer d'obtenir une phase liquide de GeS_2 .

6.2.1.1 Considérations générales sur la génération des pseudo-potentiels

L'exemple type de fichier d'entrée utilisé par le code ATOM pour générer un pseudo-potential est disponible en annexe [A. G]. Parmi les différents paramètres modifiables lors de la création de pseudo-potentiels nous avons principalement joué sur les rayons de coupure des orbitales atomiques de valence. De plus nous avons choisi de générer systématiquement nos pseudo-potentiels avec les orbitales de polarisation pour chaque atome (orbitale de nombre quantique l supérieur à celui des orbitales de valence : 4f pour Ag, Ge, et S) de manière à pouvoir lancer nos calculs en utilisant la base DZP que nous avons sélectionné dans les premières étapes de notre travail avec SIESTA. Cependant nous avons généré et testé chaque pseudo-potential pour chacun des différents niveaux de fonctionnelles de la DFT, depuis la fonctionnelle de Harris jusqu'à l'approximation du gradient généralisé. Le pseudo-potential doit en effet avoir été construit en utilisant la même fonctionnelle que celle qui sera utilisée dans les calculs. Nous recherchions non seulement à lancer les simulations les plus réalistes, mais également les moins coûteuses en temps de calcul.

Les nombres importants de pseudo-potentiels générés et testés pour les atomes de Ge et de S qui sont donnés dans les paragraphes suivants ont évolué au cours du travail de thèse. Cette évolution s'est faite de mal en pis au fil du temps pour essayer de trouver un couple valable de pseudo-potentiels permettant de décrire convenablement le système GeS_2 . Au début de ce travail la gamme de variation des rayons de coupure des orbitales de valence était en effet relativement resserrée autour des valeurs présentes dans nos pseudo-potentiels d'origine (annexe [A. G]) qui ont donc servi de point de départ à ce découpage. Progressivement cette gamme s'est étendue autour de ces valeurs, dans les paragraphes suivants l'intégralité de la gamme de valeurs étudiée est donc présentée. Cependant entre les nombres initiaux et les nombres finaux de pseudo-potentiels testés de nombreux aller-retours ont eu lieu entre les phases de tests sur les structures mono-atomiques et celles sur la phase liquide du GeS_2 .

6.2.1.2 Ge Cubique

La phase choisie pour tester les pseudo-potentiels générés pour l'atome de germanium est une phase cristalline de type diamant [10]. Les tests des pseudo-potentiels sur ce système ont été des calculs d'optimisation de géométrie suivant la méthode du gradient conjugué effectués sur la maille élémentaire de la structure cristalline. Pour l'atome Ge les pseudo-potentiels ont été testés pour la gamme de rayons de coupure r_{cut} suivante ($\Delta r_{cut} = 0.1$ u.a.) :

- OA 4s : $r_{cut} \in [1.20, 2.20]$ u.a.
- OA 4p : $r_{cut} \in [1.80, 2.30]$ u.a.
- OA 4d : $r_{cut} \in [1.90, 4.00]$ u.a.
- OA 4f : $r_{cut} \in [1.90, 4.00]$ u.a.

Ceci représente pour les différentes combinaisons de rayons de coupure possibles un total de $11 \times 16 \times 22 \times 22 = 85184$ pseudo-potentiels différents testés pour l'atome de germanium. Un large spectre de pseudo-potentiels ayant été balayé nous avons pu trouver plusieurs combinaison de rayons de coupure des orbitales atomiques de valence et donc plusieurs pseudo-potentiels conduisant à une très bonne description du Ge dans sa phase cristalline cubique. La sélection de ces pseudo-potentiels s'est faite au meilleur des différentes caractéristiques structurales simulées, par comparaison avec les données expérimentales [10] : distance Ge-Ge (exp. : $d_{\text{Ge-Ge}} = 2.448$ Å), paramètre de maille (exp. : $a = 5.6575$ Å) et angles de la maille élémentaire ($\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$).

6.2.1.3 S dans S₈

Pour l'atome de soufre, nous avons choisi la molécule S₈ [11] comme point départ de sélection de nos pseudo-potentiels. De la même façon que pour le germanium nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie suivant la méthode du gradient conjugué. Pour l'atome S les pseudo-potentiels ont été testés pour la gamme de rayons de coupure r_{cut} suivante ($\Delta r_{cut} = 0.1$ u.a.) :

- OA 3s : $r_{cut} \in [1.20, 1.70]$ u.a.
- OA 3p : $r_{cut} \in [1.30, 1.70]$ u.a.
- OA 3d : $r_{cut} \in [1.50, 4.00]$ u.a.
- OA 4f : $r_{cut} \in [2.00, 4.00]$ u.a.

Ceci représente pour les différentes combinaisons de rayons de coupure possibles un total de $16 \times 15 \times 36 \times 21 = 181440$ pseudo-potentiels différents testés pour l'atome de soufre. De même que dans le cas du Ge, nous avons trouvé plusieurs combinaisons possibles pour décrire S dans S₈. La sélection se faisant cette fois au meilleur de la longueur moyenne de la liaison S-S dans la molécule S₈ [11] (exp. : $d_{S-S} = 2.048$ Å).

6.2.1.4 Phases cristallines du GeS₂

De la même façon que pour les structures mono-atomiques nous avons choisi de tester les couples de pseudo-potentiels sélectionnés pour les atomes de Ge et S sur les mailles élémentaires des phases cristallines du GeS₂ présentées dans l'annexe [A. E]. Des calculs d'optimisation du gradient conjugué et des simulations de dynamique moléculaire ont été lancées en parallèle sur ces structures. De façon surprenante compte tenu de l'évolution du travail par la suite, les résultats ont été concluants dans de nombreux cas (pour plusieurs couples de pseudo-potentiels Ge/S). Il a en effet été possible d'obtenir des structures cristallines de GeS₂ aux propriétés structurales en bon accord avec les données expérimentales. De plus la méthode de calcul de la structure électronique s'est avérée ne jouer ici que peu d'importance. Des résultats probants ont en effet pu être obtenus en utilisant la fonctionnelle de Harris, l'approximation de la densité locale ou l'approximation du gradient généralisé.

6.2.1.5 GeS₂ liquide à 2000 K

Pour modéliser le GeS₂ liquide nous avons combiné chacun des différents pseudo-potentiels obtenus isolément pour les atomes de Ge et de S. Un nombre considérable de couples de pseudo-potentiels à ainsi été testé ($\simeq 200$), la configuration initiale du calcul étant systématiquement

un cristal d' α -GeS₂ fondu, puis relaxé à 2000 K suivant le processus de « Cook » utilisé dans la méthode « Cook and Quench » (annexe [A. C]). Au début de ces tests une boîte contenant 96 particules était utilisée. Sa taille fut rapidement réduite à 24 particules pour gagner un maximum de temps, cependant les calculs les plus significatifs ont chaque fois été répétés pour des boîtes de 96 particules avant l'analyse des résultats.

Les informations structurales ont ensuite été comparées à celles obtenues avec le code FIREBALL96 et aux données expérimentales [5].

Malheureusement obtenir un liquide GeS₂ correct s'est avéré impossible.

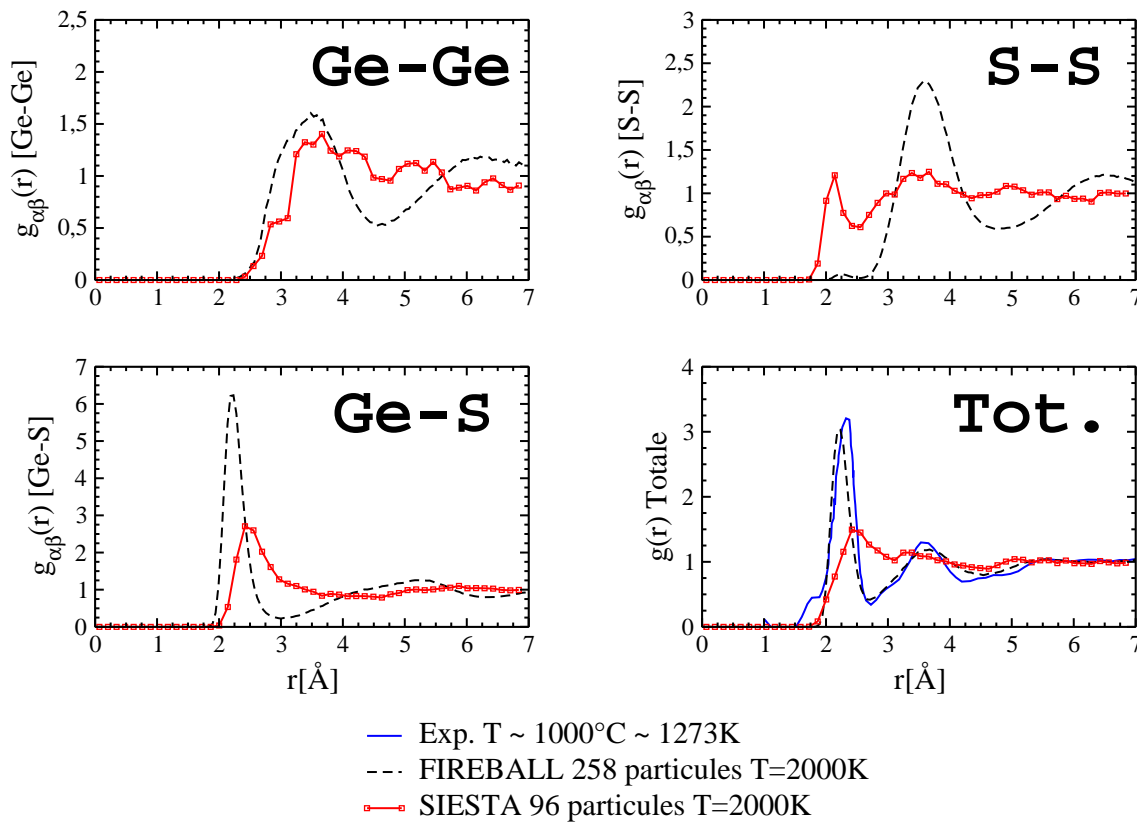


Figure 6.17 *GeS₂ liquide à 2000 K : fonctions de distribution radiales. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, MeshCutoff = 60 Ry, $\Delta t = 3.0$ fs) aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).*

La figure [Fig. 6.17] illustre les meilleurs résultats obtenu à ce stade de nos modélisations et représente donc le « moins mauvais » couple de pseudo-potentiels Ge/S. Plusieurs problèmes sont ressortis de ces calculs et en particulier une sous-estimation systématique des distances S-S

premiers voisins, qui dans la $g(r)$ partielle S-S [Fig. 6.17] provoque le pic à 2.1 Å caractéristique de la présence des liaisons homopolaires. La distance moyenne Ge-S [Fig. 6.17] est également surestimée par le calcul.

6.2.2 Paramétrisation avancée des calculs *ab-initio*

La prochaine étape du travail a été motivée par notre collaboration avec le Dr. Guillaume Ferlat spécialiste de l'utilisation du code SIESTA [12, 13]. Nous avons choisi de conserver les jeux de paramètres les plus prometteurs pour la description du GeS_2 liquide obtenus durant l'étape de génération de pseudo-potentiels, et nous nous sommes intéressés à la paramétrisation avancée des calculs *ab-initio* dans le code SIESTA.

Considérant le fait que plusieurs paramètres déterminant les caractéristiques du calcul *ab-initio* peuvent modifier de façon significative les résultats, nous avons essayé d'améliorer notre modèle pour décrire le GeS_2 liquide en jouant sur certaines de ces variables.

Les paragraphes suivant présentent les différents paramètres que nous avons modifié pour essayer d'améliorer notre description. Le résultat global de ce travail étant présenté par la suite.

6.2.2.1 Les rayons de localisation des orbitales atomiques numériques

Les orbitales pseudo-atomiques utilisées pour développer la fonction d'onde dans le code SIESTA sont des orbitales numériques confinées [Chap. 2.3.2.2]. Elles s'annulent par conséquent au delà d'un certain rayon r_c , appelé rayon de coupure. L'augmentation d'énergie que subit l'orbitale en raison de ce confinement peut être quantifiée. En modifiant cette énergie dite d'excitation il devient possible d'ajuster les rayons de confinement des orbitales numériques. Cette procédure est utilisée de façon standard pour définir les rayons de confinement des orbitales pseudo-atomiques dans les calculs *ab-initio*.

Dans le code SIESTA le paramètre à modifier est représenté par la variable `PAO.EnergyShift`. Nous avons effectué des tests en faisant varier ce paramètre sur une plage étendue de valeurs de 40meV à 270meV (qui représente la valeur par défaut, utilisée lors des nos calculs précédents).

6.2.2.2 Moment angulaire maximum des projecteurs de Kleinman-Bylander

Introduit au chapitre [Chap. 2.3.2.1 Eq. 2.47], les projecteurs de Kleinman-Bylander représentent par définition la partie non-locale des pseudo-potentiels. Ces opérateurs de projection sont définis par la combinaison de pseudo-potentiels radiaux semi-locaux [Eq. 2.47,2.48] représentant chacun un moment angulaire orbital, c'est à dire représentant chacun une orbitale

atomique. En modifiant le moment angulaire maximum intervenant dans le développement des projecteurs de Kleinman-Bylander il est donc possible de modifier l'expression de la partie non-locale du pseudo-potentiel. En d'autres termes en indiquant l'orbitale de nombre quantique l le plus élevé à prendre en compte dans le calcul il est possible de modifier l'expression de la base d'orbitales numériques utilisée.

Dans SIESTA la variable `Ps.lmax` permet de modifier le nombre maximum de moments angulaires dans les projecteurs de Kleinman-Bylander utilisés pour décrire les bases d'orbitales numériques. De plus la valeur de `Ps.lmax` est modifiable indépendamment pour chaque type d'atome Ge ou S. La valeur par défaut utilisée dans nos calculs précédents est calculée par SIESTA comme le moment angulaire (nombre quantique l) maximum des orbitales de valence (incluant les orbitales de polarisation), qui sont des orbitales f ($l = 3$) d'où une valeur par défaut de 3 pour « `Ps.lmax` ». Les orbitales s , p , d et f étaient donc toutes susceptibles d'être utilisées dans le calcul (sous réserve d'être définies lors de la création du pseudo-potentiel). Nous avons donc choisi de faire des tests en diminuant la valeur de « `Ps.lmax` » de 3 ($s+p+d+f$) à 1 ($s+p$) indépendamment pour chaque espèce chimique (utiliser uniquement les orbitales s dans le calcul étant trop simpliste nous avons choisi d'écarter cette option). De plus un des avantages à utiliser des pseudo-potentiels non-locaux est d'obtenir une dépendance linéaire en temps de calcul par rapport à la taille de la base d'orbitales utilisée. En diminuant la taille base nous avons donc également pu diminuer sensiblement les temps de calculs.

6.2.2.3 Résultats

La modification du rayon de confinement des orbitales ne s'est avéré avoir aucun impact significatif sur les résultats de nos calculs. Nous avons donc décidé de laisser la variable `PAO.EnergyShift` à sa valeur par défaut utilisée dans le code SIESTA (270meV).

Nous avons par contre observé une grande dépendance des résultats avec la variation du nombre maximum de moments angulaires pris en compte dans le développement des projecteurs de Kleinman-Bylander. En effet il a été possible d'améliorer nettement les résultats en utilisant `Ps.lmax = 1` (moment angulaire maximum $l = 1$) dans le cas du S comme dans celui du Ge. C'est à dire en utilisant une combinaison « $s+p$ » comme base de développement des orbitales numériques dans le calcul. Toutes les autres combinaisons testées ont mené sans exception à des résultats très incohérents et de la qualité de ceux déjà obtenus [Fig. 6.15, 6.17].

Cependant aucun calcul n'ayant été réellement concluant nous avons choisi de reprendre les tests sur les pseudo-potentiels des atomes isolés pour la gamme de pseudo-potentiels déjà sélectionnés et en fixant cette fois la valeur de `Ps.lmax` à 1 dans les calculs. Nous avons alors pu

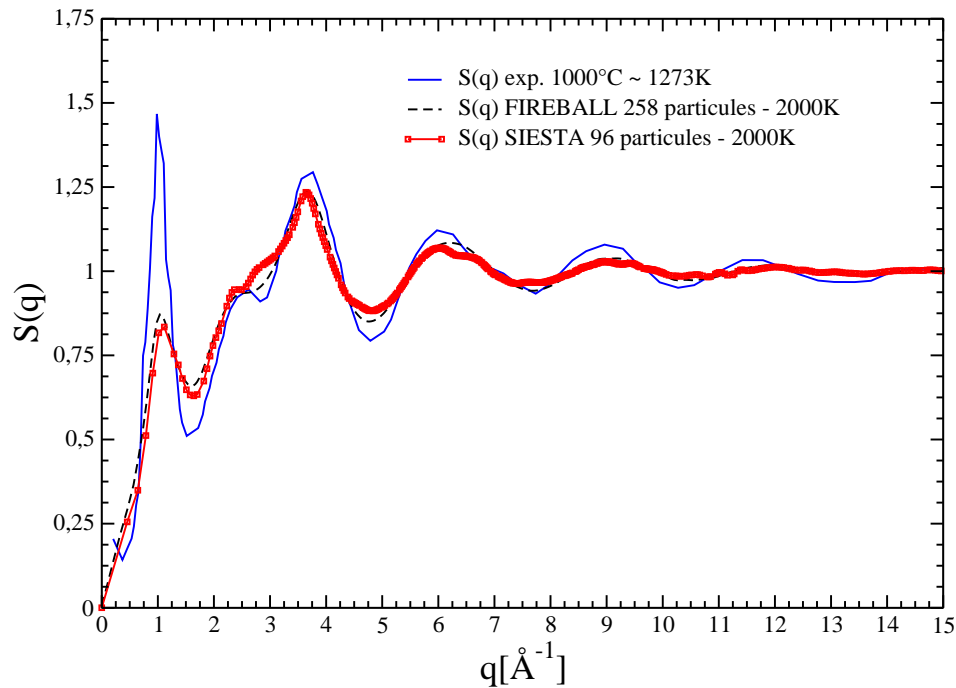


Figure 6.18 *Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$, « $\text{Ps.lmax} = 1$ ») aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).*

observer des comportements différents pour les atomes isolés. Si les calculs concernant l'atome de S sont très peu influencés par la valeur de Ps.lmax , ce n'est pas le cas de ceux concernant l'atome de Ge. En effet pour cet élément sous sa forme cristallisée les résultats sont nettement moins bons (voir mauvais) si l'on diminue le nombre maximum de moments angulaires des projecteurs de Kleinman-Bylander. En établissant une corrélation entre les résultats obtenus isolément pour chaque espèce chimique avec « $\text{Ps.lmax} = 3$ » (premiers calculs sur Ge diamant et S_8 avec la valeur par défaut de SIESTA [Chap. 6.2.1]) et ceux obtenus avec « $\text{Ps.lmax} = 1$ » nous avons fait ressortir les pseudo-potentiels donnant des résultats significatifs dans les 2 cas. Après avoir sélectionné ces nouveaux couples de pseudo-potentiels Ge/S nous avons relancé les tests sur les échantillons GeS_2 liquide à 96 particules. Nous avons alors observé une amélioration globale et significative des résultats.

Dans le cas le plus probant (pseudo-potentiels en annexe [A. G]) le facteur de structure a nettement été amélioré [Fig. 6.18]. Si la description de la matrice liquide du GeS_2 a progressé de façon évidente [Tab. 6.3], certains problèmes persistent toutefois, en particulier la sous-estimation de la distance S-S premiers voisins [Fig. 6.19].

Table 6.3 Distances inter-atomiques (en Å) et nombres de coordination pour le GeS_2 liquide à 2000 K. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$, « $\text{Ps.lmax} = 1$ ») aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).

	SIESTA		FIREBALL96	
	$d_{ij}(\text{Å})$	N_{ij}	$d_{ij}(\text{Å})$	N_{ij}
Ge-Ge	3.54	3.92	3.49	3.95
S-S	2.16-3.51	0.32-3.93	3.61	3.73
Ge-S	2.19	3.97	2.22	3.94

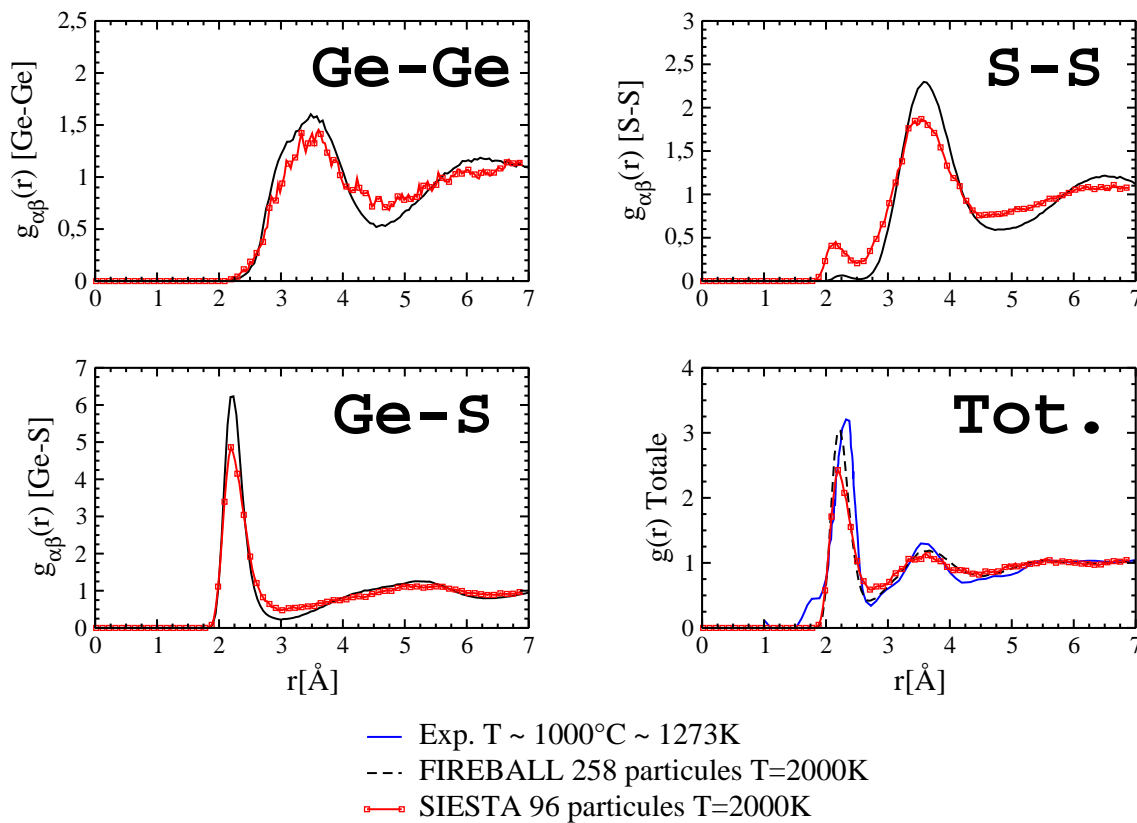


Figure 6.19 Fonctions de distribution radiales du GeS_2 liquide à 2000 K (96 particules). Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 60 \text{ Ry}$, $\Delta t = 3.0 \text{ fs}$, « $\text{Ps.lmax} = 1$ ») aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).

6.2.3 Minimisation des forces inter-atomiques

Parallèlement à l'étude de l'influence de la paramétrisation du code SIESTA, nous avons décidé de revoir notre approche de l'évaluation de la convergence du calcul *ab-initio*, en prenant en compte non seulement les variations de l'énergie totale, mais également celles des forces inter-atomiques. Concrètement minimiser les forces inter-atomiques se réalise en augmentant le `MeshCutoff` et par conséquent la finesse et la précision, mais également la durée du calcul. Si un `MeshCutoff` de 60 Rydberg permet d'atteindre la convergence de l'énergie totale, nos calculs montrent que les forces inter-atomiques demeurent relativement importantes, de l'ordre de quelques électrons-volt par ångström et par particule. Pour obtenir une structure plus relaxée, il faut augmenter le `MeshCutoff` de façon à diminuer les forces s'exerçant sur les particules jusqu'à une valeur de quelques dixièmes ou centièmes d'électron-volt par ångström et par atome. Compte tenu des résultats obtenus sur le travail de paramétrisation nous avons effectué le travail de minimisation des forces inter-atomiques pour 2 valeurs de « `Ps.lmax` » testées dans nos calculs : la valeur par défaut (3) [Tab. 6.4], et la valeur optimale déterminée dans nos tests (1) [Tab. 6.5]. Pour essayer de contrebalancer l'augmentation des temps CPU induite par celle du `MeshCutoff` nous avons également réalisé ces tests en utilisant la fonctionnelle de Harris avec l'espoir de l'utiliser par la suite.

Table 6.4 *Norme des forces dans le GeS₂ liquide à 2000 K (96 particules, DZP, $\Delta t = 3.0$ fs, `Ps.lmax` = 3) - Valeur moyenne en eV/Å*

Meshcutoff(Ry)	GGA	HARRIS
60	4.92	17.1
120	1.56	0.26
180	0.28	0.16
240	0.07	0.14
300	0.05	0.20

Il ressort clairement de ces calculs, que quelque soit la valeur de la variable `Ps.lmax`, les forces inter-atomiques ne peuvent être minimisées qu'à partir d'un `MeshCutoff` de 240 Ry [Tab. 6.4] et [Tab. 6.5]. En dessous de cette valeur la norme moyenne des forces est supérieure à la valeur du dixième d'électron-volt par ångström fixée comme limite.

La suite de ce travail a consisté à lancer de nouveaux calculs sur le GeS₂ liquide à 2000 K en utilisant une valeur minimum de 240 Ry comme `MeshCutoff` (des valeurs plus élevées ayant

Table 6.5 Norme des forces dans le GeS_2 liquide à 2000 K (96 particules, DZP, $\Delta t = 3.0$ fs, $\text{Ps.lmax} = 1$) - Valeur moyenne en eV/Å

Meshcutoff(Ry)	GGA	HARRIS
60	4.48	36.5
120	1.12	0.35
180	0.49	0.29
240	0.05	0.27
300	0.05	0.27

été testées 240 \rightarrow 400 Ry). D'une manière générale les simulations effectuées en fixant la valeur de « Ps.lmax » à 1 ont toutes données de médiocres résultats, même si nos tests de convergence montrent que dans ce cas les forces inter-atomiques sont minimales [Tab. 6.4] et [Tab. 6.5]. De même les résultats obtenus en utilisant la fonctionnelle de Harris se sont tous révélés décevant, nous avons donc définitivement écarté la possibilité de l'utiliser dans nos calculs.

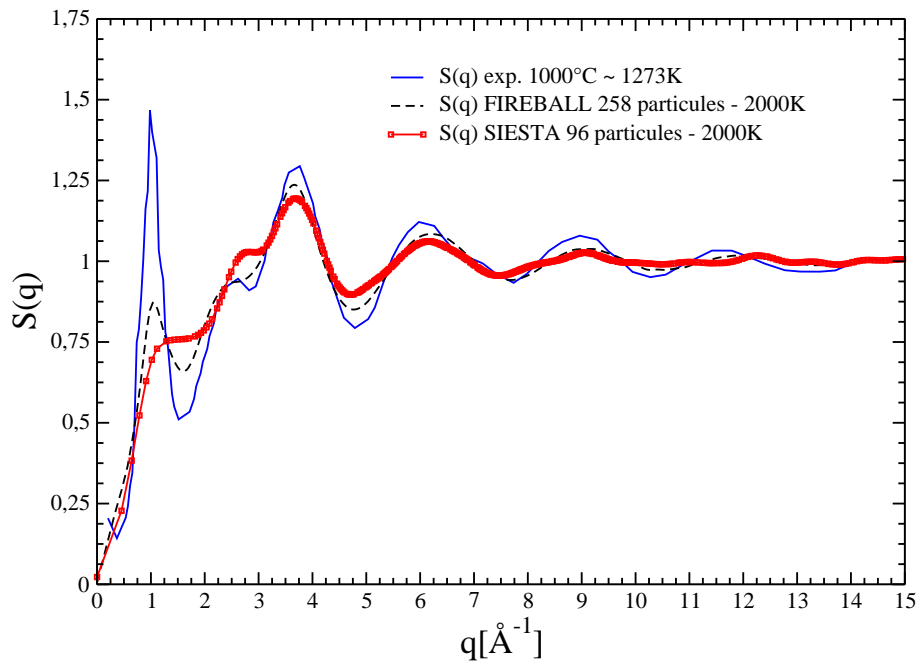


Figure 6.20 Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP, GGA, $\text{MeshCutoff} = 240$ Ry, $\Delta t = 3.0$ fs, « Ps.lmax » = 1) aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).

6.2.3.1 Résultats

Les informations obtenues à l'issue de ces calculs n'ont cependant pas confirmé les résultats prometteurs obtenus précédemment [Chap. 6.2.2]. Bien au contraire ces nouveaux résultats mettent en avant une incohérence dans nos précédents calculs. Il apparaît en effet que l'augmentation du `MeshCutoff` de 60 à 240 Ry se traduit d'un point de vue structural par une disparition du **Premier Pic de Diffraction** « PPD » dans le facteur de structure neutronique total [Fig. 6.20]. Cette modification de l'ordre à moyenne portée est en contradiction totale avec les informations structurales sur ces systèmes qui présentent un PPD net dans les phases liquides [5] comme dans les phase vitreuses [14].

6.2.4 Optimisation de la base d'orbitales numériques

Parmi nos tentatives pour améliorer notre modèle pour décrire le GeS_2 liquide, figure également l'optimisation de la base d'orbitales numériques utilisée dans le calcul, grâce à la méthode développée par Eduardo Anglada [15]. L'optimisation de la base d'orbitales numériques (orbitales solutions des équations de Kohn-Sham pour l'atome isolé [Eq. 2.51]) possède plusieurs avantages, le premier étant bien sûr d'améliorer nettement la description du système considéré. L'optimisation permet également de réduire les temps de calculs et l'utilisation de la mémoire de façon importante.

Cependant il existe également certains inconvénients à ce calcul. D'une part il est difficile d'obtenir un résultat convenable, la convergence n'étant pas facile à atteindre. D'autre part les résultats sont fonction des positions atomiques utilisées comme point de départ pour l'optimisation, la transférabilité des bases obtenues peut donc ne pas être assurée.

Comme point de départ pour ces calculs nous avons donc choisi les 96 positions atomiques d'un échantillon vitreux obtenu avec le code FIREBALL96 [3] et qui sont en bon accord avec les données expérimentales. Les calculs ont été conduits en GGA, un `MeshCutoff` de 240 Ry étant utilisé (valeur fixée après le travail de minimisation des forces inter-atomiques [Chap. 6.2.3]).

6.2.4.1 Résultats

L'optimisation des bases de calcul s'est avérée être une étape particulièrement délicate, tant les calculs sont longs et complexes à faire converger. Cette complexité de la paramétrisation dans l'optimisation des bases d'orbitales doit être prise en compte dans notre analyse. Néan-

moins plusieurs calculs d'optimisation ont été convergés, et les résultats des simulations effectuées sur le GeS_2 liquide à 2000 K avec les bases optimisées se sont tous avérés très mauvais.

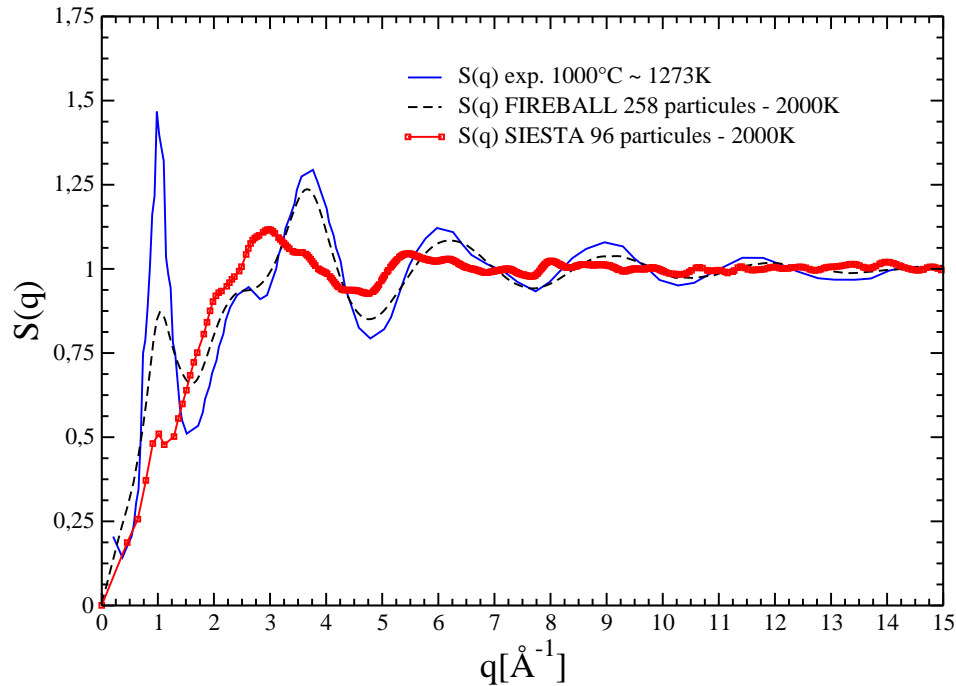


Figure 6.21 *Facteur de structure neutronique total pour le GeS_2 liquide. Comparaison des résultats obtenus avec SIESTA (DZP Base Optimisée, GGA, MeshCutoff = 240 Ry, $\Delta t = 3.0$ fs) aux données expérimentales [5] et aux résultats des calculs effectués avec FIREBALL96 (258 particules).*

La figure [Fig. 6.21] représente le facteur de structure neutronique total d'un des échantillons liquide de GeS_2 obtenu au cours de ce travail. L'écart dramatique sur la figure [Fig. 6.21] entre nos simulations et les données utilisées à titre de comparaison [5] a mis en avant une fois de plus les difficultés du code SIESTA à modéliser les matériaux amorphes à base de chalcogénures.

6.3 Conclusion et développements

Le code SIESTA a été utilisé dans le but de modéliser des verres GeS_2 et GeS_2 dopés à l'argent. Dans un premier temps les caractéristiques de fonctionnement du code ont été détaillées. En utilisant comme point de départ la description à notre disposition nous avons déterminé les paramètres optimum de calculs sur nos systèmes vitreux avec le code SIESTA.

Selon les paramètres sélectionnés nous avons alors lancé le processus de création d'un premier échantillon vitreux dopé de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$. Les propriétés structurales du verre dopé à l'argent ont été étudiées et se sont révélées en très mauvais accord avec les données expérimentales, mettant en particulier en avant des problèmes dans la description de la matrice vitreuse GeS_2 . Cette observation a été confirmée en modélisant, avec le code SIESTA, et la même description, le liquide GeS_2 à 2000 K. Des écarts importants entre l'expérience et notre simulation sont en effet apparus à l'issue de ces calculs (surestimation de la longueur de liaison Ge-S et importante sous-estimation de la longueur de liaison S-S).

Nous avons alors modifié notre approche de travail pour tenter d'améliorer la description de la matrice vitreuse de GeS_2 , et plus particulièrement la description du liquide GeS_2 à 2000 K. De nombreux pseudo-potentiels pour décrire les atomes Ge et S ont été testés dans le but de trouver un couple de pseudo-potentiels permettant de décrire le liquide GeS_2 à 2000 K. Cependant malgré le nombre de pseudo-potentiels testés, les meilleurs couples de pseudo-potentiels obtenus n'ont pas permis d'obtenir une description convenable de la structure GeS_2 liquide. Nous nous sommes alors intéressés à la paramétrisation avancée (rayon de coupure des orbitales atomiques, nombre d'orbitales dans la combinaison linéaire) du code SIESTA. Une amélioration globale et significative des résultats a été observée, néanmoins l'étape suivante de notre travail a mis en avant une incohérence dans ces calculs. En améliorant la paramétrisation du calcul *ab-initio* de manière à ce que les forces inter-atomiques soient minimales nous avons en effet obtenu des résultats plus mauvais. Il est anormal que cette description bien plus fine ait conduit à une dégradation des résultats, prouvant qu'il n'était toujours pas envisageable de décrire convenablement le GeS_2 liquide sur la base des paramètres choisis.

Enfin nous avons essayé d'optimiser les bases de calcul des orbitales atomiques. Malheureusement les résultats obtenus après ce travail ce sont révélés particulièrement mauvais entraînant par la même l'arrêt de nos travaux avec SIESTA.

Si le constat d'échec semble évident, certains points peuvent encore être discutés. Lors de la création des pseudo-potentiels nous avons principalement modifié les rayons de coupure des différentes orbitales de valence, et nous n'avons jamais modifié de façon explicite le remplissage de ces orbitales. Or le transfert de charge est une caractéristique connue des verres de chalcogénures [7], au vu des résultats obtenus il serait donc probablement intéressant de reproduire certains tests en modifiant également le remplissage des orbitales de valence dans le pseudo-potential pour en étudier l'effet sur les calculs. De la même façon, des corrections non-linéaires peuvent être utilisées lors du calcul de l'énergie d'échange-corrélation du pseudo-potential (correction de coeur) [16]. En raison de notre inexpérience dans la création de pseudo-potentiels

nous avons utilisé les valeurs standards de ces paramètres lors de nos calculs, une approche différente est peut-être justifiée dans le cas de ces systèmes vitreux.

Nos résultats ont également montré qu'utiliser la base DZP pour décrire les orbitales était indispensable. Néanmoins rien ne semble indiquer que cela soit suffisant, il serait intéressant d'une part de construire explicitement des bases d'orbitales plus grandes (ζ -triple, ζ -quadruple ...), et d'autre part de rajouter des orbitales diffuses (orbitales de même nombre quantique l que les orbitales de valence) dans la combinaison toujours dans le but de mieux décrire les phénomènes de transfert de charge [7].

Il est également important de noter que des travaux similaires sur un autre verre de chalcogénures, le GeSe_2 , ont été réalisés en commun par les équipes de l'ICMAB « Institut de Ciència de Materials de Barcelona » co-développeurs de SIESTA (Espagne) et de l'Ohio State University (USA). Dans leur étude sur cet amorphe très proche du GeS_2 des problèmes similaires à ceux que nous avons rencontré sont apparus (dont une importante sous-estimation de la distance Se-Se premier voisins) [17]. Ces équipes de recherche ne sont pas, elles non plus, parvenues à obtenir une description acceptable du verre GeSe_2 ce qui apporte une nouvelle confirmation des problèmes du code SIESTA pour modéliser ce type de composés.

Durant la confrontation de nos résultats avec ceux de ces équipes, de nouvelles orientations de travail ont été proposées, des résultats encourageants ayant été obtenus avec des codes utilisant des bases d'ondes planes (CPMD, VASP, ABINIT). Il a été proposé d'établir des comparaisons très fines entre les fonctions d'ondes obtenues par le code SIESTA et celles obtenues à partir des calculs utilisant une base d'ondes planes pour déterminer la différence entre les deux traitements *ab-initio* et ainsi améliorer l'efficacité du code SIESTA [17].

Une remarque globale s'impose enfin après l'ensemble de ces calculs : le problème récurrent des temps de simulation accessibles avec le code SIESTA. Nous avons montré que l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé est indispensable dans nos simulations. Cependant notre objectif premier était l'étude de la diffusion de l'argent dans les verres GeS_2 , or les temps accessibles en dynamique moléculaire *ab-initio* sont *de facto* réduits. Il semble alors justifié de se demander si l'étude et l'analyse des phénomènes de diffusion est possible sur des échelles de temps aussi courtes que celles autorisées par la GGA. Dans le but d'atteindre (même à long terme) ces objectifs il serait en effet préférable, du point de vue « temps de calculs », comme du point de vue « consommation des ressources informatiques » de pouvoir utiliser la fonctionnelle de Harris dans nos simulations, ce qui, semble pour le moment et au vu de nos connaissances, exclu avec le code SIESTA.

Bibliographie

- [1] J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel, A. C. Hannon, M. Ribes, and S. R. Elliott. *Phys. Rev. B*, **54**(6) :3895–3909 (1996). (Pages 21, 171, 186, 187, 188 et 190.)
- [2] T. De Nyago, D. A. Drabold, and M. Mitkova. *Phys. Rev. B*, **72**(5) :054206 (2005). (Page 171.)
- [3] S. Blaineau-Ortega. *Propriétés physico-chimiques des verres chalcogénures GeS_2 et $x\text{Na}_2\text{S}-(1-x)\text{GeS}_2$: une étude par dynamique moléculaire ab-initio*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 (2005). (Pages 52, 119, 150, 171, 172 et 202.)
- [4] E. Sunyer, P. Jund, and R. Jullien. *Phys. Rev. B*, **65**(21) :214203 (2002). (Pages 149 et 185.)
- [5] K. Maruyama, H. Ebata, S. Suzuki, Misawa M., S. Takeda, and Y. Kawakita. *J. Non-Cryst. Solids.*, **250-252**(2) :483–487 (1999). (Pages 98, 99, 102, 103, 188, 189, 190, 195, 198, 199, 201, 202 et 203.)
- [6] S. Blaineau, P. Jund, and D. A. Drabold. *Phys. Rev. B*, **67**(9) :094204 (2003). (Pages 19, 42, 98, 99, 102, 127 et 190.)
- [7] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **70**(18) :184210 (2004). (Pages 19, 21, 31, 42, 126, 129, 190, 204 et 205.)
- [8] S. Blaineau and P. Jund. *Phys. Rev. B*, **69**(6) :064201 (2004). (Pages 19, 87, 126 et 190.)
- [9] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and Sánchez-Portal D. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **14**(11) :2745–2779 (2002). (Pages 38, 42 et 192.)
- [10] H. P. Singh. *Acta Cryst. A*, **24**(4) :469–471 (1968). (Page 193.)
- [11] C. Domingo and S. Montero. *J. Chem. Phys.*, **74**(2) :862–872 (1981). (Page 194.)
- [12] G. Ferlat, A. San Miguel, H. Xu, A. Aouizerat, X. Blase, J. Zuniga, and V. Munoz-Sanjose. *Phys. Rev. B*, **69**(15) :155202 (2004). (Page 196.)
- [13] G. Ferlat, H. Xu, V. Timoshevskii, and X. Blase. *Phys. Rev. B*, **66**(8) :085210 (2002). (Page 196.)

-
- [14] E. Bychkov, M. Fourmentin, Miloshova M., and C Benmore. *ILL Millennium Symposium - Grenoble, France April 6-7*. page 54 (2001). (Pages 12, 19, 126 et 202.)
- [15] E. Anglada, J. M. Soler, and E. Junquera, J. and. Artacho. *Phys. Rev. B*, **66**(20) :205101 (2002). (Page 202.)
- [16] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **26**(4) :1738–1742 (1982). (Page 204.)
- [17] P. Ordejón, J. Iñíguez, and S. Le Roux. *Communication interne* (2007). (Page 205.)

Conclusion générale

La compréhension des propriétés physiques des systèmes vitreux reste un enjeu majeur dans la recherche actuelle. Toutefois le désordre inhérent à ces matériaux amorphes complique considérablement l'interprétation des phénomènes observés, tant sur le plan structural, qu'électronique ou encore dynamique. Cependant le nombre d'applications potentielles et de nouvelles technologies développées à partir de systèmes comme les verres de chalcogénures ne cesse d'augmenter.

C'est donc dans un contexte de développement et de recherche intensive que s'est inscrit ce travail de thèse dont les objectifs initiaux étaient l'étude de verres GeS_2 et GeS_2 dopés de formule $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ et $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$.

La diversité des modèles existant pour décrire les systèmes amorphes a été illustrée dans notre premier chapitre qui a présenté les caractéristiques physiques des systèmes vitreux, de la famille des verres de chalcogénures, et en particulier du disulfide de germanium.

Après avoir introduit, dans un deuxième chapitre, la dynamique moléculaire, nous avons présenté les fondements théoriques, et en particulier la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité** « DFT », sur lesquels reposent les techniques de modélisation utilisées tout au long de ce travail de thèse.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux outils à la disposition des scientifiques pour analyser les résultats d'un calcul de dynamique moléculaire. Dans le troisième chapitre nous avons ainsi particulièrement détaillé les techniques de recherche d'anneaux et proposé une méthode d'analyse approfondie de la connectivité des matériaux amorphes. Le prolongement logique de ces travaux est l'étude et la comparaison des profils de connectivité de différentes classes de matériaux amorphes obtenus par des méthodes de simulation.

Dans un quatrième chapitre nous avons utilisé la dynamique moléculaire *ab-initio* pour modéliser le processus de trempe expérimental afin d'étudier l'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés structurales et électroniques de plusieurs échantillons vitreux de GeS_2 .

En étudiant le liquide GeS_2 à 2000 K, point de départ du processus de trempe, nous avons montré que l'influence du désordre est observable à plusieurs niveaux et se manifeste en particulier par la présence de nombreux défauts de liaison. L'analyse de la connectivité a ainsi révélé la présence de nombreux anneaux de grande taille et/ou de taille impaire. Les recherches d'anneaux ont également illustré l'importance des anneaux de taille 4 et 6 dans la structure de la phase liquide du GeS_2 .

Nous avons ensuite analysé la phase de trempe et obtenu, malgré un manque évident de statistiques, une tendance de variation de la température de transition vitreuse avec la vitesse de trempe.

Enfin nos analyses des échantillons vitreux ont clairement mis en avant l'effet de la vitesse de trempe. Ainsi nous avons montré que l'Ordre à Moyenne Portée « OMP » des verres GeS_2 est dépendant de la vitesse de trempe utilisée, et qu'il existe une vitesse de trempe limite à utiliser en dynamique moléculaire afin d'obtenir un « verre ». Utiliser une vitesse de trempe trop importante conduit en effet à une structure dont l'OMP est trop proche de celui du liquide. De plus nous avons montré que la structure des verres GeS_2 est caractérisée par la présence de zones chargées positivement et négativement, indépendamment des vitesses utilisées lors des phases de trempe. L'existence de telles zones chargées apparaît ainsi être une caractéristique des verres GeS_2 et donc vraisemblablement des systèmes amorphes à forts transferts de charge. L'analyse de la connectivité a permis de mettre en avant une différence fondamentale entre l'OMP des phases liquides et vitreuses du GeS_2 . Ainsi les recherches d'anneaux ont révélé que les anneaux de 4 et 6 atomes, structures caractéristiques des matrices chalcogénures GeS_2 , apparaissent en proportions inverses dans le liquide et dans les verres GeS_2 . La suite logique de ce travail va consister à étudier les variations de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la vitesse de trempe, T_g étant déterminée au point d'inversion des proportions d'anneaux de 4 et 6 atomes. De même il est envisageable d'étudier la connectivité d'autres systèmes désordonnés, liquides et vitreux, afin de déterminer si cette observation concernant l'évolution de la connectivité peut être généralisée à une partie ou l'ensemble de ces systèmes. Enfin nous avons proposé une grandeur unique, le facteur de connectivité, pour décrire la connectivité des particules des matrices vitreuse. De plus nous avons montré que des corrélations existaient entre les valeurs du facteur de connectivité et celles de la déviation de charge à courte portée.

Un cinquième chapitre a présenté l'étude d'un verre GeS_2 dopé au sodium de formule $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$, à des températures de 300, 600, 800 et 1000 K. Le principal objectif de ce travail était l'étude de la diffusion des atomes de sodium dans la matrice vitreuse GeS_2 .

Bien qu'il semble envisageable d'observer la diffusion des particules de sodium dans des conditions de température similaires et sur une durée de relaxation plus importante, le régime diffusif n'a jamais pu être atteint dans les conditions de simulation choisies. Toutefois nous avons montré que, pour les température de 800 et 1000 K, les déplacements des particules de sodium peuvent être assimilés à des mouvements coopératifs.

Nous avons ensuite choisi les recherches d'anneaux pour comparer en détail l'environnement et le déplacement des atomes de Na dans le verre dopé, en particulier pour déterminer si un atome de sodium adopte une connectivité spécifique à l'ordre de grandeur de son **Déplacement Carré Moyen** « DCM ». Ainsi nous avons pu confirmer ou infirmer certaines hypothèses concernant la connectivité des atomes de sodium dans le verre dopé. Des différences notables sont apparues dans les profils de connectivité des particules de DCM important et de DCM faible, mettant en avant le rôle prépondérant des anneaux primitifs dans l'évaluation de la connectivité des particules de sodium de DCM important. Une première piste, impliquant en particulier les anneaux de 6 atomes, a ainsi été proposée pour expliquer les mécanismes de diffusion dans le verre dopé. De plus la comparaison entre les positions des particules de sodium et des anneaux dans le verre dopé a permis d'infirmer l'idée de particules se déplaçant au centre d'anneaux.

Les options de travail concernant l'analyse de la connectivité sont très importantes dans ces systèmes dopés, une paramétrisation spécifique des recherches d'anneaux peut ainsi permettre d'améliorer la compréhension de la structure de ces matériaux amorphes. Plusieurs questions demeurent ainsi ouvertes et les perspectives d'études sur ces systèmes dopés ne peuvent que renforcer l'intérêt porté à ces verres $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$.

Le sixième chapitre regroupe les résultats des travaux réalisés pour essayer de modéliser des verres GeS_2 et GeS_2 dopés à l'argent avec le code SIESTA. Après avoir détaillé les caractéristiques de fonctionnement du code SIESTA, nous avons déterminé les paramètres optimaux de calculs pour nos systèmes vitreux. Nous avons ensuite lancé le processus de création d'un premier échantillon vitreux dopé de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$. Les propriétés structurales du verre dopé à l'argent se sont révélées en très mauvais accord avec les données expérimentales, mettant en particulier en avant des problèmes dans la description de la matrice vitreuse GeS_2 . Cette observation a été confirmée en modélisant le liquide GeS_2 à 2000 K avec en particulier une sous-estimation importante des distances premiers voisins S-S.

Nous avons alors modifié notre approche de travail pour tenter d'améliorer la description de la matrice vitreuse de GeS_2 , et plus particulièrement la description du liquide GeS_2 à 2000 K. De nombreux pseudo-potentiels pour décrire les atomes Ge et S ont été testés pour essayer de décrire cette phase liquide. Cependant malgré le nombre de pseudo-potentiels testés, il n'a

pas été possible d'obtenir de description convenable de la structure du GeS_2 liquide. Nous nous sommes alors intéressés à la paramétrisation avancée (rayon de coupure des orbitales atomiques, nombre d'orbitales dans la combinaison linéaire) du code SIESTA et avons obtenu une amélioration significative des résultats. Cependant en modifiant la paramétrisation du calcul *ab-initio* de manière à ce que les forces inter-atomiques soient minimales, cette amélioration n'a pu être confirmée. Cette incohérence dans les résultats a montré qu'il n'était toujours pas envisageable de décrire convenablement le GeS_2 liquide sur la base des paramètres choisis.

Enfin, nous avons essayé d'optimiser les bases de calcul des orbitales atomiques, toujours sans succès, ce qui nous a conduit à abandonner le code SIESTA.

Certains paramètres peuvent encore être modifiés pour tenter d'améliorer les résultats, lors de la création des pseudo-potentiels (remplissage des orbitales de valence, correction de coeur ...) ou des bases d'orbitales atomiques (création d'orbitales de ζ -multiples > 2). Cependant des travaux similaires sur un autre verre de chalcogénures, le GeSe_2 , réalisés en commun par les équipes de l'ICMAB « Institut de Ciència de Materials de Barcelona » co-développeurs de SIESTA (Espagne) et de l'Ohio State University (USA), ont montré des problèmes similaires, dont une importante sous-estimation de la distance Se-Se premier voisins. Ceci apporte une nouvelle confirmation des problèmes du code SIESTA pour modéliser les amorphes de chalcogénures.

Si durant la confrontation de nos résultats avec ceux de ces équipes, de nouvelles orientations de travail ont été proposées, les temps de simulation accessibles avec le code SIESTA demeurent de toute façon un problème pour l'étude des phénomènes de diffusion.

Ce travail de thèse a permis d'ouvrir plusieurs portes sur la compréhension de la structure des verres de chalcogénures en particulier à travers l'analyse de la connectivité des matrices vitreuses. Aussi de nombreux points présentés dans ce manuscrit ouvrent un champ d'investigation plus large. En particulier il est légitime de chercher à relier les mesures de connectivité théoriques réalisées dans ce manuscrit à l'aide des statistiques d'anneaux à des mesures expérimentales. Dans cet optique la technique qui à l'heure actuelle présente les atouts les plus intéressants, est probablement la spectroscopie Raman qui permet déjà d'évaluer les proportions de tétraèdres dans les matériaux amorphes.

Annexes

LE CODE STRUCTURAL AND DYNAMICAL PROPERTIES OF SOLIDS « SDPS »

Résumé

Le code développé durant cette thèse pour calculer les propriétés structurales et dynamiques des matériaux en utilisant les résultats de calculs de dynamique moléculaire a été baptisé **Structural and Dynamical Properties of Solids** « SDPS ». De nombreuses propriétés des matériaux peuvent être calculées par le code SDPS, toutefois son principal objectif est la recherche et l'analyse des différents types d'anneaux dans les matériaux. De plus le code est entièrement parallélisé en MPI.

A.1 Structure générale

La figure [Fig. A.1] présente un organigramme simplifiée décrivant la structure du code SDPS. Les détails mathématiques et théoriques des différents calculs implémentés dans le code SDPS sont présentés dans le chapitre [Chap. 3]. Une attention particulière est accordée à la partie du code dédiée aux recherches d'anneaux présentée sur la figure [Fig. A.2].

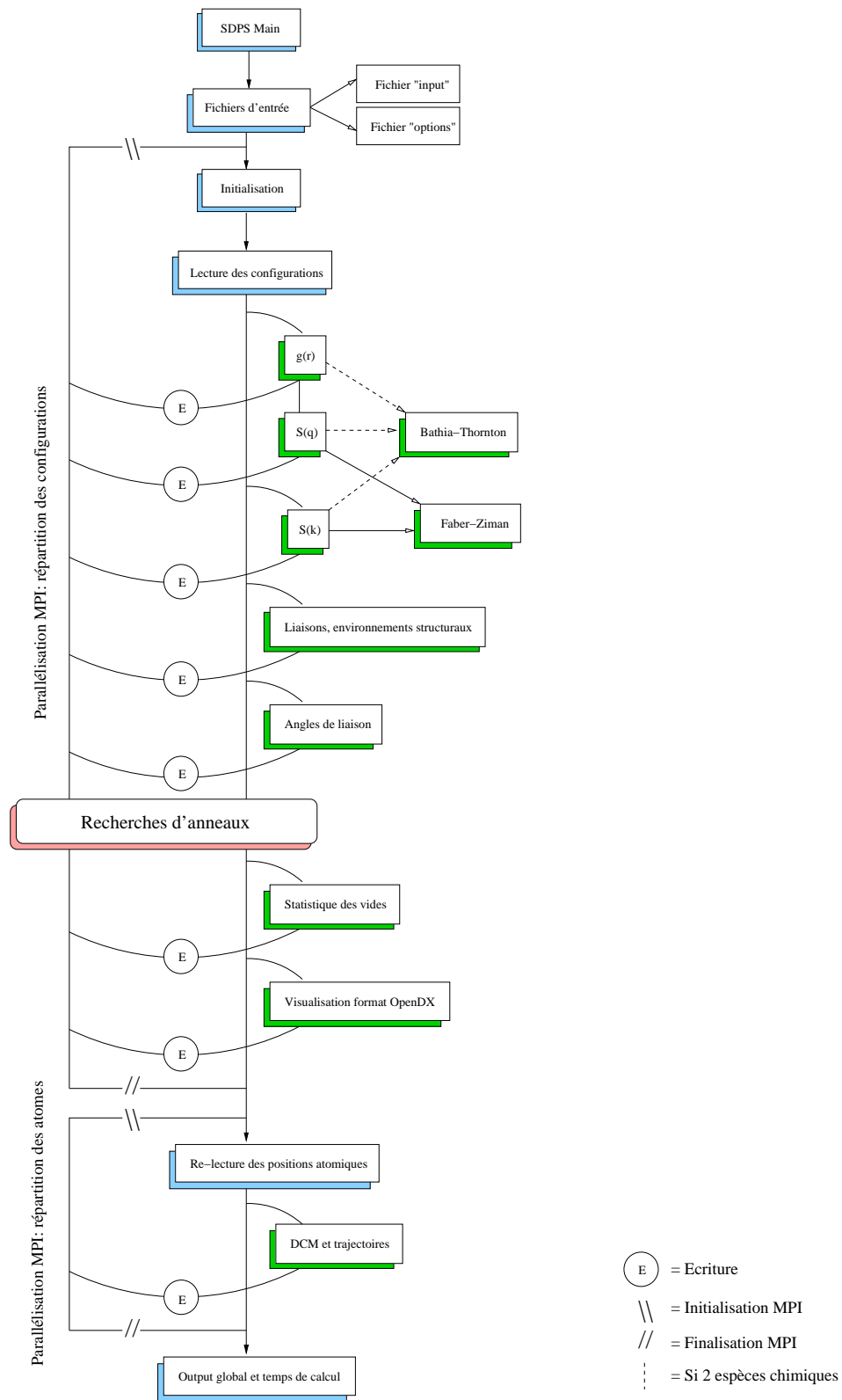


Figure A.1 Structure du code SDPS - diagramme simplifié.

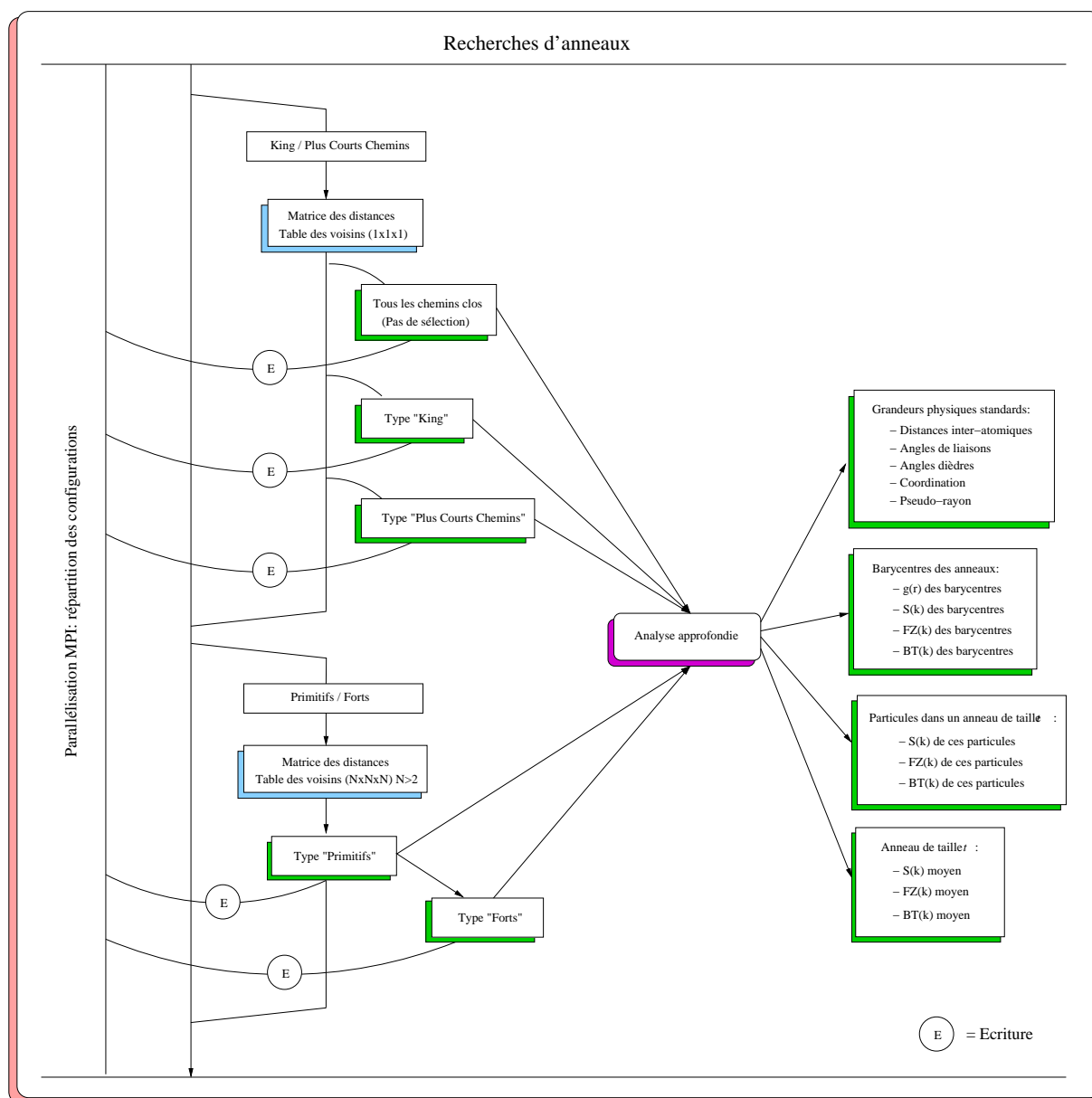


Figure A.2 Recherche d'anneaux dans le code SDPS - diagramme simplifié.

D'un point de vue général le code SDPS, écrit en FORTRAN90, représente environ 27000 lignes d'instructions, pour près de 200 sous-routines. De plus l'allocation de la mémoire nécessaire au(x) calcul(s) se fait quasiment exclusivement de façon dynamique durant l'exécution.

A.2 Les fichiers d'entrée

A.2.1 Le fichier « input »

Ce fichier décrit le système étudié, nombre de particules, nombre de configurations, nature des espèces chimiques ...

Voici l'exemple commenté d'un fichier « input » pour un calcul sur 1000 configurations du liquide GeS₂ à 2000 K :

```
#####
#       Input file SDPS       #
#####
① GeS2-liquide                # System information
② 258                        # Number of atoms
③ 2                          # Number of species
④ 1000                       # Number of steps
⑤ 19.209999 0 0              # Lattice vector a
0 19.209999 0                # Lattice vector b
0 0 19.209999                # Lattice vector c
⑥ 0 0 0                      # Lattice angles
⑦ 2.5                        # Integration time step
⑧ MSF                        # Format of data file(s): ANI, MSF, TRJ
relax_0000000                # Root of Fireball *.msf data files
0046200                      # First index for Fireball *.msf data files
0056180                      # Last index for Fireball *.msf data files
20                           # Fireball *.msf files spacing
⑨ Ge 8.185 72.61 1.22        # Atom / Diffraction length / mass / radius
S 2.847 32.066 1.02         #
⑩ 200                        # Number of d(r) in the evalution of the g(r)
⑪ 500                        # Number of d(q) in the evalution of the S(q)
⑫ 0.125                     # Sigma liss for S(k)
⑬ 90                         # Angular discretisation
⑭ 10                         # Vacuum/Rings distribution discretisation
⑮ 15                         # Depth for rings hunt in t/2
#####
⑯ Ge Ge 4.54                 # You can put here your own cutoff radius,
S S 4.70                     # If not (0.0) the code will try to fit them,
Ge S 3.00                    # and then will ask you to keep them or not.
⑰ Grtot 2.76                 #
#####
```

Ce fichier est placé, et lu dans le répertoire courant, le(s) fichier(s) contenant le(s) configuration(s) sont placés dans un répertoire nommé data également placé dans le répertoire courant.

- ① Le nom du système étudié.
- ② Le nombre d'atomes pour une configuration.
- ③ Le nombre d'espèces chimiques.
- ④ Le nombre de pas de dynamique moléculaire ou de configurations.
- ⑤ Les vecteurs directeurs de la boîte de simulation ou de la maille cristallographique ¹.
- ⑥ Angles entre les vecteurs directeurs, ils sont recalculés durant l'exécution du code.
- ⑦ Pas de temps d'intégration des équations de Newton en dynamique moléculaire Δt .
- ⑧ Format des données dans les configurations.
- ⑨ Propriétés des différentes espèces chimiques.
- ⑩ Discretisation de l'espace réel dans le calcul des fonctions de distribution radiales.
- ⑪ Discretisation de l'espace réciproque dans le calcul des facteurs de structure neutroniques.
- ⑫ Facteur de lissage des facteurs de structure neutroniques calculés d'après [Eq. 3.3].
- ⑬ Discretisation angulaire dans le calcul de répartition des angles de liaisons.
- ⑭ Discretisation de l'espace réel dans les calculs de répartition des vides et des anneaux.
- ⑮ Profondeur Maximale de Recherche « PMR » pour les recherches d'anneaux ² [Chap. 3.3.1].
- ⑯ Rayons de coupure partiels déterminés d'après l'analyse des $g(r)$ partielles.
- ⑰ Rayon de coupure total déterminé d'après l'analyse de la $g(r)$ totale.

La principale particularité de ce fichier concerne la ligne renseignant le format des données dans les configurations ⑧, dans l'exemple avec le mot clef = MSF, pour des fichiers résultats de calculs avec FIREBALL96. Dans ce cas 4 lignes doivent suivre, la première contenant la « racine » des fichiers à lire, les deux suivantes contenant les numéros initiaux et finaux des fichiers « racine », et enfin une dernière ligne renseignant le nombre de pas de dynamique séparant chaque fichier *.msf (le nombre de pas de dynamique ou de configurations à analyser est recalculé en fonction de cette valeur). Dans le cas où les données à analyser proviennent d'un calcul avec le code SIESTA, (fichier *.ani) mot clef = ANI, ou bien celui d'un calcul avec le code CPMD, (fichier *.trj) mot clef = TRJ, seule une ligne contenant le nom du fichier à lire doit suivre la ligne renseignant le format des données.

Il faut ensuite indiquer les caractéristiques des différentes espèces chimiques, symbol de l'atome, longueur de diffusion neutronique, masse atomique et rayon (de covalence, de Van der Waals ...) à utiliser dans l'analyse des vides ⑨ (ordre des espèces chimique sans importance), puis en fin de fichier renseigner les différents rayons de coupure à utiliser durant le calcul ⑯, selon la syntaxe « Id1 Id2 $r_c(12)$ » (ordre sans importance). Le rayon de coupure total

¹Le code SDPS traite également les systèmes cristallins

²En nombre de noeuds formateurs de réseau

⑰ doit être placé en fin d'énumération. Si aucun rayon de coupure n'est fourni (valeurs à 0.0) un ajustement automatique des fonctions de distribution radiales partielles et totale est effectué durant le calcul, le code proposera alors à l'utilisateur de garder les valeurs calculées. Cette procédure est fortement dépendante de la discretisation de l'espace réel choisie durant le calcul des fonctions de distribution radiales partielles et totale.

A.2.2 Le fichier « options »

Ce fichier décrit les calculs qui vont être effectués, $g(r)$, $S(q)$, recherches d'anneaux ...

Voici l'exemple commenté d'un fichier « options » :

```
#####
                Run options                #
#####
① PBC                .true.                # Applied or not Periodic Boundary Conditions
② Frac                .false.              # Fractional or real atomic coordinates
③ g(r)                .false.              # Compute radial distribution function
④ S(q)                .false.              # Compute S(q) from FFT[g(r)]
⑤ S(k)                .false.              # Compute S(k) from k-points sampling
⑥ MSD                .false.              # Compute MSD
⑦ atMSD              .false.              # Compute single atom MSD
⑧ Bonds              .true.               # Compute bonds statistics
⑨ Angles              .false.             # Compute angles statistics
⑩ Rings              .true.               # Compute rings statistics
---- ! Check Rings stat options ! ----
⑪ Species            0                    # Species (0=all, 1=highest coord, 2=lowest coord)
⑫ ABAB              .false.              # Pure ABAB rings
⑬ Rings0            .false.              # Find all rings in the box = No rules !
⑭ Rings1            .false.              # Compute Shortest path rings statistics
⑮ Rings2            .false.              # Compute King's rings statistics
⑯ Rings3            .true.               # Compute SP rings + homopolar bonds
⑰ Rings4            .true.               # Compute King's rings + homopolar bonds
⑱ Prim_Rings        .true.               # Compute Primitive rings statistics
⑲ Str_Rings         .false.              # Compute Strong rings statistics
⑳ BarycRings        .false.              # Output barycenters positions in OpenDX file
㉑ Prop-1            .false.              # Pseudo-r, Dij, Nc, Angles
㉒ Prop-2            .false.              # Barycenters g(r), S(k)
㉓ Prop-3            .false.              # Atoms in rings S(k)
㉔ Prop-4            .false.              # Average rings S(k)
-----
㉕ Vacuum            .false.              # Compute vacuum statistics
#####
                Ouputting options          #
#####
㉖ Evol              .false.              # g(r), S(q), angles and bonds prop. for each MD step
㉗ Dxout            .false.              # Output OpenDX 'system-name.dx' for visualisation
#----! Check OpenDX plot options ! ----# Defaut: Atom label = atomic mass (in input)
㉘ RadOut           .false.              # Atom label = covalent/vdw radius (in input)
㉙ RingsOut         .false.              # Atom label = connectivity factor
㉚ DRngOut          .false.              # Atom label = Delta-connectivity factor
㉛ VacuumOut        .false.              # Add Vacuum in OpenDx input file
-----
㉜ Output            sdps.out             # Name of global output file
#####
```

- ① Prise en compte (ou non) des conditions aux limites périodiques [Chap. 2.4.1].
- ② Nature des coordonnées atomiques : fractionnaires (.true.) ou réelles (.false.)
- ③ Calcul des fonctions de distribution radiales [Chap. 3.1.1] :
 - Fonction de distribution radiale totale.
 - Fonctions de distribution radiales partielles.
 - Fonctions de distribution radiales partielles dans le formalisme de Bathia-Thornton (non présentée dans le manuscrit).

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « gr » dans le répertoire courant.

- ④ Calcul des facteurs de structure neutroniques par transformée de Fourier des fonctions de distribution radiales (dépend de ③) :
 - Différentes fonctions neutrons pondérées ($G(r)$, $T(r)$, $D(r)$, $\mathbf{g}(r)$) [Chap. 3.1.2].
 - Facteur de structure neutronique total [Eq. 3.9].
 - Facteurs de structure neutroniques partiels de Faber-Ziman [Chap. 3.1.3.1].
 - Facteurs de structure neutroniques partiels d'Ashcroft-Langreth [Chap. 3.1.3.2].
 - Facteurs de structure neutroniques partiels de Bathia-Thornton [Chap. 3.1.3.3].

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « sq » dans le répertoire courant.

- ⑤ Calcul des facteurs de structure neutroniques évalués à partir des corrélations atomiques individuelles :
 - Facteur de structure neutronique total [Eq. 3.3].
 - Facteurs de structure neutroniques partiels de Faber-Ziman [Chap. 3.1.3.1].
 - Facteurs de structure neutroniques partiels d'Ashcroft-Langreth [Chap. 3.1.3.2].
 - Facteurs de structure neutroniques partiels de Bathia-Thornton [Chap. 3.1.3.3].

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « sq » dans le répertoire courant.

- ⑥ Calcul du **D**éplacement **C**arré **M**oyen « DCM » [Chap. 3.2.1] :
 - DCM autocorrélé.
 - DCM non-autocorrélé.
 - DCM directionnel (x, y, z, xy, xz, yz).
 - DCM directionnel non-autocorrélé (x, y, z, xy, xz, yz).
 - Dérive du centre de masse.
 - Constante de diffusion.

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « msd » dans le répertoire courant.

⑦ Calcul du **D**éplacement **C**arré **M**oyen « DCM » de chaque particule isolée.

⑧ Calcul des propriétés des liaisons chimiques :

- Coordination de chaque espèce chimique.
- Proportions des différents environnements structuraux de chaque espèce chimique.
- Proportions des tétraèdres de coordination pour chaque espèce chimique.
- Proportions des différentes liaisons inter-tétraédriques.

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « bonds » dans le répertoire courant.

⑨ Evaluation de la répartition des angles de liaison.

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « angles » dans le répertoire courant.

⑩ Activation des recherches d'anneaux [Chap. 3.3] :

- ⑪ Choix de l'espèce chimique pour initier les recherches d'anneaux (dépend de ⑧) :
 - 0 = Tous les atomes sont utilisés.
 - 1 = Seule l'espèce de plus haute coordination est utilisée (atomes formateurs de réseau).
 - 2 = Seule l'espèce de plus basse coordination est utilisée.
- ⑫ Rechercher uniquement les anneaux de type ABAB :
 - Les liaisons homopolaires sont ignorées lors de la création de la table des voisins.
 - Recherches d'anneaux primitifs de type ABAB.
 - Recherches d'anneaux ABAB dans des systèmes de plus de 2 espèces chimiques.
 - L'option affecte tout le code SDPS et rend caduques les options ⑩ et ⑪.
- ⑬ Effectuer la recherche de tous les chemins clos dans la boîte de simulation.
- ⑭ Rechercher les anneaux *plus courts chemins* sans liaison(s) homopolaire(s).
- ⑮ Rechercher les anneaux de King sans liaison(s) homopolaire(s).
- ⑯ Rechercher les anneaux *plus courts chemins* avec liaison(s) homopolaire(s).
- ⑰ Rechercher les anneaux de King avec liaison(s) homopolaire(s).
- ⑱ Rechercher les anneaux primitifs.
- ⑲ Rechercher les anneaux forts.
- ⑳ Visualisation des trajectoires des barycentres des anneaux au format OpenDX.
- ㉑ Propriétés avancées 1 :
 - Distances inter-atomiques dans un anneau de taille t .
 - Angles de liaison dans un anneau de taille t .
 - Coordination des particules dans un anneau de taille t .
 - Pseudo-diamètre dans un anneau de taille t .
- ㉒ Propriétés avancées 2 :

- Fonctions de distribution radiales $g_t(r)$ des barycentres des anneaux de taille t .
- Facteurs de structure neutroniques des barycentres des anneaux de taille t .
- ②③ Propriétés avancées 3 :
 - Facteurs de structure neutroniques des particules membres d'anneau(x) de taille t .
- ②④ Propriétés avancées 4 :
 - Facteurs de structure neutroniques moyens d'un anneau de taille t .

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « rings » dans le répertoire courant.

②⑤ Evaluation de la répartition des vides dans la structure :

- Répartition des vides en taille
- Fonction de distribution des vides $g_v(r)$ [Chap. 3.3.5.3].

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « vacuum » dans le répertoire courant.

②⑥ Calcul et écriture des grandeurs pour chaque configuration :

- Fonctions de distribution radiales.
- Facteurs de structure neutroniques.
- Propriétés des liaisons :
 - Proportions des tétraèdres.
 - Proportions des liaisons inter-tétraédriques.
- Angles de liaisons.

②⑦ Ecriture du fichier de visualisation pour OpenDX.

- ②⑧ Utiliser les rayons donnés en input comme échelle de couleur.
- ②⑨ Utiliser le facteur de connectivité F_c comme échelle de couleur.
- ③⑩ Utiliser ΔF_c comme échelle de couleur (même principe que ΔQ_{SR}).
- ③⑪ Ajouter les positions des vides dans le fichier de visualisation.

⇒ à l'écriture des résultats, création d'un dossier « dx » dans le répertoire courant.

③② Nom du fichier global de sortie :

- Récapitulatif des options de calcul.
- Description du système étudié.
- Densité de masse et de particule.
- Formule brute.

⇒ écriture du fichier global de sortie dans le répertoire courant.

D'un point de vue général les résultats sont toujours écrits de deux façons, d'une part sous forme de données brutes, et d'autre part mis en forme pour être directement visualisés avec l'éditeur de graphiques [Grace](#).

A.3 Temps de calculs

Dans le code SDPS les temps de calcul sont principalement dirigés par la **Profondeur Maximale de Recherche « PMR »** [Chap. 3.3.1] utilisée lors des recherches d'anneaux. Les temps de calcul évoluent en effet de façon exponentielle avec la PMR [Fig. A.3].

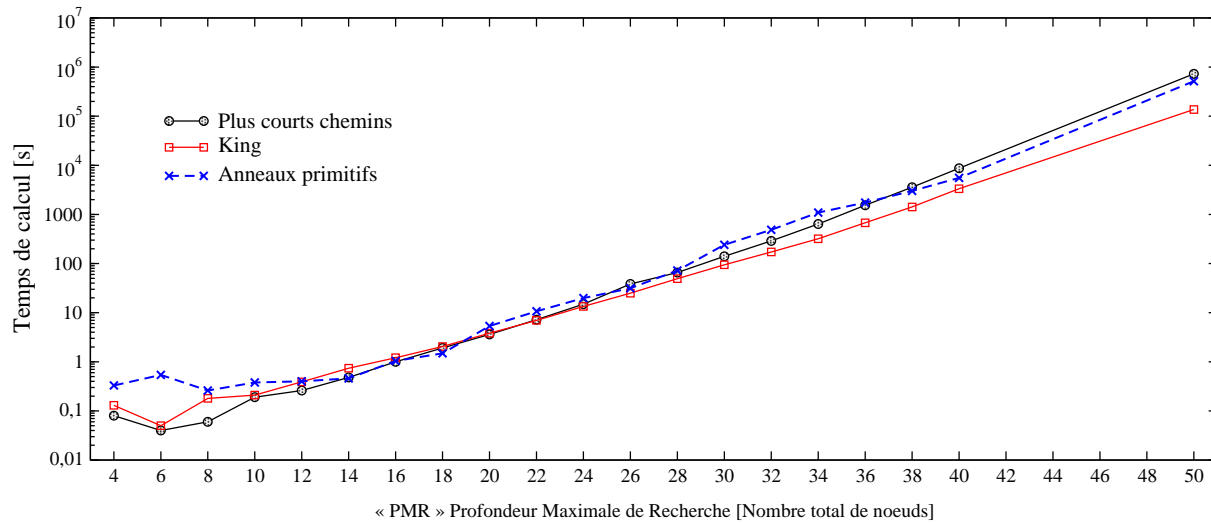


Figure A.3 Evolution des temps de calcul avec la **Profondeur Maximale de Recherche « PMR »** des recherches d'anneaux dans le code SDPS. L'ensemble des noeuds de la boîte de simulation (258 particules d'un échantillon vitreux de GeS_2 à 300K) est utilisé comme origine des recherches d'anneaux (3600 s = 1 h, 86400 s = 24 h, 864000 s = 10 j, 2592000 s = 1 mois).

Au regard de l'évolution des temps de calcul avec la PMR, l'impact en terme de temps CPU des autres évaluations proposées par le code SDPS reste négligeable.

A.4 Détails sur la parallélisation du code

Le code est parallélisé en **M**essage **P**assing **I**nterface « MPI », pour fonctionner sur des calculateurs à mémoire distribuée.

La communication entre les noeuds se fait selon un processus dit « non bloquant ». C'est à dire que le travail des noeuds esclaves n'est pas entravé par les actions du noeud maître.

Le code est compilé et tourne avec succès sur les machines IBM (Power4+) et HP (AMD Opteron 64) du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur « CINES », ainsi que sur le blade (Intel Xeon) du laboratoire.

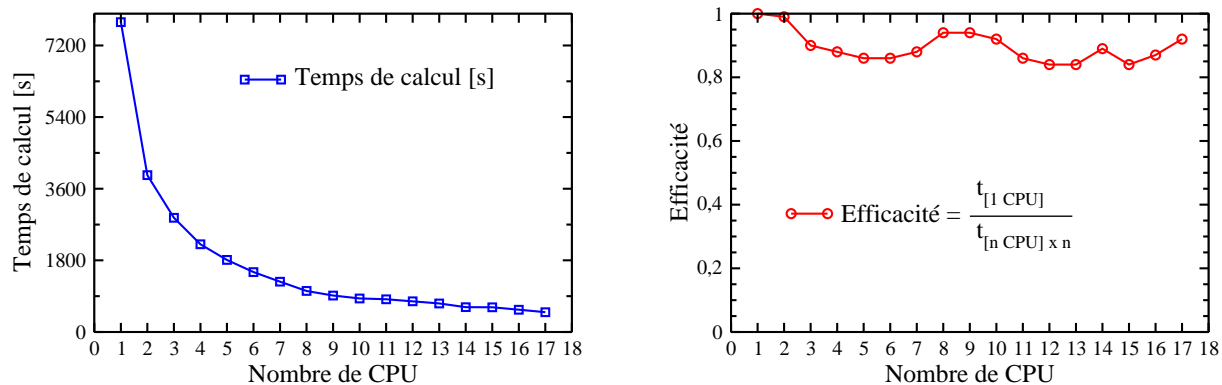


Figure A.4 *Evaluation de la parallélisation dans le code SDPS. Evolution des temps de calcul et de l'efficacité en fonction du nombre de CPU utilisés. Recherche d'anneaux plus courts chemins sur 100 configurations de GeS₂ vitreux de 258 particules, en utilisant l'intégralité des atomes comme origine des recherches d'anneaux et avec une Profondeur Maximale de Recherche « PMR » égale à 30 (en nombre total de noeuds).*

La parallélisation repose sur le même modèle pour chaque recherche d'anneaux, aussi une seule analyse a été choisie pour donner une idée de l'impact de la parallélisation sur les temps de calculs [Fig. A.4]. Dans cet exemple une recherche d'anneaux *plus courts chemins* a été lancée sur 100 configurations de GeS₂ vitreux à 300 K avec une Profondeur Maximale de Recherche « PMR » égale à 30 (en nombre total de noeuds). Le protocole de recherche inclut les défauts de liaisons, tous les atomes de la boîte de simulation sont donc utilisés comme origine des recherches d'anneaux. Comme en témoigne le calcul de l'efficacité [Fig. A.4], la parallélisation du code SDPS est particulièrement performante. Cependant comme la parallélisation consiste à répartir les configurations sur les noeuds, un tel comportement pouvait être attendu.

A.5 Visualisation avec OpenDX

De nombreuses options du code permettent d'écrire des fichiers d'entrée pour différentes applications créées à partir du logiciel [OpenDX](#), boîte à outil de visualisation, développé par IBM. Parmi ces applications figure, par exemple, une interface classique de visualisation des configurations issues du calcul de dynamique moléculaire, à laquelle s'ajoute, à la demande, la représentation des zones de vide ou des polyèdres de coordination [Fig. A.5].

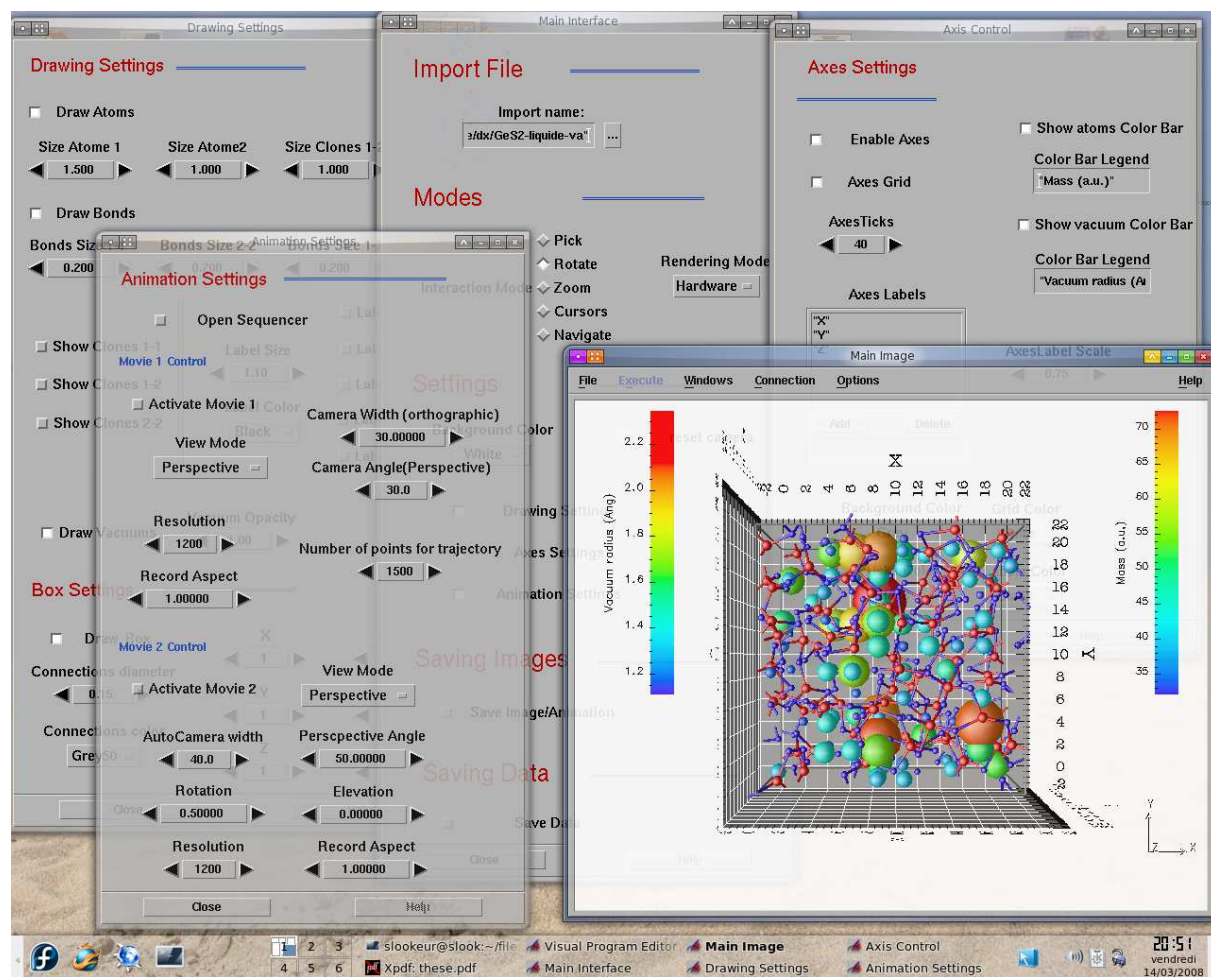


Figure A.5 Exemple d'interface graphique de visualisation développée avec OpenDX.

RECHERCHES D'ANNEAUX DANS LES POLYMORPHES CRISTALLINS ET AMORPHES DU GeS_2

Résumé

Cette annexe présente les résultats des recherches d'anneaux pour différentes configurations cristallines et amorphes du disulfide de germanium. Une première partie regroupe les statistiques d'anneaux des polymorphes cristallins et une seconde partie regroupe les statistiques d'anneaux d'un échantillon amorphe du disulfide de germanium. Dans chaque cas les analyses standards sont comparées à la méthode proposée dans la partie théorique relative aux recherche d'anneaux [Chap. 3.3].

B.1 Avant propos

Lors de l'analyse des polymorphes cristallins nous avons choisi de séparer les différents atomes de Ge en fonction de leur position cristallographique lorsque cela était nécessaire. Dans le cas du GeS_2 vitreux une seule configuration a été analysée, de plus il est possible de dissocier les analyses effectuées en prenant en compte ou en ignorant les défauts de liaison dans la structure. Au nombre de ces défauts figurent en particulier les liaisons homopolaires (Ge-Ge et S-S) et les atomes de soufre sur-coordinés, en proportions significatives, respectivement $\sim 5\%$ et $\sim 10\%$, dans la matrice vitreuse. Nous avons choisi de présenter des résultats obtenus

pour ce système vitreux en prenant systématiquement en compte l'ensemble des atomes de la boîte de simulation comme origine des recherches d'anneaux. Cependant nous avons décidé de comparer les différents résultats obtenus selon la méthode de traitement des liaisons homopolaires (avec ou sans).

De façon générale nous avons choisi de présenter les résultats des analyses proposées en utilisant l'ensemble des atomes de la boîte de simulation comme origine des recherches d'anneaux effectuées selon la méthode proposée dans le chapitre [Chap. 3.3.3]. Il est ainsi possible de comparer les résultats des calculs les uns aux autres, depuis les phases cristallines jusqu'aux phases amorphes. De plus toutes les analyses effectuées pour obtenir les résultats présentés dans cette annexe ont été réalisées en utilisant une **P**rofondeur **M**aximale de **R**echerche « PMR » de 30 noeuds.

Dans la suite de l'annexe nous désignerons par les termes « profil de connectivité » les résultats d'une recherche d'anneaux. Ce profil est relatif à une définition d'anneau précise et se compose des 4 grandeurs résultats du calcul de recherche d'anneaux introduites dans le chapitre [Chap. 3.3.3] : $NAB(t)$, $PNA(t)$, $RNA_{max}(t)$ et $RNA_{min}(t)$.

Cas particuliers :

Pour certains polymorphes cristallins il peut arriver selon le critère de recherche d'anneaux choisi, qu'un seul type d'anneau soit trouvé par l'analyse. Dans les cas suivants nous n'avons donc pas représenté les profils de connectivité obtenus :

- Phases Fdd2 et β , selon le critère de King.
- Phase γ -GeS₂, quelque soit le critère de recherche.

Table des résultats

Polymorphes cristallins GeS₂

B.1	<i>Statistiques d'anneaux dans les polymorphes cristallins de formule GeS₂ NAB(t) par atome de Ge.</i>	... XVI
B.2	<i>Statistiques d'anneaux dans les polymorphes cristallins de formule GeS₂ NAN(t) par atome de Ge.</i>	... XVII
B.1	<i>Profils de connectivité de la phase cristalline Fdd2 du GeS₂.</i>	... XVIII
B.2	<i>Profils de connectivité de la phase cristalline β-GeS₂.</i>	... XVIII
B.3	<i>Profils de connectivité de la phase cristalline α-GeS₂.</i>	... XIX

Amorphe GeS₂ - liaisons homopolaires ignorées.

B.4	<i>NAB(t) et NAN(t) résultats des recherches d'anneaux ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XX
B.3	<i>Matrice de connectivité PNA(t,t) selon le critère de King ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXI
B.6	<i>Profil de connectivité selon le critère de King ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXI
B.4	<i>Matrice de connectivité PNA(t,t) selon le critère des plus courts chemins ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXII
B.7	<i>Profil de connectivité selon le critère des plus courts chemins ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXII
B.5	<i>Matrice de connectivité PNA(t,t) selon le critère des anneaux primitifs ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXIII
B.8	<i>Profil de connectivité selon le critère des anneaux primitifs ABAB pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXIII

Amorphe GeS₂ - liaisons homopolaires prises en compte.

B.5	<i>NAB(t) et NAN(t) résultats des recherches d'anneaux dans le GeS₂ vitreux.</i>	... XX
B.6	<i>Matrice de connectivité PNA(t,t) selon le critère de King pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXIV
B.9	<i>Profil de connectivité selon le critère de King pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXIV
B.7	<i>Matrice de connectivité PNA(t,t) selon le critère des plus courts chemins pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXV
B.10	<i>Profil de connectivité selon le critère des plus courts chemins pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXV
B.8	<i>Matrice de connectivité PNA(t,t) selon le critère des anneaux primitifs pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXVI
B.11	<i>Profil de connectivité selon le critère des anneaux primitifs pour le GeS₂ vitreux.</i>	... XXVI

B.2 Polymorphes cristallins de formule GeS₂

Table B.1 *Statistiques d'anneaux dans les polymorphes cristallins de formule GeS₂. Nombre d'anneaux de taille t différents dans la maille rapporté au nombre d'atomes de germanium de la maille, les différentes positions cristallographiques sont distinguées si nécessaire. L'écriture « \textcircled{t} » désigne « un anneau de taille t » c'est à dire « un anneau de $2 \times t$ noeuds ».*

Domaine de stabilité	Polymorphe	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)	NAB(<i>t</i>) (par atome de Ge)		
				King	P.C.C.	Primitifs
Haute T° / P° Haute T°	γ -GeS ₂ α -GeS ₂	Fdd2	3.01	Ge ₁	2/3 $\textcircled{3}$	2/3 $\textcircled{3}$
						8/21 $\textcircled{10}$
				Ge ₂	2/3 $\textcircled{3}$	2/3 $\textcircled{3}$
						6/21 $\textcircled{10}$
		I $\bar{4}$ 2d	3.30	Ge ₁		8/3 $\textcircled{11}$
					2 $\textcircled{6}$	2 $\textcircled{6}$
					2/3 $\textcircled{3}$	2/3 $\textcircled{3}$
						1 $\textcircled{8}$
		P2 ₁ /C	2.94	Ge ₂	12 $\textcircled{9}$	1 $\textcircled{8}$
					1/2 $\textcircled{2}$	1/2 $\textcircled{2}$
Basse T°	β -GeS ₂	P _C	2.99	Ge ₁	1/3 $\textcircled{3}$	1/3 $\textcircled{3}$
						1 $\textcircled{8}$
					2/3 $\textcircled{3}$	2/3 $\textcircled{3}$
						6/21 $\textcircled{10}$
				Ge ₂	8/3 $\textcircled{11}$	6/21 $\textcircled{10}$
					2/3 $\textcircled{3}$	2/3 $\textcircled{3}$
						8/21 $\textcircled{10}$
						8/21 $\textcircled{10}$

Table B.2 *Statistiques d'anneaux dans les polymorphes cristallins de formule GeS_2 . Nombre d'anneaux de taille t par atome de germanium de la maille, les différentes positions cristallographiques sont distinguées si nécessaire. L'écriture « \textcircled{t} » désigne « un anneau de taille t » c'est à dire « un anneau de $2 \times t$ noeuds ».*

Domaine de stabilité	Polymorphe	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)		NAN(t) (par atome de Ge)		
					King	P.C.C.	Primitifs
Haute T° / P° Haute T°	$\gamma\text{-GeS}_2$ $\alpha\text{-GeS}_2$	Fdd2	3.01	Ge_1	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$
						8 $\textcircled{10}$	8 $\textcircled{10}$
				Ge_2	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$
						6 $\textcircled{10}$	6 $\textcircled{10}$
						4 $\textcircled{11}$	
		$\bar{1}42d$	3.30		12 $\textcircled{6}$	12 $\textcircled{6}$	12 $\textcircled{6}$
		$P2_1/C$	2.94	Ge_1	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$
						8 $\textcircled{8}$	8 $\textcircled{8}$
						16 $\textcircled{9}$	
				Ge_2	1 $\textcircled{2}$	1 $\textcircled{2}$	1 $\textcircled{2}$
Basse T°	$\beta\text{-GeS}_2$	P_C	2.99	Ge_1	1 $\textcircled{3}$	1 $\textcircled{3}$	1 $\textcircled{3}$
						8 $\textcircled{8}$	8 $\textcircled{8}$
						8 $\textcircled{8}$	8 $\textcircled{8}$
						16 $\textcircled{9}$	
				Ge_2	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$	2 $\textcircled{3}$
						6 $\textcircled{10}$	6 $\textcircled{10}$
				Ge_1		4 $\textcircled{11}$	
						6 $\textcircled{10}$	6 $\textcircled{10}$
						8 $\textcircled{10}$	8 $\textcircled{10}$
						8 $\textcircled{10}$	8 $\textcircled{10}$

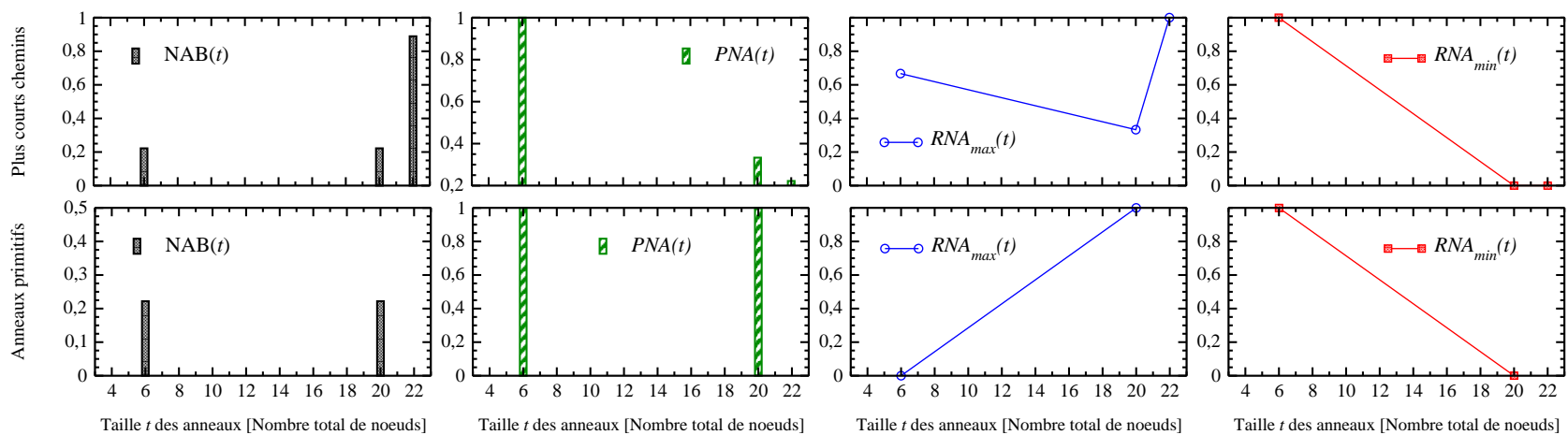


Figure B.1 *Profils de connectivité selon les critères des plus courts chemins et des anneaux primitifs de la phase cristalline Fdd2 du GeS₂.*

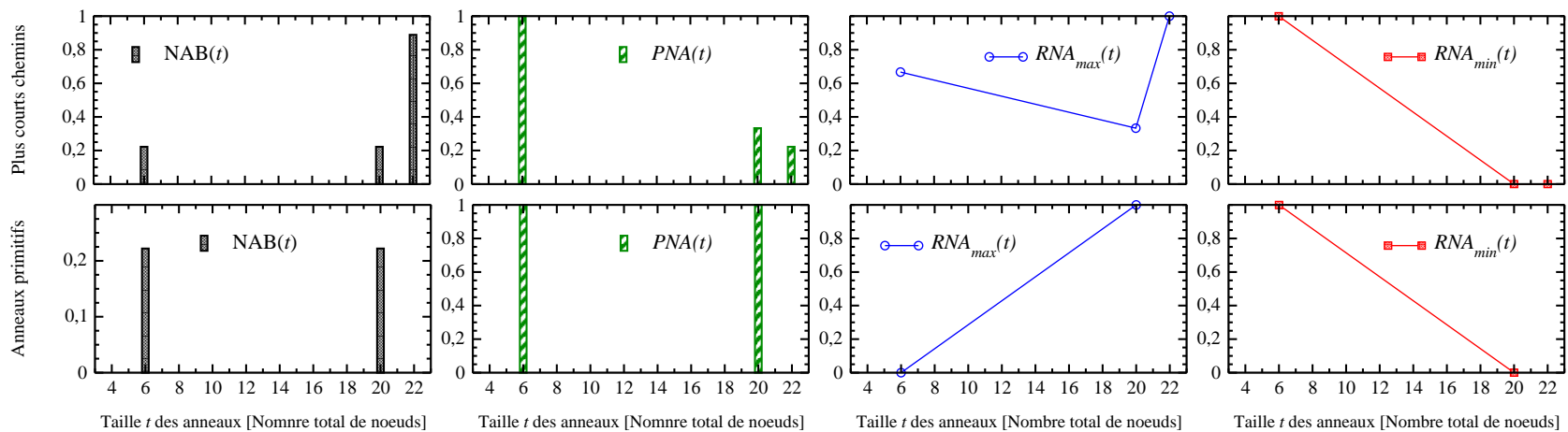


Figure B.2 *Profils de connectivité selon les critères de King, des plus courts chemins et des anneaux primitifs de la phase cristalline β -GeS₂.*

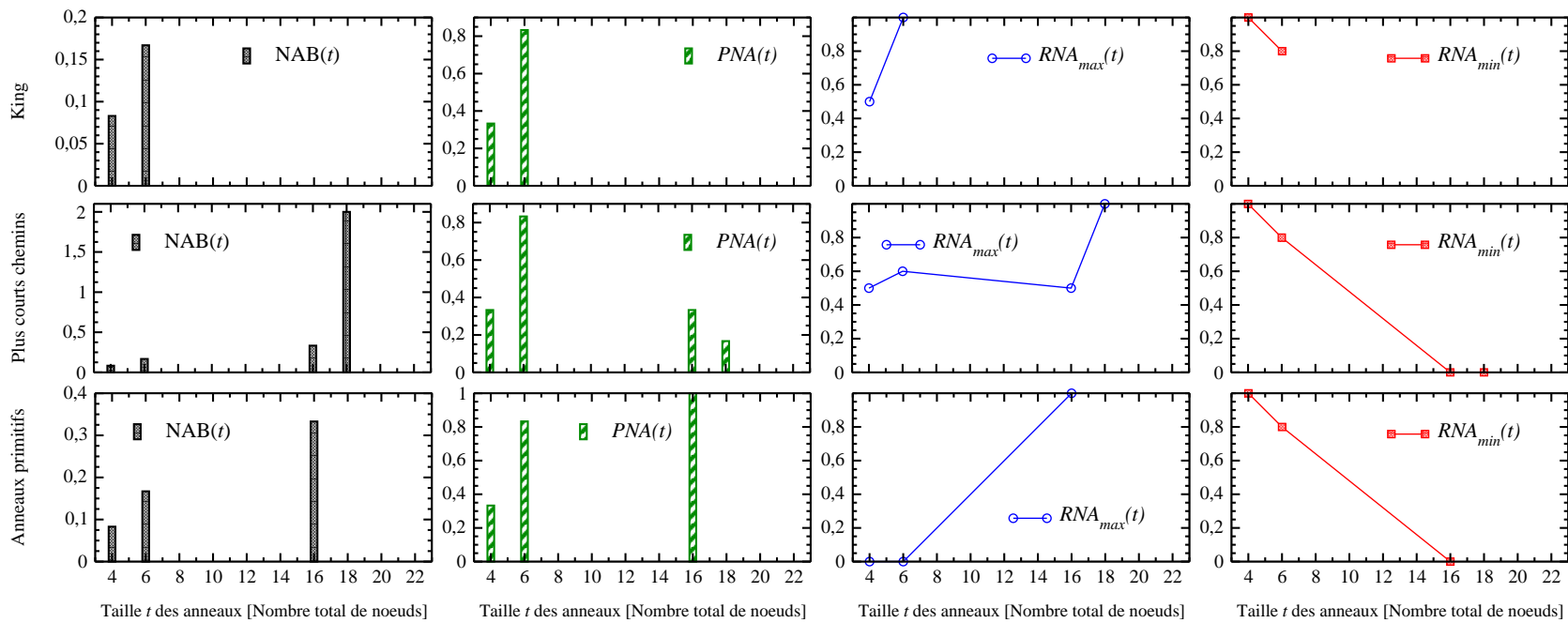


Figure B.3 *Profils de connectivité selon les critères de King, des plus courts chemins et des anneaux primitifs de la phase cristalline $\alpha\text{-GeS}_2$.*

B.3 Disulfide de germanium amorphe g-GeS₂

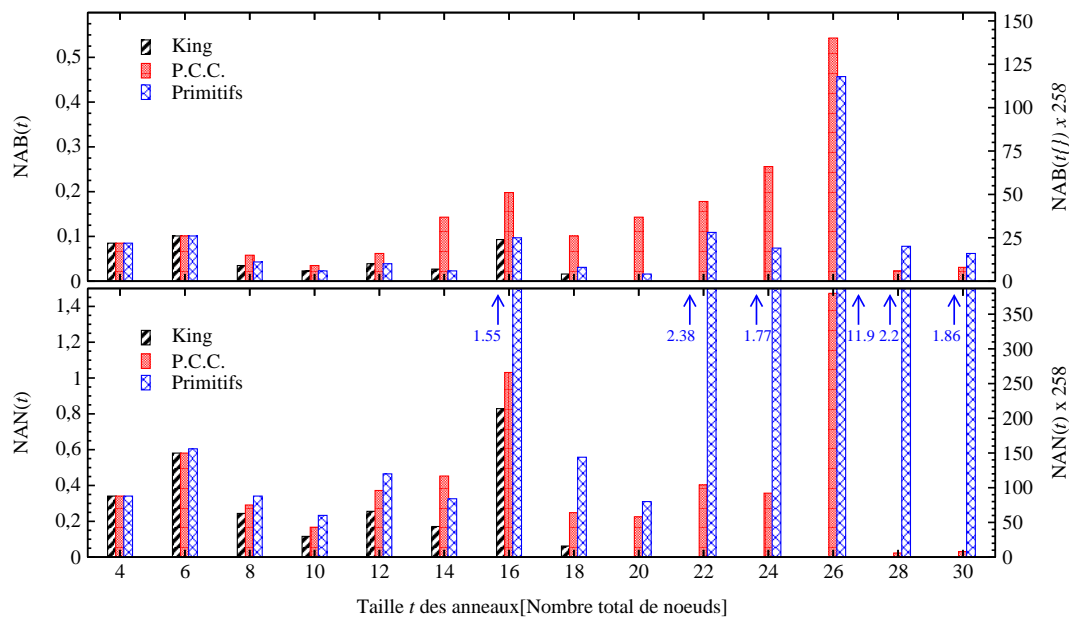


Figure B.4 $NAB(t)$ et $NAN(t)$ résultats des recherches d'anneaux ABAB pour le GeS₂ vitreux.

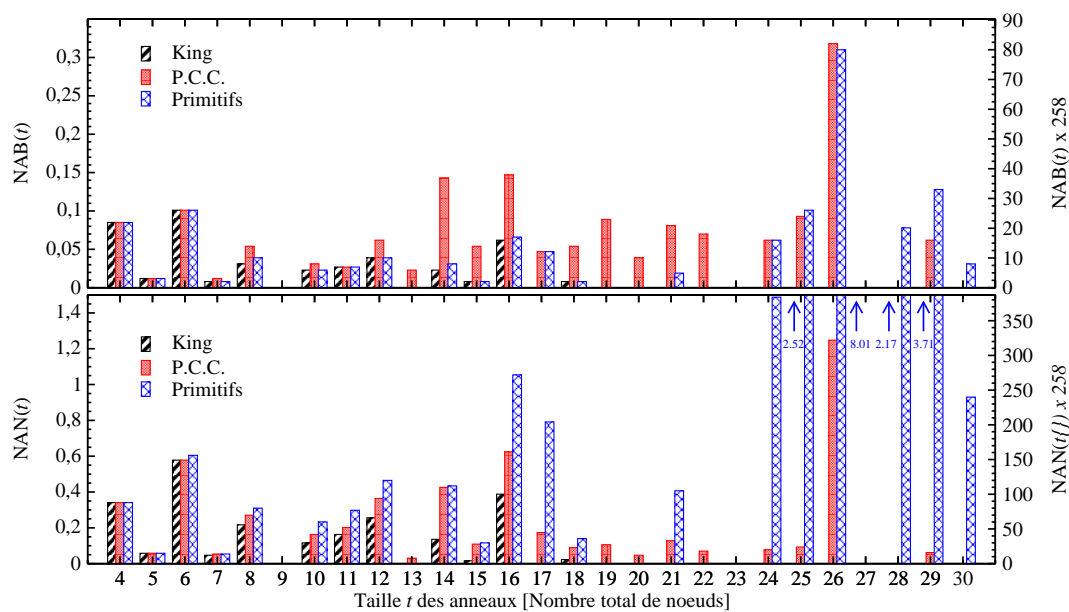


Figure B.5 $NAB(t)$ et $NAN(t)$ résultats des recherches d'anneaux pour le GeS₂ vitreux.

B.3.1 Critère de King ABAB

Table B.3 Matrice de connectivité $PNA(t,t)$ selon le critère de King ABAB pour le GeS₂ vitreux. *

t	4	6	8	10	12	14	16	18
4	0.314	0.089	0.043	0.004	0.031	0.012	0.039	0.008
6	0.089	0.411	0.058	0.012	0.058	0.016	0.027	0.012
8	0.043	0.058	0.186	0.008	0.027	0.031	0.012	0.008
10	0.004	0.012	0.008	0.039	0.000	0.012	0.000	0.000
12	0.031	0.058	0.027	0.000	0.140	0.012	0.019	0.004
14	0.012	0.016	0.031	0.012	0.012	0.109	0.012	0.000
16	0.039	0.027	0.012	0.000	0.019	0.012	0.132	0.000
18	0.008	0.012	0.008	0.000	0.004	0.000	0.000	0.035

* Absence de valeur = zéro .

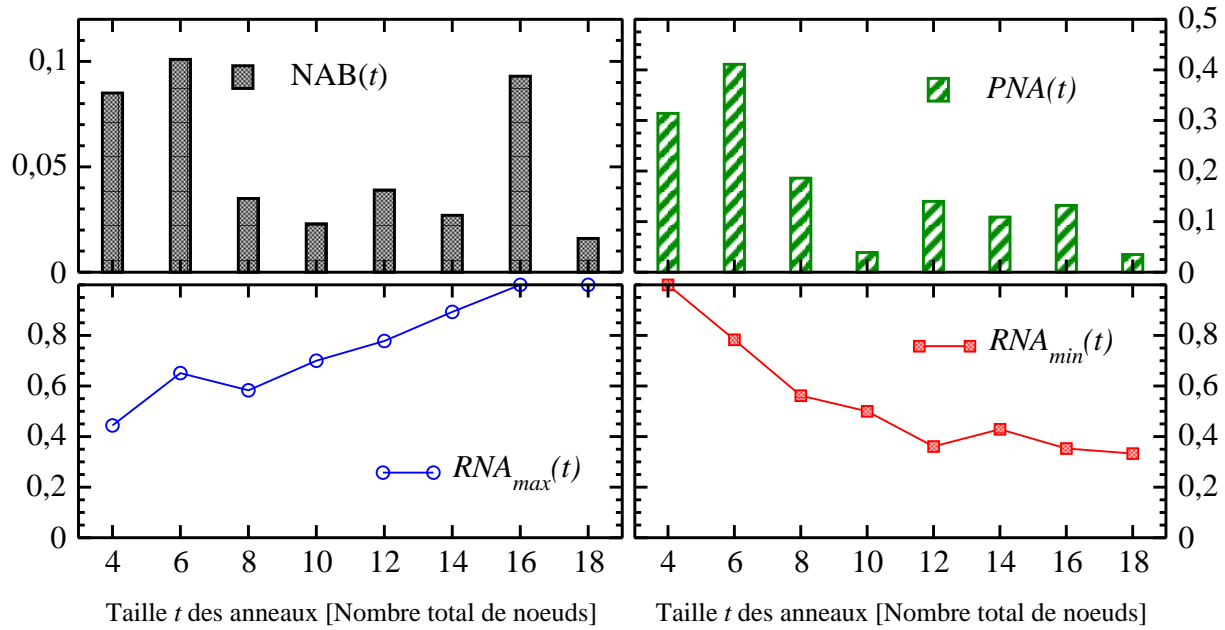


Figure B.6 Profil de connectivité selon le critère de King ABAB pour le GeS₂ vitreux.

B.3.2 Plus courts chemins ABAB

Table B.4 *Matrice de connectivité $PNA(t,t)$ des plus courts chemins ABAB pour le GeS₂ vitreux **.

t	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
4	0.314	0.089	0.062	0.016	0.062	0.043	0.062	0.027	0.031	0.031	0.019	0.031		0.004
6	0.089	0.411	0.093	0.054	0.112	0.112	0.078	0.043	0.035	0.023	0.012	0.004	0.004	
8	0.062	0.093	0.217	0.039	0.074	0.078	0.062	0.039	0.016	0.008	0.004		0.004	
10	0.016	0.054	0.039	0.081	0.027	0.047	0.019	0.008	0.008	0.004				
12	0.062	0.112	0.074	0.027	0.198	0.101	0.054	0.027	0.004	0.008	0.012	0.012		
14	0.043	0.112	0.078	0.047	0.101	0.205	0.093	0.039	0.008	0.008	0.004	0.008		
16	0.062	0.078	0.062	0.019	0.054	0.093	0.225	0.047	0.035	0.019	0.012	0.016	0.004	0.004
18	0.027	0.043	0.039	0.008	0.027	0.039	0.047	0.097	0.031	0.008		0.004	0.004	
20	0.031	0.035	0.016	0.008	0.004	0.008	0.035	0.031	0.062	0.012			0.004	
22	0.031	0.023	0.008	0.004	0.008	0.008	0.019	0.008	0.012	0.047	0.008			
24	0.019	0.012	0.004		0.012	0.004	0.012			0.008	0.023	0.004		
26	0.031	0.004			0.012	0.008	0.016	0.004			0.004	0.035		0.004
28		0.004	0.004				0.004	0.004	0.004				0.004	
30	0.004						0.004					0.004		0.004

* Absence de valeur = zéro.

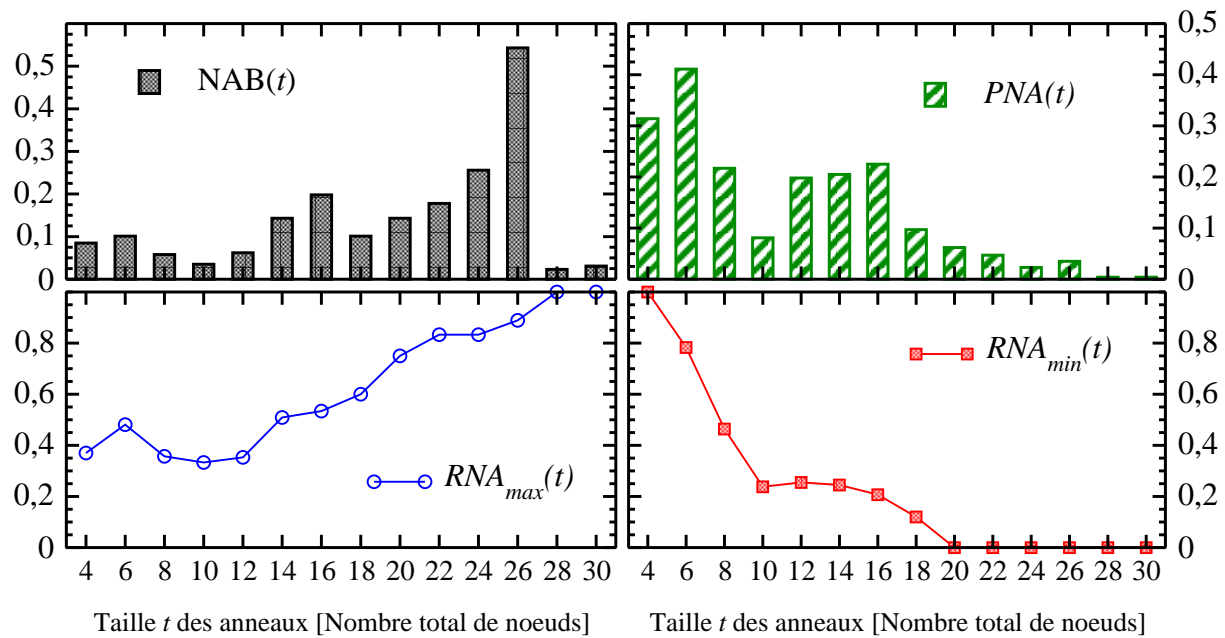


Figure B.7 *Profil de connectivité selon le critère des plus courts chemins ABAB pour le GeS₂ vitreux.*

B.3.3 Anneaux primitifs ABAB

Table B.5 *Matrice de connectivité $PNA(t,t)$ des anneaux primitifs ABAB pour le GeS₂ vitreux *.*

t	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
4	0.314	0.105	0.089	0.016	0.093	0.043	0.105	0.097	0.058	0.101	0.089	0.225	0.120	0.070
6	0.105	0.426	0.112	0.062	0.147	0.085	0.151	0.085	0.062	0.097	0.128	0.240	0.085	0.066
8	0.089	0.112	0.252	0.027	0.085	0.066	0.093	0.093	0.070	0.074	0.078	0.120	0.054	0.054
10	0.016	0.062	0.027	0.097	0.004	0.023	0.074	0.031	0.023	0.039	0.023	0.023		0.012
12	0.093	0.147	0.085	0.004	0.267	0.081	0.070	0.081	0.039	0.058	0.078	0.190	0.074	0.039
14	0.043	0.085	0.066	0.023	0.081	0.221	0.105	0.078	0.035	0.043	0.043	0.136	0.035	0.023
16	0.105	0.151	0.093	0.074	0.070	0.105	0.395	0.132	0.097	0.140	0.089	0.240	0.054	0.136
18	0.097	0.085	0.093	0.031	0.081	0.078	0.132	0.271	0.066	0.078	0.074	0.171	0.054	0.081
20	0.058	0.062	0.070	0.023	0.039	0.035	0.097	0.066	0.147	0.050	0.058	0.085	0.016	0.039
22	0.101	0.097	0.074	0.039	0.058	0.043	0.140	0.078	0.050	0.244	0.097	0.143	0.043	0.062
24	0.089	0.128	0.078	0.023	0.078	0.043	0.089	0.074	0.058	0.097	0.252	0.167	0.070	0.058
26	0.225	0.240	0.120	0.023	0.190	0.136	0.240	0.171	0.085	0.143	0.167	0.570	0.171	0.120
28	0.120	0.085	0.054		0.074	0.035	0.054	0.054	0.016	0.043	0.070	0.171	0.221	0.031
30	0.070	0.066	0.054	0.012	0.039	0.023	0.136	0.081	0.039	0.062	0.058	0.120	0.031	0.182

* Absence de valeur = zéro.

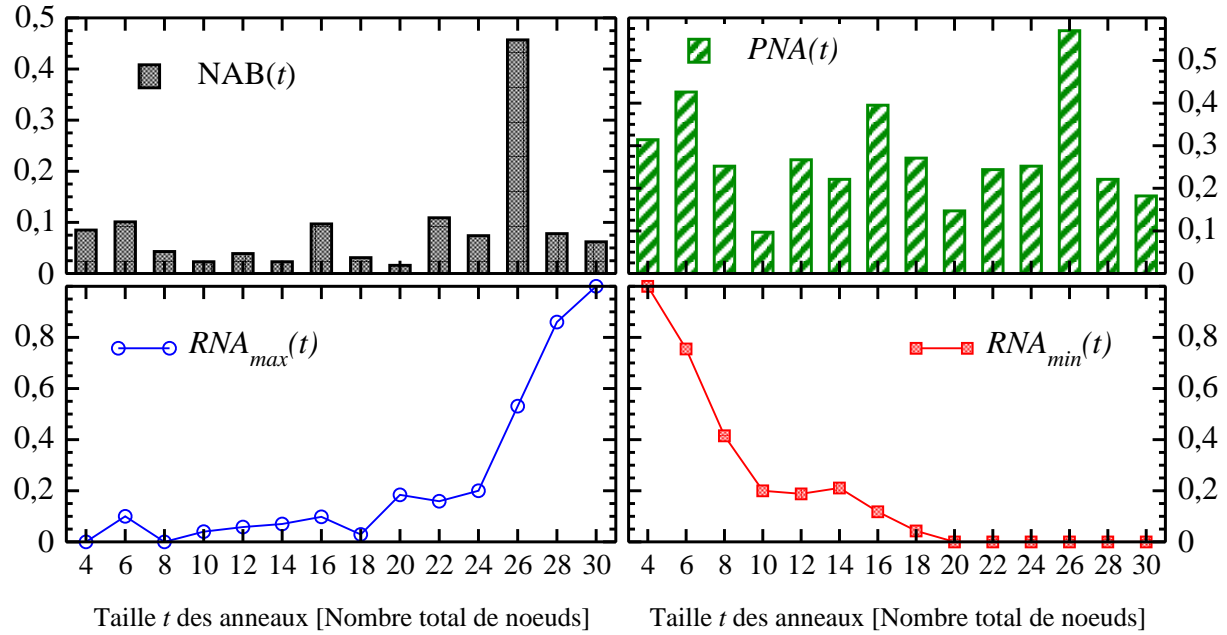


Figure B.8 *Profil de connectivité selon le critère des anneaux primitifs ABAB pour le GeS₂ vitreux.*

B.3.4 Critère de King

Table B.6 *Matrice de connectivité $PNA(t,t)$ selon le critère de King pour le GeS₂ vitreux *.*

t	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4	0.314	0.004	0.089	0.012	0.043		0.004	0.016	0.031		0.012	0.004	0.031		0.004
5	0.004	0.050	0.012		0.004			0.004	0.008		0.004				
6	0.089	0.012	0.407		0.047		0.012	0.016	0.058		0.012	0.004	0.023		0.004
7	0.012			0.023	0.004								0.008		
8	0.043	0.004	0.047	0.004	0.159		0.008	0.012	0.019		0.012		0.008		0.004
9						0.000									
10	0.004		0.012		0.008		0.039	0.004			0.008				
11	0.016	0.004	0.016		0.012		0.004	0.070	0.004		0.004		0.008		
12	0.031	0.008	0.058		0.019			0.004	0.140		0.008		0.019		0.004
13										0.000					
14	0.012	0.004	0.012		0.012		0.008	0.004	0.008		0.081		0.012		
15	0.004		0.004									0.008			
16	0.031		0.023	0.008	0.008			0.008	0.019		0.012		0.105		
17														0.000	
18	0.004		0.004		0.004				0.004						0.012

* Absence de valeur = zéro.

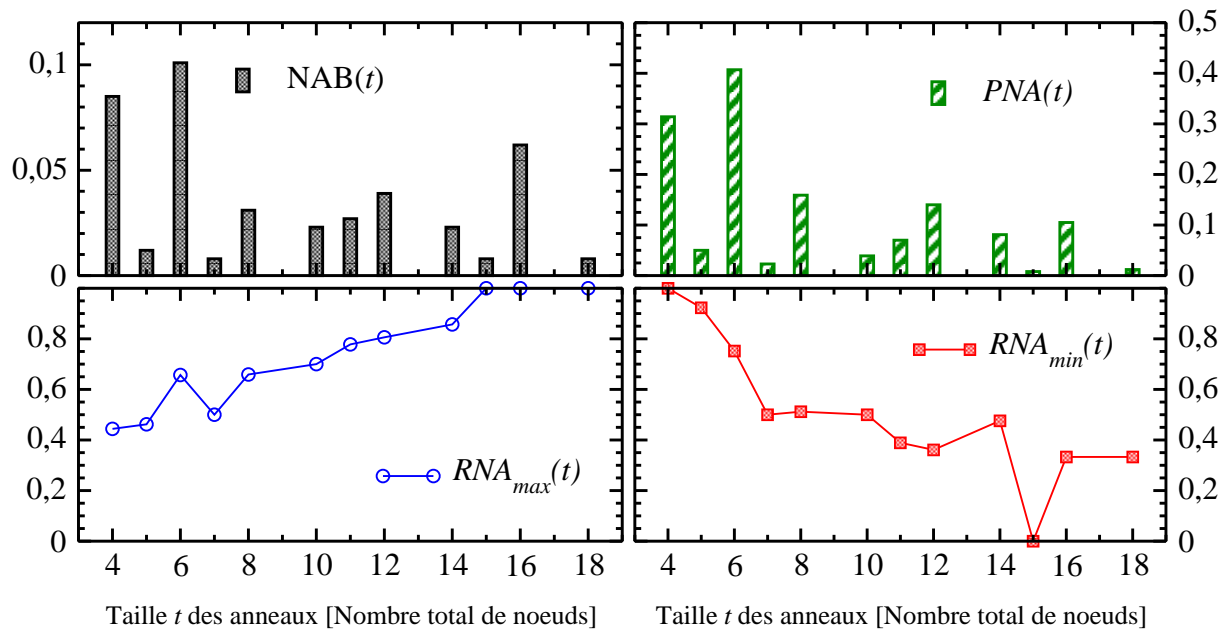


Figure B.9 *Profil de connectivité selon le critère de King pour le GeS₂ vitreux.*

B.3.5 Plus courts chemins

Table B.7 Matrice de connectivité $PNA(t, t)$ des plus courts chemins pour le GeS₂ vitreux *.

t	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
4	0.314	0.004	0.089	0.012	0.062		0.016	0.023	0.062		0.062	0.012	0.062	0.035	0.016	0.012		0.016	0.004		0.004		0.027			0.004
5	0.004	0.050	0.012	0.008	0.004			0.008	0.012	0.008	0.023	0.008	0.008		0.008		0.004									
6	0.089	0.012	0.407	0.008	0.085		0.050	0.016	0.112	0.016	0.120	0.023	0.074	0.019	0.019	0.012	0.016	0.004	0.004		0.004	0.004	0.004			
7	0.012	0.008	0.008	0.031	0.004			0.008	0.008	0.004	0.004	0.004	0.016	0.008												
8	0.062	0.004	0.085	0.004	0.198		0.035	0.023	0.066	0.008	0.066	0.023	0.043	0.016	0.019	0.008	0.008					0.004				
9						0.000																				
10	0.016		0.050		0.035		0.078	0.004	0.023		0.043	0.012	0.012	0.004		0.004	0.004									
11	0.023	0.008	0.016	0.008	0.023		0.004	0.085	0.008	0.019	0.019	0.012	0.023	0.012	0.004	0.008	0.004	0.004	0.004	0.004						
12	0.062	0.012	0.112	0.008	0.066		0.023	0.008	0.198	0.008	0.097	0.019	0.043	0.008	0.008	0.004	0.004	0.008	0.004		0.004	0.004	0.012			
13		0.008	0.016	0.004	0.008			0.019	0.008	0.023	0.004	0.004	0.004		0.004											
14	0.062	0.023	0.120	0.004	0.066		0.043	0.019	0.097	0.004	0.217	0.027	0.081	0.012	0.019	0.004	0.008	0.008	0.004		0.004	0.004	0.004			
15	0.012	0.008	0.023	0.004	0.023		0.012	0.012	0.019	0.004	0.027	0.047	0.027													
16	0.062	0.008	0.074	0.016	0.043		0.012	0.023	0.043	0.004	0.081	0.027	0.202	0.031	0.023	0.016	0.012	0.004	0.008		0.008	0.008	0.012		0.004	
17	0.035		0.019	0.008	0.016		0.004	0.012	0.008		0.012		0.031	0.050		0.012	0.004	0.004								
18	0.016	0.008	0.019		0.019		0.004	0.004	0.008	0.004	0.019		0.023		0.043		0.016	0.004								
19	0.012		0.012		0.008		0.004	0.008	0.004		0.004		0.016	0.012		0.019										
20		0.004	0.016		0.008		0.004	0.004	0.004	0.004		0.012		0.016			0.019									
21	0.016		0.004				0.004	0.004	0.008		0.008		0.004	0.004	0.004			0.019								
22	0.004		0.004					0.004	0.004		0.004		0.008	0.004					0.012							
23																				0.000						
24	0.004		0.004						0.004		0.004		0.008		0.004	0.004					0.008					
25					0.004				0.004		0.004		0.008	0.004	0.004		0.004					0.008	0.004			
26	0.027		0.004						0.012		0.004		0.012	0.004								0.004	0.031		0.004	
27																								0.000		
28																									0.000	
29	0.004												0.004										0.004		0.004	

* Absence de valeur = zéro.

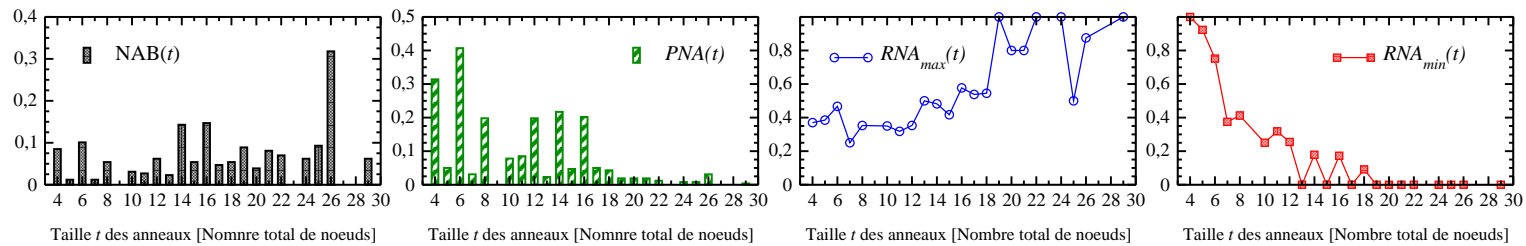


Figure B.10 Profil de connectivité selon le critère des plus courts chemins pour le GeS₂ vitreux.

B.3.6 Anneaux primitifs

Table B.8 *Matrice de connectivité des anneaux primitifs pour le GeS₂ vitreux PNA(t)*.*

t	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4	0.314	0.004	0.105	0.019	0.089		0.016	0.050	0.093		0.070	0.023	0.085	0.093	0.023			0.039			0.070	0.105	0.140		0.120	0.089	0.058
5	0.004	0.050	0.016		0.004			0.008	0.016		0.031		0.012	0.016	0.012			0.008			0.012	0.016	0.012		0.016	0.016	
6	0.105	0.016	0.426		0.097		0.062	0.039	0.147		0.109	0.031	0.151	0.058	0.023			0.070			0.085	0.147	0.085		0.085	0.058	0.054
7	0.019			0.031	0.004			0.008				0.008	0.023	0.023				0.008			0.012	0.023					0.016
8	0.089	0.004	0.097	0.004	0.221		0.027	0.062	0.070		0.058	0.039	0.081	0.062	0.019			0.043			0.050	0.047	0.070		0.050	0.035	0.035
9						0.000																					
10	0.016		0.062		0.027		0.097	0.004	0.004		0.023	0.031	0.074					0.050			0.012	0.023					0.012
11	0.050	0.008	0.039	0.008	0.062		0.004	0.147	0.023		0.047	0.019	0.035	0.039	0.012			0.019			0.023	0.074	0.058		0.039	0.047	0.012
12	0.093	0.016	0.147		0.070		0.004	0.023	0.267		0.085	0.019	0.070	0.062	0.019			0.031			0.050	0.097	0.128		0.074	0.054	0.012
13										0.000																	
14	0.070	0.031	0.109		0.058		0.023	0.047	0.085		0.279	0.016	0.097	0.050	0.035			0.062			0.066	0.136	0.093		0.050	0.054	0.019
15	0.023		0.031	0.008	0.039		0.031	0.019	0.019		0.016	0.070	0.066	0.019				0.031			0.012	0.012	0.004				
16	0.085	0.012	0.151	0.023	0.081		0.074	0.035	0.070		0.097	0.066	0.372	0.097	0.039			0.112			0.062	0.178	0.089		0.043	0.078	0.085
17	0.093	0.016	0.058	0.023	0.062			0.039	0.062		0.050	0.019	0.097	0.205	0.027			0.039			0.043	0.109	0.043		0.023	0.074	0.043
18	0.023	0.012	0.023		0.019			0.012	0.019		0.035		0.039	0.027	0.074			0.023			0.004	0.027	0.039		0.008	0.050	0.027
19																0.000											
20																	0.000										
21	0.039	0.008	0.070	0.008	0.043		0.050	0.019	0.031		0.062	0.031	0.112	0.039	0.023			0.174			0.031	0.074	0.035		0.004	0.012	0.019
22																			0.000								
23																				0.000							
24	0.070	0.012	0.085	0.012	0.050		0.012	0.023	0.050		0.066	0.012	0.062	0.043	0.004			0.031			0.182	0.116	0.050		0.058	0.012	0.050
25	0.105	0.016	0.147	0.023	0.047		0.023	0.074	0.097		0.136	0.012	0.178	0.109	0.027			0.074			0.116	0.360	0.116		0.066	0.058	0.047
26	0.140	0.012	0.085		0.070			0.058	0.128		0.093	0.004	0.089	0.043	0.039			0.035			0.050	0.116	0.306		0.140	0.097	0.019
27																								0.000			
28	0.120	0.016	0.085		0.050			0.039	0.074		0.050		0.043	0.023	0.008			0.004			0.058	0.066	0.140		0.221	0.070	0.016
29	0.089	0.016	0.058		0.035			0.047	0.054		0.054		0.078	0.074	0.050			0.012			0.012	0.058	0.097		0.070	0.198	0.058
30	0.058		0.054	0.016	0.035		0.012	0.012	0.012		0.019		0.085	0.043	0.027			0.019			0.050	0.047	0.019		0.016	0.058	0.128

* Absence de valeur = zéro.

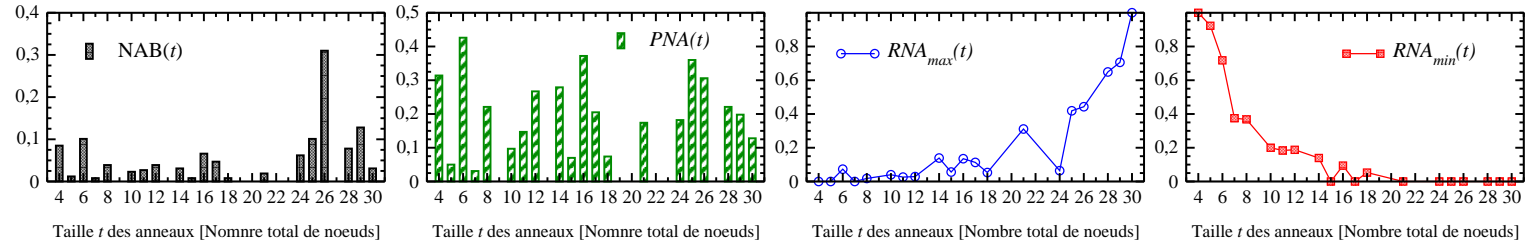


Figure B.11 *Profil de connectivité selon le critère des anneaux primitifs pour le GeS₂ vitreux.*

LA MÉTHODE « COOK AND QUENCH »

Résumé

Le processus utilisé pour la synthèse des échantillons vitreux au cours des travaux effectués durant cette thèse est une simulation de la méthode utilisée par les verriers. Un cristal est porté à une température supérieure à celle de son point de fusion de manière à obtenir un liquide. Ce liquide est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante afin de simuler le processus de trempe. Cette méthode, appelée « Cook and Quench » par les modélisateurs, est la méthode la plus fréquemment utilisée pour générer des systèmes vitreux en dynamique moléculaire.

C.1 Configuration initiale

Toute modélisation de dynamique moléculaire nécessite le choix d'une configuration initiale servant de point de départ à la simulation. Ce choix se porte donc le plus souvent sur une structure cristalline parfaitement connue. Cependant, la création d'échantillons vitreux requiert de porter la structure initiale à très haute température pour obtenir un liquide homogène, et par conséquent la nature de la configuration initiale s'avère avoir peu d'importance.

Parmi les formes cristallines connues du GeS_2 , nous avons choisi la forme $\alpha\text{-GeS}_2$, dont la maille élémentaire est illustrée sur la figure [Fig. C.1]. La répétition bidimensionnelle de cette maille forme un feuillet 2D, qui en se superposant avec d'autres feuillets identiques sous la forme de couches successives, engendre la structure cristalline $\alpha\text{-GeS}_2$ illustrée sur la figure

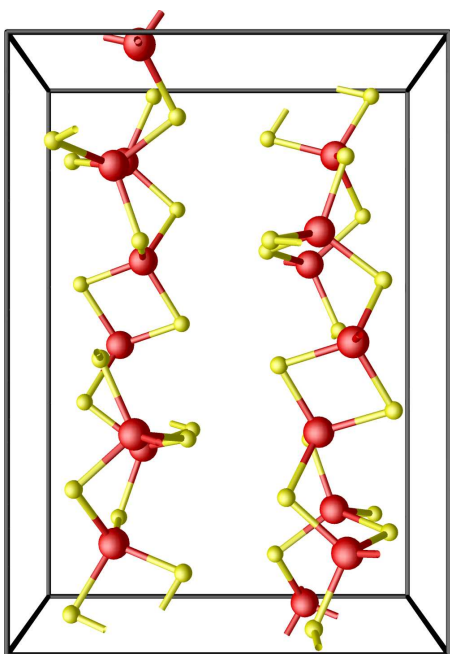


Figure C.1 Maille élémentaire de la structure cristalline α -GeS₂.

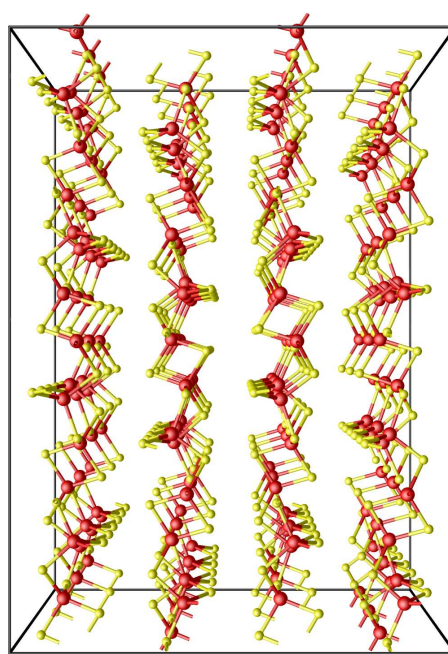


Figure C.2 Feuilletes 2D dans le cristal α -GeS₂.

[Fig. C.2]. La distance interstitielle qui sépare les feuilletes est de ≈ 7 Å, bien que celle-ci dépende de la pression exercée sur l'échantillon [1]. Le point de départ du travail a été la préparation d'échantillons cristallins de tailles différentes d' α -GeS₂ contenant 96, 216 et 258 particules, inclus respectivement dans des boîtes de simulation cubiques d'arêtes comprises entre 13.82 Å et 19.21 Å. De cette manière, nous obtenons des systèmes cristallins d'une densité équivalente à la densité expérimentale du verre ($\rho = 2.73$ g.cm⁻³ [2]), auxquels nous appliquons les conditions aux limites périodiques [Chap. 2.4.1] afin de limiter les effets de surface.

C.2 « Cook »

L'étape suivante de la méthode est de porter la configuration cristalline à une température supérieure à la température de fusion du cristal pour obtenir un liquide. La température de fusion du cristal d' α -GeS₂ est $\simeq 1200$ K [3]. Pour assurer la fusion, les échantillons ont donc été portés à une température de 2000 K durant une période de 60 ps. L'application de telles conditions de température se justifie pour réduire les temps de calculs, une température plus élevée permettant d'« effacer » plus rapidement la mémoire de la structure cristalline. De plus il est prouvé que l'utilisation de vitesses de trempe très élevées en simulation entraîne une

augmentation significative de la température de transition vitreuse, il faut donc s'assurer que la température initiale du système à tremper soit supérieure à celle de la T_g simulée.

En dynamique moléculaire, la température peut être contrôlée par les vitesses des particules, à l'aide du théorème d'équipartition :

$$T = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \quad (\text{C.1})$$

où T est la température, m_i est la masse de l'atome i , $(3N - N_c)$ correspond au nombre de degrés de liberté du système et N_c représente les contraintes globales relatives à l'ensemble thermodynamique et, si il y en a, le nombre de contraintes internes fixées et indépendantes du système (angles, longueurs de liaison ...). Dans l'ensemble microcanonique NVE, il faut soustraire les 3 contraintes relatives au déplacement du centre de masse du système $N_c = 3$.

A l'instant initial, les vitesses des atomes sont générées de manière aléatoire suivant une gaussienne de la forme :

$$dP(\vec{v}_i) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i \vec{v}_i^2}{2k_B T} \right) d^3 \vec{v}_i \quad (\text{C.2})$$

qui est ajustée de manière à obtenir la température T désirée.

Nous laissons alors relaxer le système à 2000 K dans l'ensemble microcanonique pendant 60 ps (24 000 itérations) jusqu'à obtenir un liquide homogène (illustré sur la figure [Fig. C.3]). Les feuillets 2D ont complètement disparu et il est facile de vérifier, à partir de certaines quantités telle que la fonction de corrélation de paires $g(r)$ [Chap. 3.1.1], ou le facteur de structure $S(q)$ [Chap. 3.1.2], que le système a entièrement perdu la mémoire de sa configuration cristalline initiale.

C.3 « Quench »

Afin de simuler le processus expérimental de trempe, nous retirons à chaque pas de dynamique moléculaire une quantité d'énergie cinétique ΔE_c au système de manière à diminuer l'énergie cinétique moyenne des particules, et par conséquent la température du système. Nous répétons ce processus à chaque intervalle de temps jusqu'à parvenir à une température à laquelle le matériaux est solide et vitreux, c'est à dire une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g . La température de transition vitreuse du GeS_2 vitreux est de $\simeq 750$ K [2, 4, 5], le verre va donc être refroidi à une température inférieure. Durant nos simulation

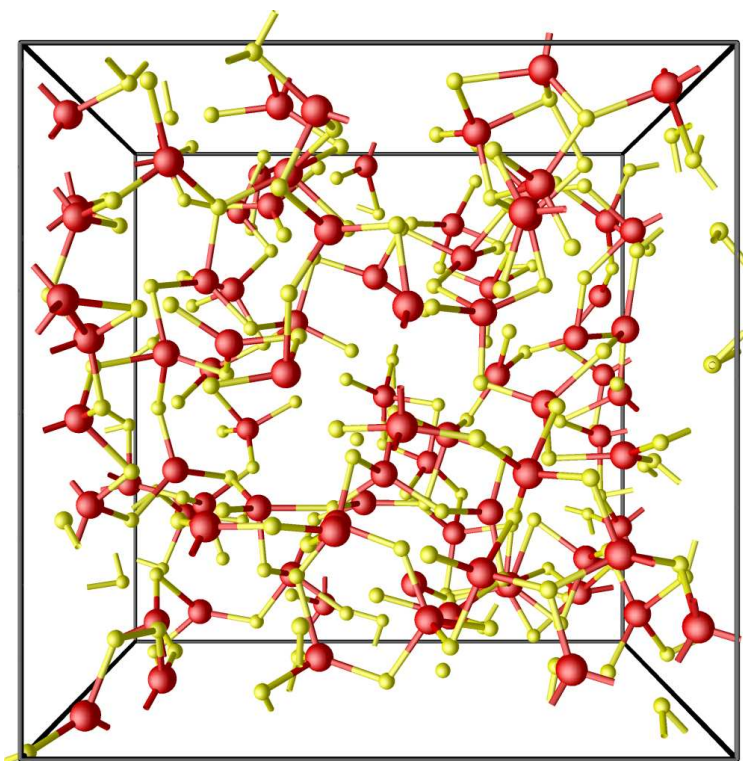


Figure C.3 *Echantillon liquide de GeS_2 .*

nous avons ainsi choisi de tremper nos échantillons vitreux jusqu'à température ambiante (300 K) de manière à assurer le passage par la transition vitreuse. Ajuster la quantité ΔE_c enlevée à l'énergie cinétique à chaque itération permet par ailleurs de contrôler la vitesse de trempe, nous avons ainsi pu maîtriser ce paramètre durant nos simulations.

NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTRE ATOMES 1^{ER} ET 2ND VOISINS DANS LE GeS_2 .

D.1 Protocole d'étude

Répertorier la nature et la longueur des liaisons et distances inter-atomiques dans une phase cristalline est très facile, cela est beaucoup moins trivial pour une phase vitreuse (désordonnée) : beaucoup d'atomes et de nombreux types de connexions différentes compliquent le problème. Nous avons choisi de répertorier liaisons et distances inter-atomiques dans les polymorphes du GeS_2 (cristallins et amorphe 300 K).

- **Liaisons atomiques - distances entre atomes premiers voisins**

Pour différencier les liaisons/distances inter-atomiques les unes des autres nous avons utilisé comme classement le nombre maximum de 1er voisins que les 2 atomes de la liaison ont en commun avec un autre atome quel qu'il soit.

- **Distances entre atomes seconds voisins**

Dans ce cas précis nous nous sommes arrêtés au calcul des distances entre atomes seconds voisins. Pour différencier les distances inter-atomiques les unes par rapport aux autres nous avons utilisé comme classement :

1. Le nombre de 1er voisins commun aux 2 atomes
2. Le nombre maximum de 1er voisins que les 2 atomes que nous considérons ont en commun avec un autre atome quel qu'il soit.

La section suivante regroupe les représentations de chaque type de liaison et de chaque type de distance inter-atomique répertorié au cours de ce travail.

D.1.1 Liaisons entre atomes premiers voisins

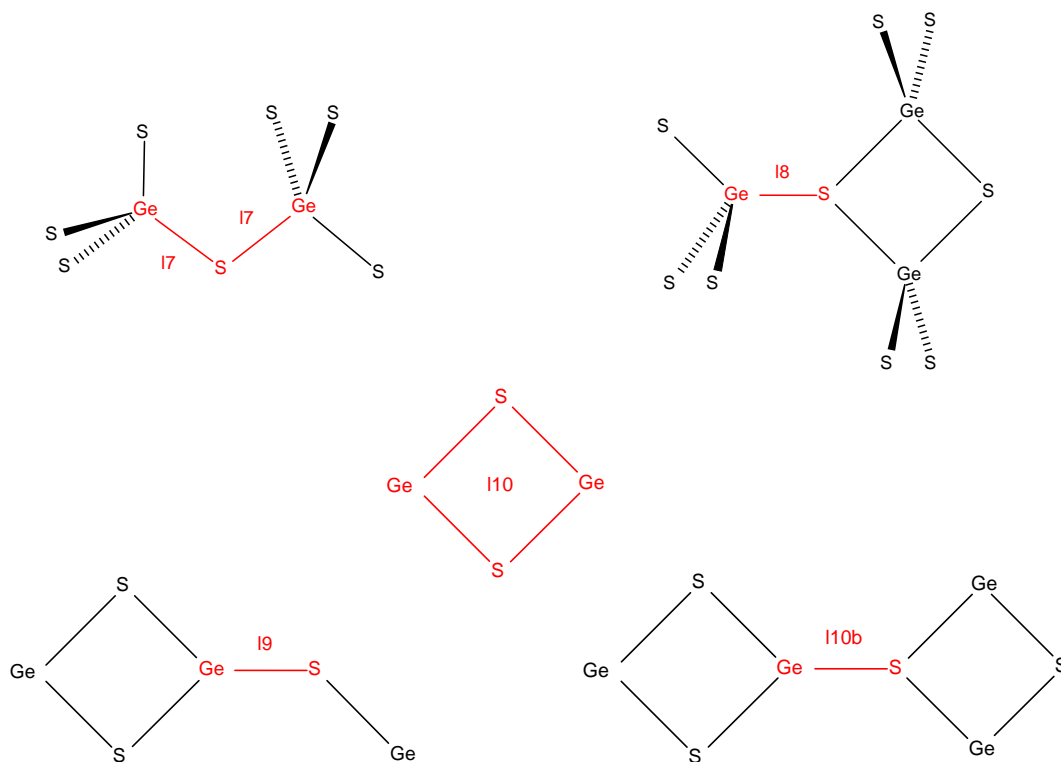


Figure D.1 *Liaisons atomiques Ge-S dans les composés polymorphes du GeS₂.*

Les liaisons homopolaires Ge-Ge [Fig. D.2] et S-S [Fig. D.3] présentées ci-après ne sont rencontrées que dans le verre GeS₂.

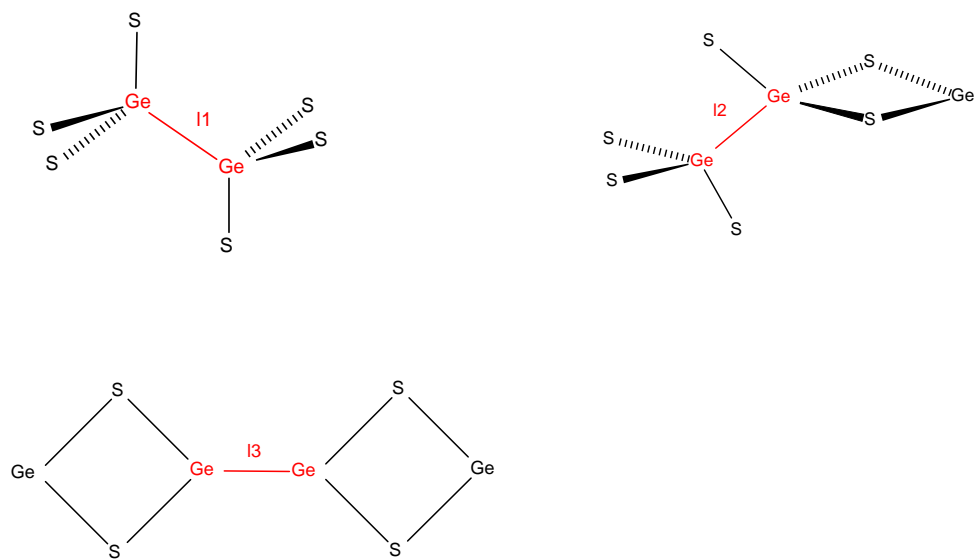


Figure D.2 *Liaisons homopolaires Ge-Ge dans la matrice vitreuse GeS_2 .*

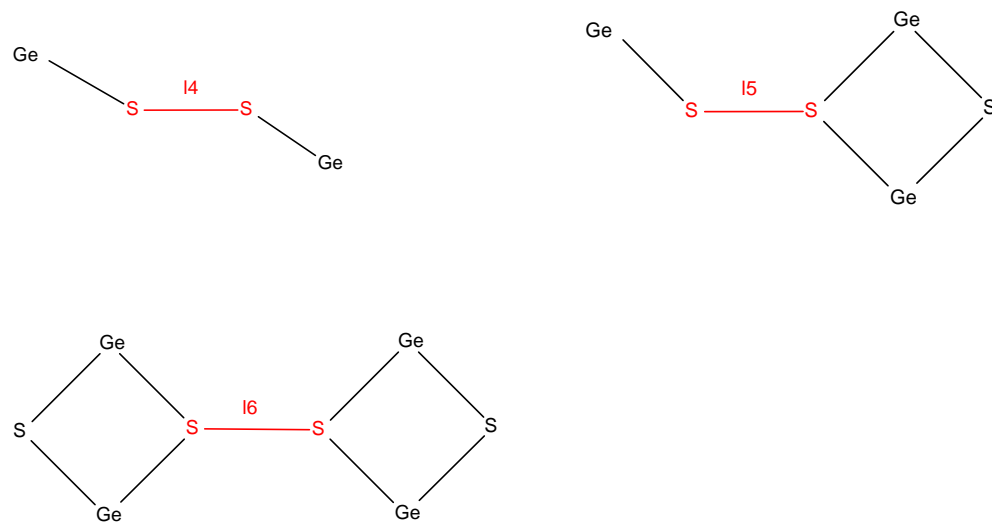


Figure D.3 *Liaisons homopolaires S-S dans la matrice vitreuse GeS_2 .*

D.1.2 Distances entre seconds voisins

En raison même de l'existence de liaisons homopolaires Ge-Ge et S-S entre atomes premiers voisins, certaines distances entre atomes seconds voisins ne peuvent être rencontrées que dans la matrice vitreuse GeS₂. Ceci est le cas des distances seconds voisins entre atomes de Ge et de S illustrées sur la figure [Fig. D.6].

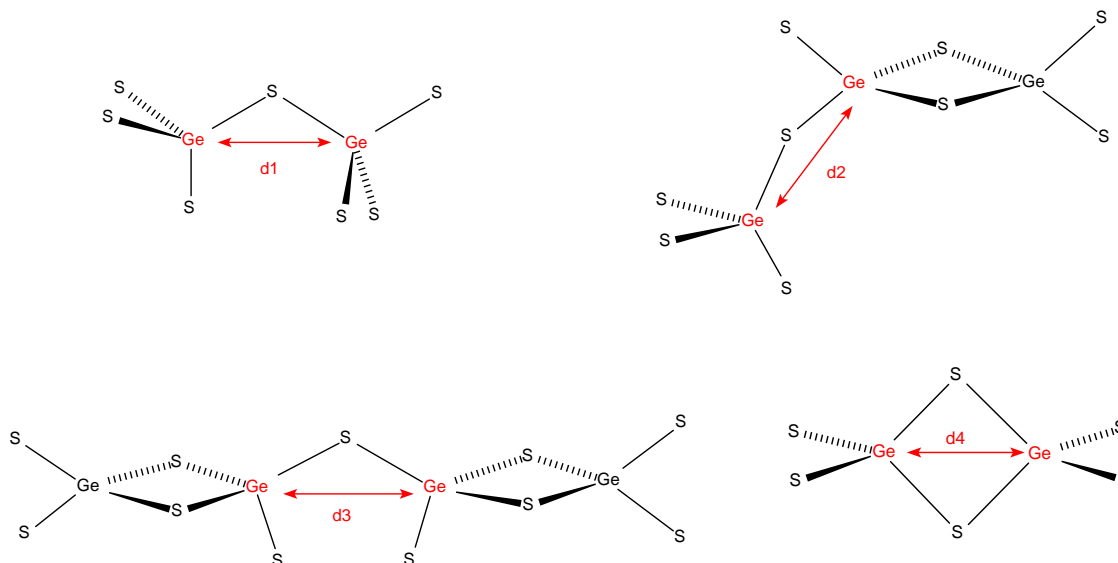


Figure D.4 Les 4 types de distances seconds voisins Ge-Ge.

De plus l'algorithme que nous avons implémenté pour effectuer cette analyse ne permet pas de faire la distinction entre les liaisons d9a/d9b, entre les liaisons d10a/d10b ainsi qu'entre les liaisons d11a/d11b/d11c/d11d illustrées sur la figure [Fig. D.6].

Par recoupements avec l'analyse des liaisons entre atomes premiers voisins nous pouvons cependant affirmer que toutes ces structures existent à certains moments dans la matrice vitreuse même si certaines d'entre elles sont très instables et ont une durée de vie très limitée.

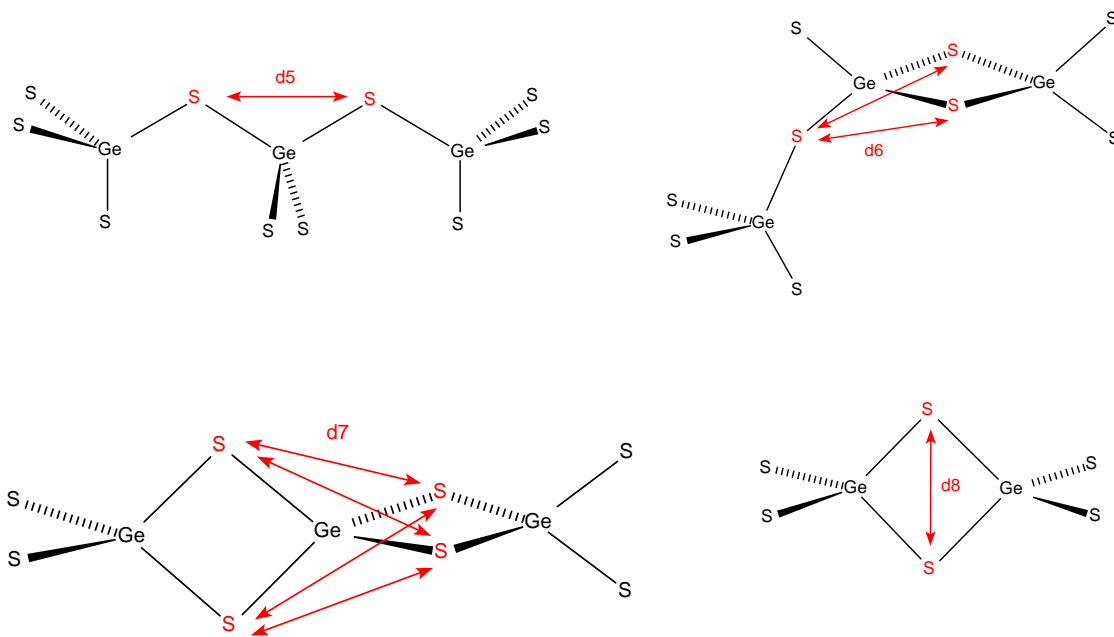


Figure D.5 Les 4 types de distances seconds voisins S-S.

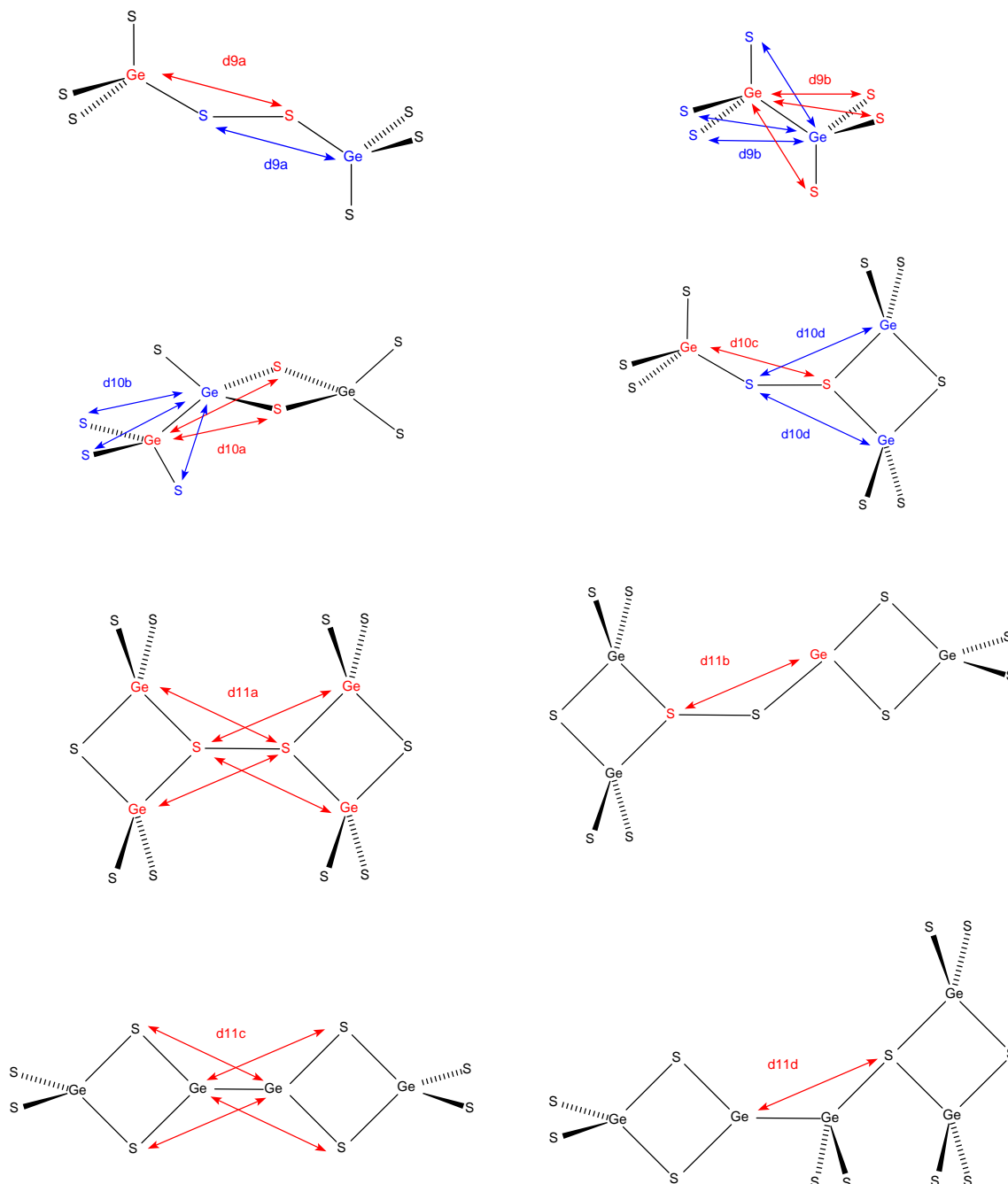


Figure D.6 Les 3 classes de distances seconds voisins Ge-S.

D.2 Résultats

D.2.1 Phases cristallines

D.2.1.1 α -GeS₂ - Phase haute température

- Distances premiers voisins :

Table D.1 *Liaisons Ge-S dans la phase α -GeS₂.*

17	19	110
2.22 ± 0.01	2.23 ± 0.01	2.22 ± 0.01

- Distances seconds voisins :

Table D.2 *Distances seconds voisins Ge-Ge dans la phase α -GeS₂.*

d1	d2	d4
3.41 ± 0.03	3.39 ± 0.03	2.91 ± 0.00

Table D.3 *Distances seconds voisins S-S dans la phase α -GeS₂.*

d5	d6	d8
3.62 ± 0.12	3.68 ± 0.07	3.35 ± 0.00

D.2.1.2 β -GeS₂ - Phase basse température

- Distances premiers voisins :

Table D.4 *Liaisons Ge-S dans la phase β -GeS₂.*

17
2.22 ± 0.07

- Distances seconds voisins :

Table D.5 *Distances seconds voisins Ge-Ge dans la phase β -GeS₂.*

d1
3.42 ± 0.04

Table D.6 *Distances seconds voisins S-S dans la phase β -GeS₂.*

d5
3.61 ± 0.11

D.2.1.3 GeS₂ Fdd2

- Distances premiers voisins :

Table D.7 *Liaisons Ge-S dans la phase Fdd2 du GeS₂.*

17
2.19 ± 0.05

- Distances seconds voisins :

Table D.8 *Distances seconds voisins Ge-Ge dans la phase Fdd2 du GeS₂.*

d1
3.41 ± 0.04

Table D.9 *Distances seconds voisins S-S dans la phase Fdd2 du GeS₂.*

d5
3.58 ± 0.13

D.2.1.4 γ -GeS₂ - Métastable Hte T^o

- Distances premiers voisins :

Table D.10 *Liaisons Ge-S dans la phase γ -GeS₂.*

117
2.21 ± 0.00

- Distances seconds voisins :

Table D.11 *Distance seconds voisins Ge-Ge dans la phase γ -GeS₂.*

d1
3.57 ± 0.00

Table D.12 *Distances seconds voisins S-S dans la phase γ -GeS₂.*

d5
3.59 ± 0.12

D.2.2 Phases vitreuses issues de la simulation

D.2.2.1 Distances premiers voisins

Table D.13 *Liaisons homopolaires Ge-Ge - Evolution avec la vitesse de trempe γ .*

$\gamma(\times 10^{14} \text{ K/s})$	11	12	13
3	2.40 ± 0.05	2.42 ± 0.05	2.55 ± 0.02
0.6	2.43 ± 0.06	2.42 ± 0.05	2.44 ± 0.05
0.3	2.45 ± 0.06	2.45 ± 0.05	2.52 ± 0.02
0.12	2.46 ± 0.05	2.44 ± 0.05	### \pm ###
0.09	2.46 ± 0.05	2.44 ± 0.05	2.59 ± 0.00
0.06	2.44 ± 0.03	2.44 ± 0.05	2.54 ± 0.00

Table D.14 *Liaisons homopolaires S-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ .*

$\gamma(\times 10^{14} \text{ K/s})$	14	15	16
3	2.25 ± 0.05	2.24 ± 0.04	### \pm ###
0.6	2.25 ± 0.05	2.27 ± 0.04	### \pm ###
0.3	2.26 ± 0.05	2.25 ± 0.04	### \pm ###
0.12	2.26 ± 0.05	### \pm ###	2.26 ± 0.04
0.09	2.26 ± 0.04	2.25 ± 0.06	### \pm ###
0.06	2.25 ± 0.04	### \pm ###	### \pm ###

Table D.15 *Liaisons Ge-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ .*

$\gamma(\times 10^{14} \text{ K/s})$	17	18	19	110
3	2.24 ± 0.08	2.31 ± 0.08	2.22 ± 0.07	2.26 ± 0.07
0.6	2.24 ± 0.07	2.30 ± 0.08	2.22 ± 0.07	2.26 ± 0.07
0.3	2.24 ± 0.07	2.31 ± 0.07	2.22 ± 0.06	2.26 ± 0.06
0.12	2.23 ± 0.07	2.31 ± 0.06	2.22 ± 0.06	2.26 ± 0.07
0.09	2.23 ± 0.06	2.30 ± 0.06	2.22 ± 0.06	2.26 ± 0.06
0.06	2.23 ± 0.06	2.30 ± 0.06	2.22 ± 0.06	2.25 ± 0.06

D.2.2.2 Distances seconds voisins**Table D.16** *Distance seconds voisins Ge-Ge - Evolution avec la vitesse de trempe γ .*

$\gamma(\times 10^{14} \text{ K/s})$	d1	d2	d3	d4
3	3.63 ± 0.25	3.65 ± 0.27	3.64 ± 0.26	2.95 ± 0.11
0.6	3.59 ± 0.23	3.63 ± 0.23	3.64 ± 0.24	2.95 ± 0.10
0.3	3.59 ± 0.21	3.61 ± 0.23	3.57 ± 0.22	2.94 ± 0.10
0.12	3.58 ± 0.20	3.62 ± 0.22	3.61 ± 0.22	2.94 ± 0.10
0.09	3.58 ± 0.19	3.61 ± 0.22	3.57 ± 0.19	2.93 ± 0.09
0.06	3.59 ± 0.19	3.60 ± 0.21	3.63 ± 0.20	2.92 ± 0.09

Table D.17 *Distance seconds voisins S-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ .*

$\gamma(\times 10^{14} \text{ K/s})$	d5	d6	d7	d8
3	3.64 ± 0.18	3.69 ± 0.19	3.76 ± 0.18	3.37 ± 0.09
0.6	3.64 ± 0.17	3.69 ± 0.18	3.75 ± 0.18	3.37 ± 0.08
0.3	3.64 ± 0.17	3.70 ± 0.17	3.77 ± 0.18	3.36 ± 0.08
0.12	3.63 ± 0.17	3.71 ± 0.17	3.77 ± 0.16	3.37 ± 0.08
0.09	3.63 ± 0.17	3.70 ± 0.17	3.78 ± 0.15	3.37 ± 0.08
0.06	3.63 ± 0.17	3.70 ± 0.17	3.77 ± 0.14	3.36 ± 0.08

Table D.18 *Distance seconds voisins Ge-S - Evolution avec la vitesse de trempe γ .*

$\gamma(\times 10^{14} \text{ K/s})$	d9	d10	d11
3	3.52 ± 0.26	3.88 ± 0.18	3.11 ± 0.49
0.6	3.50 ± 0.23	3.81 ± 0.23	3.85 ± 0.28
0.3	3.56 ± 0.20	3.96 ± 0.15	3.30 ± 0.24
0.12	3.56 ± 0.22	4.00 ± 0.18	3.60 ± 0.09
0.09	3.78 ± 0.28	3.82 ± 0.33	2.56 ± 0.61
0.06	3.71 ± 0.27	3.85 ± 0.21	3.10 ± 0.87

D.2.3 Comparaison

D.2.3.1 Distances premiers voisins

– Correspondance :

Table D.19 *Correspondance des liaisons entre atomes premiers voisins **Ge-S** dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2 .*

		Phases cristallines					
		α -GeS ₂			β -GeS ₂	Fdd2 GeS ₂	γ -GeS ₂
		17	19	110	17	17	17
g- GeS ₂	17	⊗			⊗	⊗	⊗
	18						
	19		⊗				
	110			⊗			
Tot		3			1	1	1

– Rapport entre distance dans le verre et distance dans le cristal :

Table D.20 *Rapport des liaisons entre atomes premiers voisins **Ge-S** dans les phases vitreuses et cristallines du GeS_2 : $\frac{d_{\text{Ge-S}}(\text{gGeS}_2)}{d_{\text{Ge-S}}(\text{cGeS}_2)}$.*

Phases cristallines							
		α -GeS ₂		β -GeS ₂	Fdd2 GeS ₂	γ -GeS ₂	
		17	19	110	17	17	
g- GeS ₂	17	1.00			1.00	1.02	1.01
	18						
	19	1.00					
	110			1.02			

D.2.3.2 Distances seconds voisins

1. Second voisins Ge-Ge

– Correspondance :

Table D.21 *Correspondance des distances entre atomes seconds voisins **Ge-Ge** dans les phases vitreuses et cristallines du GeS₂.*

		Phases cristallines					
		α -GeS ₂			β -GeS ₂	Fdd2 GeS ₂	γ -GeS ₂
		d1	d2	d4	d1	d1	d1
g-GeS ₂	d1	⊗			⊗	⊗	⊗
	d2		⊗				
	d3						
	d4			⊗			
Tot		3			1	1	1

– Rapport entre distance dans le verre et distance dans le cristal :

Table D.22 *Rapport des distances entre atomes seconds voisins **Ge-Ge** dans les phases vitreuses et cristallines du GeS₂ : $\frac{d_{Ge-Ge}(gGeS_2)}{d_{Ge-Ge}(cGeS_2)}$.*

		Phases cristallines					
		α -GeS ₂			β -GeS ₂	Fdd2 GeS ₂	γ -GeS ₂
		d1	d2	d4	d1	d1	d1
g-GeS ₂	d1	1.05			1.05	1.05	1.05
	d2		1.06				
	d3						
	d4			1.00			

2. Second voisins S-S

– Correspondance :

Table D.23 *Correspondance des distances entre atomes seconds voisins S-S dans les phases vitreuses et cristallines du GeS₂.*

		Phases cristallines					
		α -GeS ₂			β -GeS ₂	Fdd2 GeS ₂	γ -GeS ₂
		d5	d6	d8	d5	d5	d5
g- GeS ₂	d5	⊗			⊗	⊗	⊗
	d6		⊗				
	d7						
	d8			⊗			
Tot		3			1	1	1

– Rapport entre distance dans le verre et distance dans le cristal :

Table D.24 *Rapport des distances entre atomes seconds voisins S-S dans les phases vitreuses et cristallines du GeS₂ : $\frac{d_{S-S}(gGeS_2)}{d_{S-S}(cGeS_2)}$.*

		Phases cristallines					
		α -GeS ₂			β -GeS ₂	Fdd2 GeS ₂	γ -GeS ₂
		d5	d6	d8	d5	d5	d5
g- GeS ₂	d5	1.01			1.01	1.02	1.01
	d6		1.01				
	d7						
	d8			1.00			

LES PHASES CRISTALLINES GeS_2

DESCRIPTION ET CARACTÉRISTIQUES

E.1 $\alpha\text{-GeS}_2$ - $\text{P2}_1/c$

Phase haute température [6].

Groupe d'espace : $\text{P2}_1/c$

Densité : $\rho = 2.94 \text{ g/cm}^3$

Paramètres de maille (distances en Å et angles en degrés)

a	b	c	α	β	γ
6.720	16.101	11.436	90	90.88	90

Positions atomiques :

Id	p. cist.	occ.	x	y	z
Ge	4e	1	0.3430	0.1531	0.2213
Ge	4e	1	0.1714	0.1514	0.7798
Ge	4e	1	0.8396	0.0026	0.7075
Ge	4e	1	0.6734	0.3073	0.2777
S	4e	1	0.6687	0.1773	0.2141
S	4e	1	0.2790	0.0370	0.1226
S	4e	1	0.2292	0.1126	0.3933
S	4e	1	0.1726	0.2564	0.1369
S	4e	1	0.4272	0.3319	0.400
S	4e	1	0.9211	0.3316	0.402
S	4e	1	0.6767	0.3909	0.1236
S	4e	1	0.1661	0.4745	0.2011

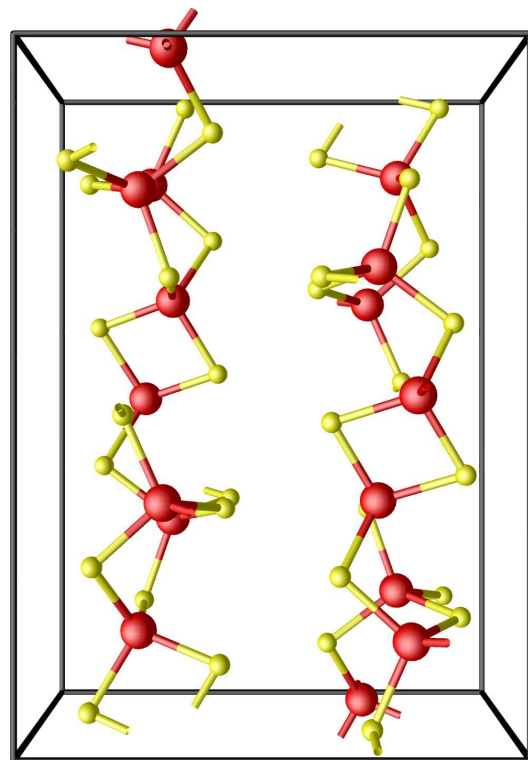


Figure E.1 Structure cristalline $\alpha\text{-GeS}_2$.

E.2 β -GeS₂ - P_c

Phase basse température [7].

Groupe d'espace : P_c

Densité : $\rho = 2.99 \text{ g/cm}^3$

Paramètres de maille (distances en Å et angles en degrés)

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
6.875	22.55	6.809	90	120.45	90

Positions atomiques :

Id	p. cist.	occ.	x	y	z
Ge	2a	1	0.0000	0.9800	0.5000
Ge	2a	1	0.2513	0.7375	0.5020
Ge	2a	1	0.4957	0.5131	0.9983
Ge	2a	1	0.7436	0.7624	0.0001
Ge	2a	1	0.1359	0.8749	0.2484
Ge	2a	1	0.6392	0.6248	0.7509
S	2a	1	0.287	0.9504	0.154
S	2a	1	0.153	0.8976	0.569
S	2a	1	0.377	0.7990	0.347
S	2a	1	0.883	0.6979	0.843
S	2a	1	0.781	0.5519	0.636
S	2a	1	0.764	0.9995	0.127
S	2a	1	0.832	0.8517	0.921
S	2a	1	0.380	0.7536	0.865
S	2a	1	0.873	0.7460	0.365
S	2a	1	0.304	0.6441	0.433
S	2a	1	0.611	0.6056	0.054
S	2a	1	0.262	0.5075	0.124

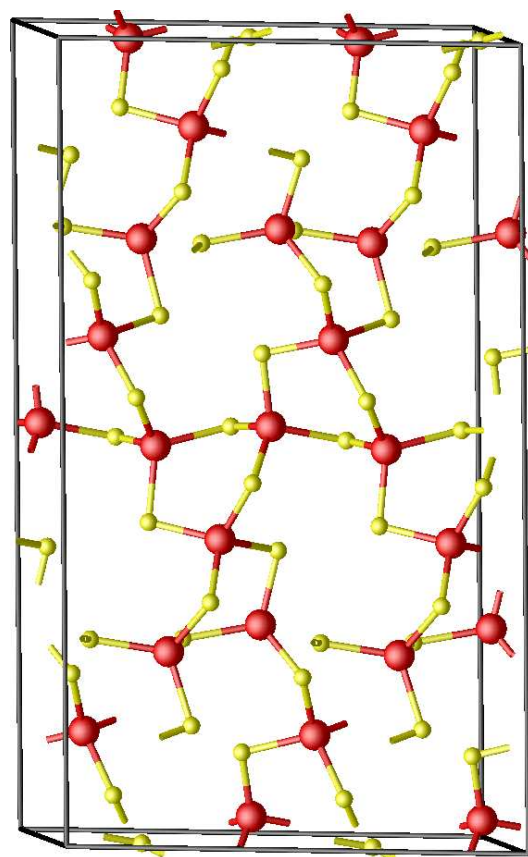


Figure E.2 Structure cristalline β -GeS₂.

E.3 γ -GeS₂ - $\bar{I}4_2d$

Phase haute température [8].

Groupe d'espace : $\bar{I}4_2d$

Densité : $\rho = 3.30 \text{ g/cm}^3$

Paramètres de maille (distances en Å et angles en degrés)

a	b	c	α	β	γ
5.480	5.480	9.143	90	90	90

Positions atomiques :

Id	p. cist.	occ.	x	y	z
Ge	4a	1	0.000	0.000	0.000
S	8d	1	0.2387	0.250	0.125

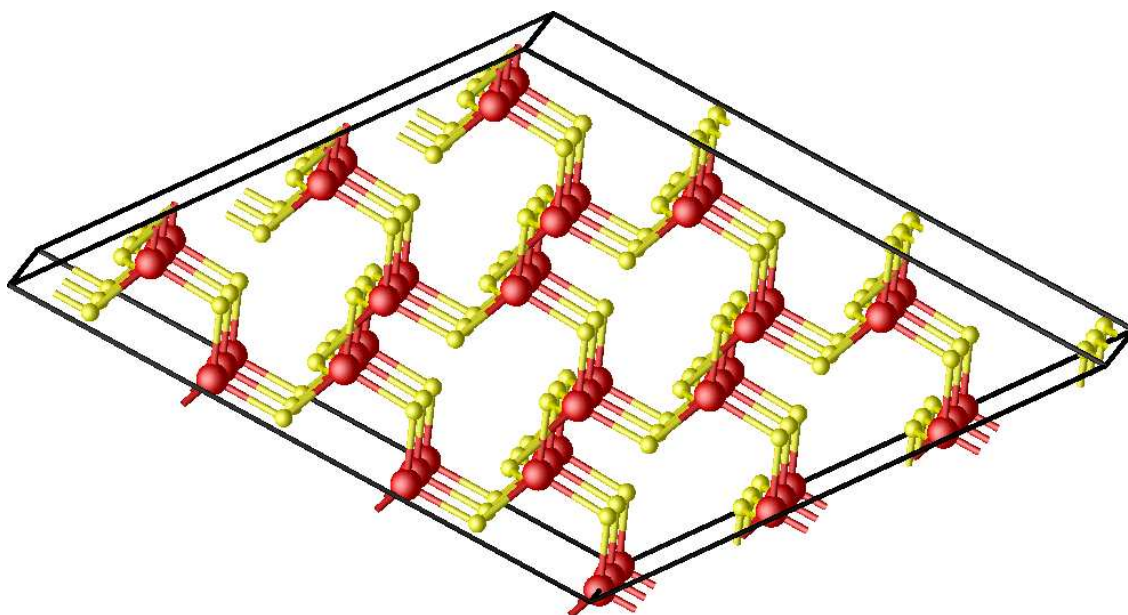


Figure E.3 Structure cristalline γ -GeS₂.

E.4 I-GeS₂ - Fdd2

Groupe d'espace : Fdd2 [9].

Densité : $\rho = 3.01 \text{ g/cm}^3$

Paramètres de maille (distances en Å et angles en degrés)

a	b	c	α	β	γ
11.66	22.34	6.86	90	90	90

Positions atomiques :

Id	p. cist.	occ.	x	y	z
Ge	8a	1	0.000	0.000	0.000
Ge	16b	1	0.125	0.139	0.000
S	16b	1	0.022	0.081	0.183
S	16b	1	0.153	0.986	0.817
S	16b	1	0.063	0.125	0.722

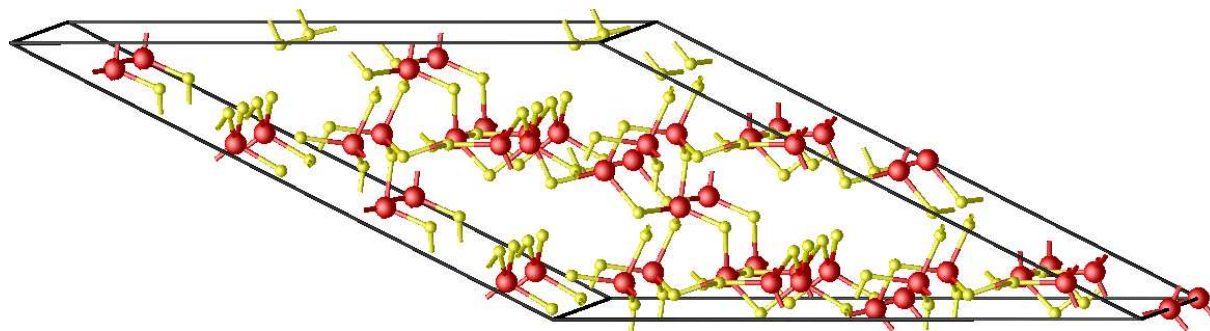


Figure E.4 Structure cristalline GeS₂ Fdd2.

INSTALLATION DU CODE SIESTA SUR UN SYSTÈME À ARCHITECTURE PARALLÈLE

F.1 Pré-requis

F.1.1 Codes sources

Les sources des codes suivants sont utilisés ci-après, par ordre d'installation :

- Compilateurs C/C++ et Fortran77/90 d'Intel : **icc** et **ifort**
<http://www.intel.com/cd/software/products/asmo-na/eng/340679.htm>
Versions testées : 8.xxx, 9.xxx 10.xxx
- Bibliothèques MPI pour le parallélisme :
 - mpich : <http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpich1/>
Version testée : mpich-1.2.7p1
 - mpich2 : <http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpich2/>
Versions testées : mpich2-1.0.4p1 et mpich2-1.0.6p1
 - OpenMPI : <http://www.open-mpi.org/>
Versions testées : openmpi-1.0.2 et openmpi-1.2.6
- Bibliothèques Mathématiques :
 - BLAS, LAPACK, (ATLAS)
<http://www.netlib.org/lapack/lapack.tgz>
 - BLACS, SCALAPACK

<http://www.netlib.org/scalapack/scalapack-1.7.3.tgz>

<http://www.netlib.org/blacs/mpiblacs.tgz>

F.1.2 Paramétrage de l'environnement

A chaque connexion l'utilisateur doit pouvoir s'assurer d'obtenir un environnement de travail adéquat permettant de retrouver les outils (bibliothèques et commandes) utilisés pour compiler les programmes qui vont ensuite être lancés en parallèle. Voici l'extrait d'un fichier de configuration du shell bash (\$HOME/.bashrc) adapté au travail sur le compte d'un simple utilisateur :

```
MPI=mpich
# ou MPI=mpich2 ou MPI=openmpi
export MPI
IFORTV=10.xxx
#IFORTV=9.xxx
export IFORTV
ICCV=10.xxx
#ICCV=9.xxx
export ICCV

# Man pages
MANPATH=$HOME/appz/intel/fc/$IFORTV/man :$HOME/appz/intel/cc/$ICCV/man
MANPATH=$MANPATH :$HOME/appz/intel/idb/$IFORTV/man
MANPATH=$MANPATH :$HOME/appz/$MPI/man
MANPATH=$MANPATH :/opt/pbs/man :/usr/share/man :/usr/X11R6/man
MANPATH=$MANPATH :/usr/kerberos/man :/usr/man :/usr/local/man
export MANPATH

# Applications
PATH=$HOME/scripts/bin :$HOME/appz/bin
PATH=$PATH :$HOME/appz/$MPI/bin :/usr/pbs/bin
PATH=$PATH :$HOME/appz/intel/fc/$IFORTV/bin
PATH=$PATH :$HOME/appz/intel/cc/$ICCV/bin
PATH=$PATH :$HOME/appz/intel/idb/$IFORTV/bin
PATH=$PATH :/usr/local/bin :/bin :/usr/bin
PATH=$PATH :/usr/X11R6/bin :/usr/pbs/bin :/usr/kerberos/bin
export PATH

# Library
LD_LIBRARY_PATH=$HOME/appz/intel/fc/$IFORTV/lib
LD_LIBRARY_PATH=$LD_LIBRARY_PATH :$HOME/appz/intel/cc/$ICCV/lib
LD_LIBRARY_PATH=$LD_LIBRARY_PATH :$HOME/appz/lib :
LD_LIBRARY_PATH=$LD_LIBRARY_PATH :$HOME/appz/$MPI/lib
LD_LIBRARY_PATH=$LD_LIBRARY_PATH :/usr/lib :/lib :/usr/local/lib
LD_LIBRARY_PATH=$LD_LIBRARY_PATH :/usr/pbs-2.3.16/lib
export LD_LIBRARY_PATH
```

Remarque : pour travailler en tant que simple utilisateur il faut veiller à ne pas laisser dans le fichier de configuration du shell les « chemins » des commandes et des librairies « par défaut » du système, apparaître en premier dans la construction des variables `PATH` et `LD_LIBRARY_PATH`.

F.2 Installation

F.2.1 Les compilateurs

Toutes les librairies et les codes seront construits en utilisant ces compilateurs, il faut donc les installer avant toute autre chose. Les compilateurs fortran et C/C++ vont tous deux être utilisés il faut donc bien veiller à les installer l'un comme l'autre. Pour des raisons de compatibilité pour la construction et l'utilisation des librairies mathématiques et MPI il est plus que préférable d'utiliser des compilateurs fortran et C/C++ ayant la même « origine » : Intel (ifort et icc) ou GNU (gfortran, gcc). Il est possible de compiler l'intégralité des librairies et le code SIESTA avec les compilateurs GNU. Cependant plusieurs problèmes étant apparus à l'utilisation et à la compilation de la version MPI-GNU de SIESTA nous avons préféré utiliser les compilateurs Intel.

F.2.2 MPI

Pour passer à cette section il faut que les adresses des commandes et librairies des compilateurs soient correctement inscrites dans le `PATH`.

F.2.2.1 MPICH

Processus d'installation et options de compilation utilisées :

```
]% tar -zxf mpich.tar.gz
]% cd mpich-1.2.7p1
]% ./configure -prefix=$HOME/appz/mpich -f90=ifort -f77=ifort \
-fflags="-O3 -arch pn4" -cc=icc -cflags="-O3 -march=pentium4" -c++=icc
]% make
]% make install
```

L'option « `-c++=icc` » est très importante, en effet malgré l'option « `-cc=icc` » qui force l'utilisation du compilateur icc pour compiler la librairie en C et construire le compilateur C pour MPI `mpicc`, le compilateur C++ reste le compilateur `gcc/g++`, une partie de `mpich` est alors compilée avec `icc` et l'autre avec `g++`. Dans ce cas de figure il est tout de même possible de compiler les différentes librairies mathématiques (BLACS, SCALAPACK) ainsi que le code SIESTA.

Cependant cette version de SIESTA, des librairies MPI et des librairies mathématiques s'avère être une combinaison qui ne fonctionne pas ou très mal.

F.2.2.2 MPICH2

Processus d'installation et options de compilation utilisées :

```
]% tar -zxf mpich2-1.0.6pl.tar.gz
]% cd mpich2-1.0.6pl
]% ./configure -prefix=$HOME/appz/mpich2 FC=ifort F90=ifort F77=ifort \
CC=icc FFLAGS="-O3 -arch pn4" CFLAGS="-O3 -march=pentium4" CXX=icc
]% make
]% make install
```

F.2.2.3 OPENMPI

Processus d'installation et options de compilation utilisées :

```
]% tar -jxf openmpi-1.0.2.tar.bz2
]% cd openmpi-1.0.2
]% ./configure -prefix=$HOME/appz/openmpi FC=ifort F90=ifort F77=ifort \
CC=icc -enable-static
```

Les options d'optimisations ont été abandonnées après plusieurs problèmes durant la compilation. De plus l'option « `-enable-static` » est indispensable, elle permet la création des librairies statiques (fichiers *.a) qui peuvent directement être intégrées dans un programme lors de la compilation.

```
]% make
]% make install
```

Après cette phase d'installation il reste 2 manipulations à effectuer :

- Il faut tout d'abord aller dans le dossier où OpenMPI est installé pour effectuer les opérations suivantes :

```
]% cd $HOME/appz/openmpi
]% cd lib
]% ln -s $HOME/appz/intel/fc/10.xxx/lib/libimf.o .
]% ls -l

...
libimf.so -> /home/$LOGNAME/appz/intel/fc/10.xxx/lib/libimf.so
...
```

Cette modification est nécessaire, non pas pour compiler des codes avec OpenMPI, mais pour lancer des applications sous environnement OpenMPI.

- Il faut également rajouter une variable d’environnement dans le fichier `.bashrc` :

```
# OpenMPI agent
OMPI_MCA_pls_rsh_agent=/usr/bin/rsh
export OMPI_MCA_pls_rsh_agent
```

En effet par défaut l’agent de communication de OpenMPI est le ssh, or le ssh requiert l’utilisation de mot de passe ou de clef de chiffrement ce qui complique considérablement le lancement de calculs parallèles.

F.3 Bibliothèques mathématiques

Sur le calculateur de notre laboratoire (IBM blade center 34 CPU Intel Xeon) il n’a pas été possible de compiler avec succès le code SIESTA en utilisant les bibliothèques précompilées par Intel mkl et cmkl, nous avons donc effectué un « build from scratch » de toutes les bibliothèques.

F.3.1 BLAS et LAPACK

Options de compilation utilisées :

```
]% tar -zxf lapack.tgz
]% cd LAPACK
```

à ce stade il faut éditer le fichier correspondant à votre configuration et placé dans le répertoire `INSTALL`. Ce fichier possède une appellation du type « `make.inc`. ‘Votre-système’ » (ex : ‘Votre-système’=LINUX). Il faut alors modifier les informations réservées aux compilateurs :

```
FORTRAN = ifort
OPTS = -O3 (+ autres options de votre choix, ex pour pentium4 : Intel v8xx and v9xx : -tpp7,
Intel v10xx : -arch pn4 ... attention cependant à ne pas utiliser d’options de vectorisation dans
la compilation de lapack ex : pentium4 pas de -xW)
DRVOPTS = $(OPTS)
NOOPT = -O0
LOADER = ifort
```

Sauvegarder le fichier sous le nom « `make.inc` »

```
]% make blaslib
]% make lapacklib
```

2 fichiers ont été créés : blas_LINUX.a et lapack_LINUX.a

Il faut maintenant rendre ces bibliothèques accessibles par l'intermédiaire de la variable d'environnement LD_LIBRARY_PATH

Dans notre exemple les fichiers vont être copiés dans le dossier : \$(HOME)/appz/lib

F.3.2 BLACS

Options de compilation utilisées :

```
]% tar -zxf mpiblasts.tgz
]% cd BLACS
```

Dans le dossier BMAKES il faut éditer le fichier Bmake.MPI-LINUX pour modifier les valeurs des variables relatives aux compilateurs et aux bibliothèques MPI :

BTOPdir = \$HOME/tmp/BLACS (Dans notre cas)

MPIdir = \$HOME/appz/\$MPI (Dans notre cas)

MPIdir = ch_p4

MPIplat = LINUX

MPILIBdir = \$(MPIdir)/lib/\$(MPIplat)/\$(MPIdir)

MPIINCdir = \$(MPIdir)/include

MPILIB = \$(MPIdir)/lib/libmpich.a

INTERFACE = -DAdd_

F77 = mpif77

F77NO_OPTFLAGS = -O0

F77FLAGS = -O3 (+ autres options de votre choix, ex pour pentium4 : Intel v8xx and v9xx : -tpp7, Intel v10xx : -arch pn4)

F77LOADER = \$(F77)

F77LOADFLAGS =

CC = mpicc

CCFLAGS = -O3 (+ autres options de votre choix, ex pour pentium4 : Intel v8xx and v9xx : -tpp7, Intel v10xx : -march=pentium4)

CCLOADER = \$(CC)

CCLOADFLAGS =

Sauvegarder les modifications dans le fichier Bmake.inc

```
]% make mpi
```

Dans le dossier « BLACS/LIB » 3 fichiers ont été créés : blacsCinit_MPI-LINUX-0.a, blacsF77init_MPI-LINUX-0.a et blacs_MPI-LINUX-0.a.

Il faut maintenant rendre ces bibliothèques accessibles par l'intermédiaire de la variable d'environnement `LD_LIBRARY_PATH`.

Dans notre exemple les fichiers vont être copiés dans le dossier : `$(HOME)/appz/lib`

F.3.3 SCALAPACK

Options de compilation utilisées :

```
]% tar -zxf scalapack.tgz
]% cd scalapack-1.7.3
```

Éditer le fichier « `INSTALL/SLmake.LINUX` » et modifier les valeurs des variables relatives aux compilateurs et aux bibliothèques MPI :

```
home = $(HOME)/tmp/scalapack-1.7.3 (Dans notre cas)
BLACSdir = $(HOME)/appz/lib
SMPLIB = $(HOME)/appz/$MPI/lib/libmpich.a
BLACSFINIT = $(BLACSdir)/blacsF77init_MPI-LINUX-0.a
BLASCSCINIT = $(BLACSdir)/blacsCinit_MPI-LINUX-0.a
BLACSLIB = $(BLACSdir)/blacs_MPI-LINUX-0.a

F77 = mpif77
CC = mpicc
NOOPT = -O0
F77FLAGS = -O3 (+ autres options de votre choix, ex pour pentium4 : Intel v8xx and v9xx :
-tpp7, Intel v10xx : -arch pn4 ... attention cependant à ne pas utiliser d'options de vectorisation
dans la compilation de scalapack ex : pentium4 pas de -xW)
CCFLAGS = -O3 (+ autres options de votre choix, ex pour pentium4 : Intel v8xx and v9xx :
-tpp7, Intel v10xx : -march=pentium4 ... attention cependant à ne pas utiliser d'options de
vectorisation dans la compilation de scalapack ex : pentium4 pas de -xW)
SRCFLAG =
F77LOADER = $(F77)
CCLOADER = $(CC)
F77LOADFLAGS =
CCLOADFLAGS =
```

```
CDEFS = -DAdd_ -DNO_IEEE $(USEMPI)
```

```
BLASLIB = $(HOME)/appz/lib/blas_LINUX.a
```

Sauvegarder les modifications dans le fichier `SLmake.inc`.

```
]% make
```

Le fichier `libscalapack.a` est alors créé, il faut comme précédemment, rendre cette bibliothèque accessible par l'intermédiaire de la variable `LD_LIBRARY_PATH`.

Dans notre exemple les fichiers vont être copiés dans le dossier : `$(HOME)/appz/lib`

F.4 SIESTA

Enfin voici une copie du fichier `arch.make` utilisé pour générer le code SIESTA :

```
#
# This file is part of the SIESTA package.
#
# Copyright (c) Fundacion General Universidad Autonoma de Madrid :
# E.Artacho, J.Gale, A.Garcia, J.Junquera, P.Ordejon, D.Sanchez-Portal
# and J.M.Soler, 1996-2006.
#
# Use of this software constitutes agreement with the full conditions
# given in the SIESTA license, as signed by all legitimate users.
#
.SUFFIXES :
.SUFFIXES : .f .F .o .a .f90 .F90

SIESTA_ARCH=i686-pc-linux-gnu-Intel

FPP=
FPP_OUTPUT=
FC=mpif90
RANLIB=ranlib

SYS=nag

SP_KIND=4
DP_KIND=8
KINDS=$(SP_KIND) $(DP_KIND)

FFLAGS= -w -O3 (+ autres options de votre choix, ex pour pentium4 : Intel v8xx and v9xx :
-tpp7, Intel v10xx : -arch pn4 ... attention cependant à ne pas utiliser d'options de vectorisation
dans la compilation de SIESTA ex : pentium4 pas de -xW)
FPPFLAGS= -DMPI -DFC_HAVE_FLUSH -DFC_HAVE_ABORT
LDFLAGS= -Vaxlib -static

ARFLAGS_EXTRA=

FCFLAGS_fixed_f=
FCFLAGS_free_f90=
FPPFLAGS_fixed_F=
FPPFLAGS_free_F90=
FFLAGS_DEBUG= -g

HOME_LIB=$(HOME)/appz/lib
BLAS_LIBS=$(HOME_LIB)/blas_LINUX.a
LAPACK_LIBS=$(HOME_LIB)/lapack_LINUX.a
BLACS_LIBS=$(HOME_LIB)/blacsCinit_MPI-LINUX-0.a \
$(HOME_LIB)/blacsF77init_MPI-LINUX-0.a \
$(HOME_LIB)/blacs_MPI-LINUX-0.a \
```

```
SCALAPACK_LIBS=$(HOME_LIB)/libscalapack.a
```

```
NETCDF_LIBS=
```

```
LIBS= $(GUIDE) $(SCALAPACK_LIBS) \
$(BLACS_LIBS) \
$(LAPACK_LIBS) \
$(BLAS_LIBS) \
$(NETCDF_LIBS)
```

```
#SIESTA needs an F90 interface to MPI
#This will give you SIESTA's own implementation
#If your compiler vendor offers an alternative, you may change
#to it here.
MPI_HOME=$(HOME)/appz/$(MPI)
MPI_INTERFACE=libmpi_f90.a
MPI_INCLUDE=$(MPI_HOME)/include
MPI_LIB=$(MPI_HOME)/lib
DEFS_MPI=-DMPI
```

```
#Dependency rules are created by autoconf according to whether
#discrete preprocessing is necessary or not.
.F.o :
$(FC) -c $(FFLAGS) $(INCFLAGS) $(FPPFLAGS) $(FPPFLAGS_fixed_F) $<
.F90.o :
$(FC) -c $(FFLAGS) $(INCFLAGS) $(FPPFLAGS) $(FPPFLAGS_free_F90) $<
.f.o :
$(FC) -c $(FFLAGS) $(INCFLAGS) $(FCFLAGS_fixed_f) $<
.f90.o :
$(FC) -c $(FFLAGS) $(INCFLAGS) $(FCFLAGS_free_f90) $<
```


CONSTRUCTION DE PSEUDO-POTENTIELS POUR LE CODE SIESTA

Résumé

Cette annexe présente la méthode standard de génération de pseudo-potentiels pour le code SIESTA, ainsi que le meilleur jeu de pseudo-potentiels obtenu pour décrire les matrices désordonnées de chalcogénures durant ce travail de thèse.

G.1 le fichier d'entrée

La génération de pseudo-potentiels utilisables dans des calculs effectués avec le code SIESTA se fait à l'aide du code ATOM (livré avec le code SIESTA).

Le fichier d'entrée type du code ATOM, c'est à dire le fichier type de génération de pseudo-potential se présente ainsi :

```

#
# Pseudopotential generation for Atom
#
pe      Atom
      tm2      # PS flavor, logder R
n=At c=Excr      # Symbol, XC flavor, { |r|s}
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
      nc  nv      # norbs_core, norbs_valence
      n   l      w.00      0.00      # nlw
      n   l      x.00      0.00      # nlx
      n   l      y.00      0.00      # nly
      n   l      z.00      0.00      # nlz
      s.ss      p.pp      d.dd      f.fff      0.00      0.00
#
# Last line (above):
#   rc(s)      rc(p)      rc(d)      rc(f)      rcore_flag      rcore
#
#23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890

```

Méthode de calcul de l'échange-corrélation pour la DFT :

- *ca* pour "Ceperley-Alder LDA"
- *pb* "Perdew-Burke-Ernzerhof GGA".

Prise en compte ou non des correction relativistes/de spin.

nc = nombre d'orbitales de coeur.

nv = nombre d'orbitales de valence.

Remplissage électronique des orbitales de valence.

Rayons de coupure des orbitales atomiques.

G.2 Création d'un pseudo-potentiel

Les principaux paramètres à prendre en compte lors de la création d'un pseudo-potentiel sont les rayons de coupure des différentes orbitales atomiques. Ces rayons de coupure ($rc(s)$, $rc(p)$, $rc(d)$...) permettent de définir la frontière entre la « douceur » et la transférabilité du pseudo-potentiel. Plus rc est grand et plus le pseudo-potentiel est « doux », inversement plus rc est petit et plus le pseudo-potentiel est « dur ».

La première étape de test lors de la génération d'un pseudo-potentiel, est de calculer les énergies des différentes orbitales de valence de l'atome étudié décrites grâce à l'approximation du pseudo-potentiel et de comparer ces énergies à celles de ces mêmes orbitales, obtenues en traitant l'intégralité des électrons, de valence comme de coeur, c'est à dire sans l'approximation du pseudo-potentiel (méthode « all-electron »). Ceci est possible grâce aux différents outils fournis avec le code ATOM (en particulier le script `pg.sh` « pseudopotential generation » qui génère le pseudo-potentiel et l'intégralité des informations nécessaires à l'analyse de ces caractéristiques).

Exemples de résultats pour l'atome de Ge :

– Energie des orbitales atomiques dans l'approximation du pseudo-potentiel :

Ge output data for orbitals

nl	s	occ	eigenvalue	kinetic energy	pot energy
1s	0.0	2.0000	-0.87651414	0.55384660	-3.66546930
2p	0.0	2.0000	-0.29799273	0.72293382	-3.07681411
3d	0.0	0.0000	0.00000000	0.00140976	-0.07860464
4f	0.0	0.0000	0.00000000	0.00244229	-0.07599274

– Energie des orbitales atomiques sans approximation (méthode « all-electron »).

Ge output data for orbitals

nl	s	occ	eigenvalue	kinetic energy	pot energy
4s	0.0	2.0000	-0.85325543	4.83455954	-39.24010116
4p	0.0	2.0000	-0.30021699	2.69376163	-29.14514643
4d	0.0	0.0000	0.00000000	0.00140977	-0.62883692
4f	0.0	0.0000	0.00000000	0.00244229	-0.60794190

La deuxième étape est de passer au test de transférabilité qui consiste à étudier les variations de l'énergie de ces orbitales en fonction de leur remplissage. Ainsi en utilisant le remplissage standard comme configuration de référence on calcule les écarts énergétiques entre les différentes configurations électroniques possibles pour l'atome considéré :

Exemple de configurations testées pour l'atome de Ge :

Etat de référence	4s2 4p2
Etats testés	4s2 4p1 4d1
	4s1 4p3
	4s1 4p2 4d1
	4s1 4p1 4d2
	...

Pour que le pseudo-potentiel soit transférable il faut que l'écart énergétique séparant les orbitales de valence de l'atome dans son état standard des orbitales de valence de l'atome dans un des états excités prenne la même valeur dans l'approximation du pseudo-potentiel et dans le calcul « all-electron ». Si ΔE_{12} représente l'écart énergétique séparant une orbitale de valence de l'atome dans son état standard (1) d'une orbitale de valence de l'atome dans un des états excités (2), alors le pseudo-potentiel est transférable si $\Delta E_{12}(\text{pseudo-potentiel}) = \Delta E_{12}(\text{« all-electron »})$. Cette propriété doit être vérifiée pour chaque orbitale atomique de valence de l'élément étudié. Dans un tel cas de figure on pourra en effet considérer que le pseudo-potentiel est à même de reproduire les niveaux énergétiques et donc la fonction d'onde « all-electron » dans n'importe quel environnement.

Durant ce travail de thèse les propriétés de transférabilité des pseudo-potentiels générés ont pu être vérifiées à de nombreuses reprises. Cependant cette caractéristique énergétique ne s'est pas montrée suffisante à la détermination d'un couple de pseudo-potentiels, Ge et S, permettant de décrire la matrice vitreuse GeS_2 . D'autres tests sur les propriétés structurales de systèmes Ge, S et GeS_2 ont ainsi été réalisés pour parfaire la génération de ces pseudo-potentiels. Ce travail est présenté dans le chapitre [Chap. 6.2.1] de ce manuscrit.

Le jeu de pseudo-potentiels Ag/Ge/S ayant permis d'obtenir les résultats les plus probants quant à la description de la structure du liquide GeS_2 et des verres GeS_2 dopés de formule $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ est présenté dans les pages suivantes.

G.3 Le meilleur couple de pseudo-potentiels pour GeS₂

G.3.1 Ge

```
#
# Pseudopotential generation for Germanium
# pg: simple generation
#
pe      Germanium
      tm2      # PS flavor, logder R
n=Ge c=pbr      # Symbol, XC flavor,{ |r|s}
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
      6      4      # norbs_core, norbs_valence
      4      0      2.00      0.00      # 4s2
      4      1      2.00      0.00      # 4p2
      4      2      0.00      0.00      # 4d0
      4      3      0.00      0.00      # 4f0
      1.80      2.10      2.20      2.40      0.00      0.00
#
# Last line (above):
# rc(s)      rc(p)      rc(d)      rc(f)      rcore_flag      rcore
#
#23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
```


G.3.2 S

```

#
# Pseudopotential generation for Sulfur
# pg: simple generation
#
pe      Sulfur
      tm2          # PS flavor, logder R
n=S  c=pbr          # Symbol, XC flavor, { |r|s}
      0.0          0.0          0.0          0.0          0.0          0.0
      3      4          # norbs_core, norbs_valence
      3      0          2.00          0.00          # 3s2
      3      1          4.00          0.00          # 3p4
      3      2          0.00          0.00          # 3d0
      4      3          0.00          0.00          # 4f0
      1.60      1.70      2.60      3.60          0.00          0.00
#
# Last line (above):
#   rc(s)      rc(p)      rc(d)      rc(f)      rcore_flag  rcore
#
#23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890

```

G.3.3 Ag

```

#
# Pseudopotential generation for Silver
# pg: simple generation
#
pe      Silver
      tm2          # PS flavor, logder R
n=Ag  c=pbr          # Symbol, XC flavor, { |r|s}
      0.0          0.0          0.0          0.0          0.0          0.0
      8      4          # norbs_core, norbs_valence
      5      0          2.00          0.00          # 5s1
      5      1          0.00          0.00          # 5p0
      4      2          10.00          0.00          # 4d10
      4      3          0.00          0.00          # 4f0
      2.60      2.80      2.60      2.60          0.00          0.00
#
# Last line (above):
#   rc(s)      rc(p)      rc(d)      rc(f)      rcore_flag  rcore
#
#23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890

```

Bibliographie des annexes

- [1] Y. Kawamoto, M. Shojiya, Sakida S., and N. Kitamura. *J. Non-Cryst. Solids.*, **284**(1-3) :128–133 (2001). (Page **XXVIII**.)
- [2] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M. A. Hazle, and R. K. Grasselli. *Phys. Rev. B*, **33**(8) :5421–5434 (1986). (Pages **98, 118, 119, 120, 122, XXVIII** et **XXIX**.)
- [3] F. A. Shunk. *Constitution of Binary Alloys - Second supplement*. McGraw-Hill New-York (1969). (Page **XXVIII**.)
- [4] I. Petri and P. S. Salmon. *J. Non-Cryst. Solids.*, **293-295** :169–174 (2001). (Pages **19, 21, 118, 119, 120** et **XXIX**.)
- [5] F. Xingwei, W. J. Bresser, and P. Boolchand. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(23) :4422–4425 (1997). (Pages **118, 119** et **XXIX**.)
- [6] G. Dittmar and H. Schäfer. *Acta Cryst. B*, **B31**(8) :2060–2064 (1975). (Pages **19** et **XLVII**.)
- [7] G. Dittmar and H. Schäfer. *Acta Cryst. B*, **B32**(4) :1188–1192 (1976). (Pages **19** et **XLVIII**.)
- [8] C. T. Prewitt and H. S. Young. *Science*, **149**(3683) :535–537 (1965). (Pages **19, 21** et **XLIX**.)
- [9] W. H. Zachariasen. *J. Chem. Phys.*, **4**(9) :618–619 (1936). (Pages **19, 21** et **L**.)

Ce document a été préparé sous environnement Linux et à l'aide de logiciels libres :

L'éditeur de texte	« gVim »
Le logiciel de manipulation d'images	« The Gimp »
L'éditeur de graphiques	« Grace »
Le logiciel de visualisation de données	« OpenDX »
Le logiciel de visualisation	« VMD »
Et le logiciel de composition typographique	« L^AT_EX 2_ε ».

Titre Étude par dynamique moléculaire *ab-initio* des verres de chalcogénures GeS_2 et $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$

Résumé La dynamique moléculaire *ab-initio* est utilisée pour étudier les verres de chalcogénures GeS_2 et GeS_2 dopés de formule $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$. Une nouvelle méthode théorique d'analyse de la connectivité des matériaux amorphes est proposée en utilisant les recherches d'anneaux. L'effet de la vitesse de trempe sur les propriétés physiques des verres GeS_2 est analysé. L'analyse de l'ordre à moyenne et courte portée révèle l'existence d'une vitesse de trempe maximale au dessus de laquelle la structure du matériau est trop proche de celle du liquide. Ceci est confirmé par les résultats des recherches d'anneaux qui permettent également de mettre en avant des différences fondamentales entre les connectivités des phases liquides et vitreuses du GeS_2 . Enfin la présence de zones chargées est confirmée dans les matrices vitreuses de GeS_2 , même aux plus basses vitesses de trempe. Les conditions nécessaires à la diffusion des atomes de sodium dans les matrices vitreuses $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ sont étudiées. Lorsque la diffusion apparaît le déplacement des atomes de sodium semble devenir coopératif. Des essais de paramétrisation sont réalisés pour tenter de modéliser les verres de chalcogénures $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ et GeS_2 à l'aide du code SIESTA.

Mots-clés dynamique moléculaire *ab-initio*, théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, fonctionnelle de Harris, LDA, GGA, FIREBALL96, SIESTA, chalcogénures, verres de chalcogénures, liquide, verre, GeS_2 , $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$, diffraction des neutrons, facteur de structure neutronique, premier pic de diffraction, PPD, connectivité, recherches d'anneaux, trempe, vitesse de trempe, diffusion ionique

Title *Ab-initio* molecular dynamics study of GeS_2 and $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$ chalcogenide glasses

Abstract *Ab-initio* molecular dynamics simulations are used to study GeS_2 and $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$ chalcogenide glasses. A new theoretical method which uses ring statistics is proposed in order to analyse the connectivity of amorphous materials. The cooling rate effect on the physical properties of the GeS_2 glasses is analysed. The medium and short range order analysis reveals the existence of a maximum cooling rate above which the structure of the material is too similar to the one of the liquid. This is confirmed by the ring statistics analysis which also highlights major differences between the connectivity of the liquid and the glassy GeS_2 structures. Finally the existence of extended charged regions in the glassy GeS_2 matrix is confirmed even for the lowest cooling rates. The conditions needed to observe the diffusion of the sodium atoms in the glassy $(\text{Na}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ matrix are studied. When the diffusion process occurs the displacement of the sodium atoms seems to become cooperative. Parametrisation attempts are done in order to model $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ and GeS_2 chalcogenide glasses using the SIESTA code.

Keywords *ab-initio* molecular dynamics, density functional theory, DFT, Harris functional, LDA, GGA, FIREBALL96, SIESTA, chalcogenides, chalcogenide glasses, liquid, glasses, GeS_2 , $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$, neutron diffraction/scattering, neutron structure factor, first sharp diffraction peak, FSDP, connectivity, ring statistics, quench, cooling rate, ionic diffusion