# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

**En Chimie et Physico-chimie des Matériaux**

**École doctorale Sciences Chimiques Balard**

**Unité de recherche Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253**

# Détermination par calculs *ab initio* du transport de chaleur dans les milieux désordonnés


**Présentée par Mbaye NDOUR**
**Le 12 mai 2022**

**Sous la direction de Pr. Philippe JUND**
**et Pr. Laurent CHAPUT**


**Devant le jury composé de**

| | |
|---|---|
| M. Laurent CHAPUT, Professeur des Universités, Université de Lorraine | Co-directeur de thèse |
| Mme. Marie-Liesse DOUBLET, Directrice de Recherche CNRS, Université de Montpellier | Présidente |
| M. Philippe JUND, Professeur des Universités, Université de Montpellier | Directeur de thèse |
| M. Sébastien LEBEGUE, Directeur de Recherche CNRS, Université de Lorraine | Rapporteur |
| M. Sebastian VOLZ, Directeur de Recherche LIMMS, Université de Tokyo | Rapporteur |

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

# Remerciements

Je voudrais tout d'abord commencer par remercier mes directeurs de thèse, Monsieur Philippe Jund, Professeur à l'Université de Montpellier et Monsieur Laurent Chaput, Professeur à l'Université de Lorraine. Philippe et Laurent m'ont accordé leur confiance ce qui a représenté une grande responsabilité pour moi et ils ont fait beaucoup d'efforts pour le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail. J'en profite pour saluer la rigueur de Philippe qu'il a essayé de m'inculquer et j'espère que j'en ai acquis un peu. Je veux aussi saluer sa réactivité. J'en profite également pour dire merci à Laurent de m'avoir inculqué le goût de la programmation sans oublier sa grande aide sur les problèmes physiques et mathématiques lors des moments difficiles et le bon accueil à Nancy.

J'adresse ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres du jury en commençant par les deux rapporteurs, Monsieur Sébastien Lebègue et Monsieur Sebastian Volz ayant accepté d'évaluer ce manuscrit de thèse. Merci à Madame Marie-Liesse Doublet pour sa participation en tant que Présidente du jury , ce qui est un honneur pour moi.

Je tiens à remercier tout le personnel de l'équipe « Energie et Transfert » du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) où j'ai effectué mes deux premières années de thèse, et plus particulièrement Anas et ses directeurs de thèse Gilles et David mais aussi Zoubir et l'informaticien Ludovic.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'équipe « Chimie Physique Théorique & Modélisation » de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM) que j'ai croisés durant ce travail et en particulier mes collègues de bureau Alexandre, Martin et Arthur pour les échanges et discussions scientifiques sans oublier Monsieur Fabrice Boyrie, l'informaticien de cette équipe.

Mes remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai passé de bons moments tout au long de mon séjour à Nancy : Mourtada, Serigne, Modou, Alassane, Ndongo, Balla, Bara, Sohibou, Fallou, Abdou, Abdoulaye, Aly, Moussa, Dame, Badiane, Mamadou, Mame Awa, Rokhaya.

Je tiens à remercier également tous les membres de l'Association des Etudiants Mourides Sénégalais de Montpellier particulièrement Cheikh Bounama pour ses conseils et encouragements depuis mon Master et sa femme Fatou pour ses repas gratuits. Merci à Mademba Thiam et Mor Ndiaye pour leur soutien dans mes démarches administratives lors de mon premier séjour à Montpellier.

Mes remerciements vont aussi à mes proches pour leurs aides et encouragements tout au long de ce travail : Omar Ly, Ahmadou Niang, Thierno Dia, Ibrahima Diouf, Modou Makhfouz, Mbaye Guéye, Khadim Thiam, Banoumou Cissokho, Cheikh Sarr, Ibrahima Niang, Khadim Guéye, Madiop Lo, Elhadj Fall, Fallou Fall, Baye Ndiaga et Aliou Diop.

Je tiens à remercier vivement une personne que je ne peux pas oublier : mon tuteur Babacar Dione et toute sa famille qui ont beaucoup contribué à mes études.

J'adresse maintenant mes remerciements à ma famille, plus particulièrement à mes parents Barra et Dieynaba. Sans leur soutien inconditionnel il m'aurait été impossible de poursuivre des études aussi longues. Merci à mon frère Abou.

Un grand merci à ma femme Ndéye Amy Dione pour sa patience et sa résistance face à notre éloignement et à mon fils Aboubacar qui est venu au monde au huitième mois de cette thèse.

# Table des matières

**Remerciements** iii

**Table des matières** v

**Liste des figures** ix

**Liste des tableaux** 1

**Introduction** 3

**1 Généralités sur les matériaux désordonnés** 5
- 1.1 Notion de désordre . . . 5
- 1.2 Matériaux désordonnés . . . 5
  - 1.2.1 De l'état liquide à l'état solide amorphe . . . 6
  - 1.2.2 Les verres à base d'oxydes : conditions de vitrification . . . 8
- 1.3 Les différentes échelles d'ordre structural . . . 9
  - 1.3.1 L'ordre à courte portée (OCP) . . . 9
  - 1.3.2 L'ordre à moyenne portée (OMP) . . . 10
- 1.4 Premier pic de diffraction (PPD) . . . 12
- 1.5 Méthodes d'investigation de la structure des matériaux amorphes . . . 14
  - 1.5.1 Techniques expérimentales . . . 14
  - 1.5.2 Méthodes de simulations numériques . . . 15
- 1.6 Anomalie vibrationnelle : pic boson . . . 15
- 1.7 Anomalies thermiques à basses températures . . . 17
  - 1.7.1 Chaleur spécifique . . . 17
  - 1.7.2 Conductivité thermique . . . 18
- 1.8 La silice amorphe . . . 20
  - 1.8.1 Structure . . . 20
  - 1.8.2 Propriétés dynamiques . . . 21
  - 1.8.3 Propriétés thermiques . . . 22

**2 Les outils de la modélisation** 25
- 2.1 Méthodes *ab initio* . . . 25
  - 2.1.1 Equation de Schröndinger et approximation de Born-Oppenheimer . . . 25
  - 2.1.2 Approximation de Hartree-Fock . . . 26
  - 2.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 28
    - 2.1.3.1 Equations de Kohn et Sham . . . 28

2.1.3.2 Approximation de la densité locale . . . 30
2.1.3.3 Approximation du gradient généralisé . . . 31
2.1.4 DFT en pratique et code VASP . . . 31
2.1.4.1 Périodicité et ondes planes . . . 31
2.1.4.2 Méthodes des pseudopotentiels . . . 33
2.1.4.3 Méthode des ondes planes augmentées de projecteurs (PAW) . . . 34
2.1.4.4 Code VASP . . . 34
2.2 Dynamique Moléculaire . . . 35
2.2.1 Equations du mouvement et intégration numérique . . . 35
2.2.2 Algorithme de Verlet . . . 36
2.2.3 Algorithme Velocity Verlet . . . 37
2.2.4 Conditions aux limites périodiques . . . 38
2.2.5 Potentiels interatomiques . . . 39
2.2.6 Interactions de Coulomb et sommation d'Ewald à 3D . . . 40
2.2.7 Ensembles statistiques . . . 44
2.2.8 Notion de thermostats . . . 44
2.2.9 Dynamique moléculaire *ab initio* . . . 46
2.2.9.1 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer . . . 46
2.2.9.2 Dynamique moléculaire Car-Parrinello . . . 47

**3 Génération de la silice amorphe : analyse structurale et dynamique 49**
3.1 Introduction . . . 49
3.2 Génération de la silice amorphe . . . 49
3.3 Analyse structurale et dynamique . . . 50
3.3.1 Propriétés structurales . . . 51
3.3.1.1 Fonctions de corrélation de paires . . . 51
3.3.1.2 Distribution des angles de liaison . . . 53
3.3.1.3 Facteur de structure élastique . . . 57
3.3.2 Approximation harmonique et matrice dynamique . . . 59
3.3.3 Calcul des constantes de force et des spectres de phonons . . . 61
3.3.4 Propriétés Dynamiques . . . 63
3.3.4.1 Déplacement quadratique moyen . . . 63
3.3.4.2 Densité d'états vibrationnels . . . 66
3.3.4.3 Facteur de structure dynamique . . . 67
3.4 Conclusion . . . 70

**4 Conductivité thermique de la silice amorphe 71**
4.1 Introduction . . . 71
4.2 Définition de la conductivité thermique . . . 71
4.3 Modes de vibrations : phonons et vibrons . . . 72
4.4 Théorie et méthode de prédiction de la conductivité thermique . . . 73
4.4.1 Formalisme de Green-Kubo . . . 73
4.4.2 Théorie cinétique des gaz . . . 74
4.4.2.1 Equation de transport de Boltzmann . . . 75
4.4.2.2 Approximation du temps de relaxation . . . 75

4.4.2.3 Temps de relaxation des phonons . . . . . 76
4.4.3 Formalisme d'Allen-Feldman . . . . . 77
4.5 Amortissement des modes acoustiques . . . . . 78
4.6 Formulation de la conductivité thermique . . . . . 80
4.6.1 Théorie de la réponse linéaire . . . . . 80
4.6.2 Calculs numériques . . . . . 83
4.7 Les temps de vie de la silice amorphe . . . . . 86
4.7.1 Basses fréquences . . . . . 86
4.7.2 Hautes fréquences . . . . . 86
4.7.2.1 Décomposition en modes normaux . . . . . 86
4.7.2.2 Calcul de la fonction spectrale de l'énergie . . . . . 87
4.7.3 Comparaisons avec l'expérience . . . . . 89
4.7.4 Conductivité thermique . . . . . 89

**Conclusion** **93**

**Résumé** **95**

# Liste des figures


1.1 Variation schématique du volume molaire $V_M$ (ou de l'enthalpie H) d'un matériau au cours du refroidissement. . . . 6
1.2 Schéma de définition de l'ordre à courte portée pour la silice amorphe. . . . 10
1.3 Modèle de Lebedev . . . 11
1.4 Modèle de Zachariasen . . . 11
1.5 Modèle de Porai-Koshits . . . 12
1.6 Facteur de structure statique de la silice amorphe d'après [1] . . . 13
1.7 Pic boson mesuré par la diffusion inélastique des neutrons d'après [2] . . . 16
1.8 Chaleur spécifique par rapport au modèle de Debye pour la silice amorphe (ligne verte) et le quartz (ligne rouge) [3]. Les lignes discontinues représentent les niveaux de Debye calculés à partir des constantes des matériaux . . . 18
1.9 Conductivité thermique en fonction de la température pour différents types de verre d'après [3] . . . 19
1.10 Structure désordonnée de la silice [4] . . . 20
1.11 Densité d'états vibrationnels de la silice amorphe d'après[5] . . . 21
1.12 Mesure de la conductivité thermique pour la silice amorphe (en bleu) et le quartz (en noir) d'après [3] . . . 23

2.1 Cycle d'auto-cohérence pour la résolution numérique des équations de Kohn-Sham. 30
2.2 Représentation schématique du formalisme PAW . . . 34
2.3 Schéma de principe des conditions aux limites périodiques à deux dimensions . . . 38
2.4 Potentiel BKS pour les paires Si – O et O – O avec et sans correction . . . 41
2.5 Schéma de principe de la sommation d'Ewald . . . 42
2.6 Evolution de l'énergie potentielle moyenne V par particule en fonction du paramètre $\kappa$ pour différentes valeurs de $k_{max}$ . . . 43

3.1 Profil de la température en fonction du temps de simulation. . . . 50
3.2 Discrétisation de l'espace dans le calcul de la fonction de distribution radiale. . . . 51
3.3 Fonction de corrélation de paires pour les deux types d'échantillons. . . . 52
3.4 Distribution de l'angle O – Si – O pour les 10 échantillons BKS. . . . 54
3.5 Distribution de l'angle O – Si – O pour les 10 échantillons DFT. . . . 54
3.6 Distribution de l'angle Si – O – Si pour les 10 échantillons BKS. . . . 56
3.7 Distribution de l'angle Si – O – Si pour les 10 échantillons DFT. . . . 56

3.8 Facteur de structure élastique moyennée sur (a) 10 échantillons BKS et (b) 10 échantillons DFT, avec l'approximation isotrope (ligne rouge) et sans cette approximation (trait bleu). (c) comparaison des deux types d'échantillon avec l'expérience [6] . . . 58
3.9 Spectre de vibration des phonons : (a) échantillon BKS et (b) échantillon DFT . . . . 63
3.10 Déplacement quadratique moyen moyenné : (a) sur 10 échantillons BKS, (b) 10 échantillons DFT pour le silicium (trait rouge), pour l'oxygène (trait bleu) et pour tous les atomes (trait vert), et (c) comparaison avec l'expérience [7] . . . . . 65
3.11 Densité d'états vibrationnels totale moyennée sur 10 échantillons BKS (trait vert) et celle moyennée sur 10 échantillons DFT (trait bleu) comparées aux expériences de la réf.[5] (disque noir) et de la réf.[8] (disque rouge). . . . . 67
3.12 Densité d'états vibrationnels totale (trait bleu), pour les atomes de silicium (trait rouge) et pour les atomes d'oxygène (trait vert), moyennée (a) sur 10 échantillons BKS et (b) sur 10 échantillons DFT . . . . . 68
3.13 Facteur de structure dynamique moyenné sur 10 échantillons BKS (trait rouge) et celui moyenné sur 10 échantillons DFT (trait bleu) comparés à l'expérience [6] . . . 69

4.1 Densité d'états vibrationnels du silicium amorphe . . . . . 73
4.2 Comparaison de la conductivité thermique calculée à partir de l'équation de Boltzmann avec les résultats expérimentaux [9] . . . . . 77
4.3 Densité d'états . . . . . 84
4.4 Fonction spectrale des vitesses et des diffusivités . . . . . 85
4.5 Profil de la température au cours de la relaxation . . . . . 88
4.6 Largeurs spectrales obtenues par dynamique moléculaire . . . . . 89
4.7 Temps de vie de la silice amorphe. Les résultats expérimentaux sont tirés de la référence [10], et les résultats de dynamique moléculaire de la référence [11]. . . . . 90
4.8 Conductivité thermique. Les résultats expérimentaux sont tirés de la référence [3] . 90
4.9 Conductivité thermique calculée en considérant des temps de vie paramétrés à hautes fréquences : (a) $\tau_{high} = 10.00$ THz$^{-1}$, (b) $\tau_{high} = 0.30$ THz$^{-1}$ et (c) $\tau_{high} = 0.01$ THz$^{-1}$ comparée avec l'expérience [3] . . . . . 92

# Liste des tableaux

2.1 Valeurs des parmètres $A_{ij}$, $B_{ij}$ et $C_{ij}$ du potentiel BKS pour les différentes paires . . 40

3.1 Positions des premiers pics (en Å) des fonctions de distribution radiale partielles pour les paires Si – Si, Si – O et O – O obtenues à partir des échantillons BKS et des échantillons DFT en comparaison avec les données théoriques [12, 13, 14, 15] et expérimentales [16, 17] . . . . . 53

3.2 Valeurs moyennes de la distribution de l'angle O – Si – O pour les échantillons BKS et les échantillons DFT en comparaison avec les données théoriques [12, 13] et expérimentales [16, 18] . . . . . 55

3.3 Valeurs moyennes de la distribution de l'angle Si – O – Si pour les échantillons BKS et les échantillons DFT en comparaison avec les données théoriques [12, 19, 20] et expérimentales [16, 21, 22, 18] . . . . . 57

# Introduction générale

Parmi les problèmes fondamentaux traités en physique de la matière condensée, celui du transport de chaleur dans les matériaux occupe une place importante. Que se passe-t-il quand une différence d'énergie thermique existe au sein d'un matériau? Ce dernier aura tendance à redistribuer celle-ci de façon homogène pour obtenir un état d'équilibre thermodynamique en transférant de l'énergie thermique d'un zone d'énergie élevée à une zone d'énergie faible. La capacité à transférer de l'énergie thermique est une grandeur intrinsèque du matériau et se nomme conductivité thermique. Elle a un rôle déterminant dans de nombreux domaines d'applications tels que les dispositifs thermoélectriques, les revêtements d'isolation thermique et la gestion du transport de chaleur dans les dispositifs électroniques. Pour contrôler le transport de chaleur dans les dispositifs technologiques, une bonne connaissance des propriétés thermiques des matériaux intégrés dans ces dispositifs est primordiale. De ce fait la compréhension des propriétés et des mécanismes de transport thermique des matériaux constitue toujours un domaine de recherche très actif du fait de son double intérêt, fondamental et technologique. Aujourd'hui, grâce aux progrès constants des outils informatiques et au développement de modèles théoriques, les outils numériques permettent d'accéder à de nombreuses propriétés physico-chimiques de la matière parfois difficiles ou impossibles à obtenir par l'expérience, avec grande précision et à moindre coût, allant de la détermination de structure aux propriétés multifonctionnelles. Ces outils numériques sont devenus des outils prédictifs incontournables et ils sont beaucoup utilisés pour étudier les propriétés thermiques des matériaux. L'étude de ces propriétés fait l'objet de développement de nombreux modèles et approches permettant de prédire la conductivité thermique. Pour les matériaux cristallins les approches quantiques basées sur le modèle des phonons sont bien établies pour la prédiction de la conductivité thermique de réseau. Cependant, pour les matériaux désordonnés, il existe peu de modèles théoriques développés pour estimer leur conductivité thermique et le développement d'une théorie du transport de chaleur reste un défi. La difficulté de mettre au point une telle théorie est fortement liée au désordre structural. Ce dernier impose l'absence de symétrie de translation et par conséquent rend difficile la modélisation des propriétés thermiques. L'étude de ces dernières demande souvent la considération de cellules contenant plusieurs centaines/milliers de particules. De ce fait les approches généralement utilisées pour étudier les propriétés de transport de chaleur dans ces systèmes sont basées sur la dynamique moléculaire classique dont la précision n'est pas toujours contrôlée.

Les objectifs de cette thèse s'inscrivent par conséquent dans le cadre du développement de modèles et de méthodes de prédiction de la conductivité thermique pour les amorphes avec l'aide de calculs quantiques. L'étude des propriétés thermiques dans ces matériaux demande au préalable la génération de structures désordonnées et une étude systématique de ces modèles structuraux. Dans ce travail nous avons considéré la silice amorphe comme archétype de système désordonné.

Ce matériau est l'un des matériaux les plus étudiés pour comprendre la structure ainsi que les propriétés physiques des matériaux désordonnés et intervient dans plusieurs domaines : de la géophysique aux technologies des fibres optiques en passant par l'isolation thermique dans le bâtiment.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres et est organisé comme suit :
Nous présenterons dans un premier chapitre quelques généralités sur les matériaux désordonnés, en donnant tout d'abord des idées sur la notion de désordre et des exemples de matériaux désordonnés. Nous décrivons ensuite le processus de formation d'un matériau désordonné par trempe d'un liquide et par la suite nous proposons un rappel sur les premières tentatives de description de la structure des systèmes désordonnés et plus particulièrement les verres à base d'oxydes dont fait partie la silice. Nous abordons aussi les outils utilisés pour sonder la structure de ces systèmes désordonnés, sans fournir une liste exhaustive. Enfin nous rappelons les caractéristiques spécifiques des verres notamment l'anomalie vibrationnelle aux basses fréquences et les anomalies thermiques à basses températures avant de présenter quelques caractéristiques structurales, dynamiques et thermiques de la silice amorphe découlant des travaux précédents.

Le second chapitre est consacré à la description de quelques modèles théoriques et méthodes numériques développés pour étudier les propriétés physico-chimiques de la matière. Parmi celles-ci figure la théorie de la fonctionnelle de la densité sur laquelle repose le programme VASP utilisé dans ce travail et la dynamique moléculaire classique qui sera aussi utilisée dans cette étude. Nous présenterons en détail ces deux outils de modélisation tout en illustrant les méthodes adoptées au cours de nos travaux.

Dans un troisième chapitre nous présenterons la méthode numérique utilisée pour générer les modèles de structure de silice amorphe utilisés ultérieurement pour l'étude de la conductivité thermique. L'analyse des propriétés structurales et dynamiques de ces modèles de structure sera aussi présentée dans ce chapitre tout en décrivant les outils mathématiques et/ou les méthodes utilisés pour faire cette analyse.

Dans le quatrième chapitre nous rappellerons brièvement quelques théories et méthodes utilisées pour la prédiction de la conductivité thermique avant de présenter le modèle que nous avons développé dans ce travail pour déterminer la conductivité thermique de la silice amorphe. Les résultats obtenus dans une large gamme de température seront présentés et comparés aux données expérimentales et numériques de la littérature.

Nous terminerons par une conclusion qui résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail et proposerons des perspectives possibles ou souhaitables.

# Chapitre 1

# Généralités sur les matériaux désordonnés

## 1.1 Notion de désordre

L'état d'organisation de la matière peut être caractérisé par deux extrêmes : l'un où les particules constituant la matière ne présentent aucun ordre, le désordre parfait, par exemple un gaz et l'autre où celles-ci sont complètement ordonnées, l'ordre parfait, par exemple un cristal. Entre ces deux extrémités, coexistent l'ordre et le désordre dans un matériau. La notion de désordre est assez complexe à définir pour un système donné puisqu'il peut être de plusieurs natures.
Dans les cristaux réels, le désordre est vu comme des anomalies du cristal. Ces anomalies peuvent être chimique, comme un échange de position entre deux atomes , thermique, comme un déplacement léger des atomes autour de leurs positions cristallines idéales sous l'effet de la température, être orientationnel comme les orientations désordonnées des molécules dans un cristal moléculaire. Elles peuvent également être des défauts comme des impuretés, des lacunes, des dislocations, des interstitiels, des fautes d'empilement, etc.
A l'opposé des cristaux réels, dans les milieux désordonnés, le désordre est dominant. Il existe un ordre limité et cet ordre local peut même être considéré comme une anomalie du désordre parfait. Ainsi, la notion de désordre est relative. Elle peut se définir comme une déviation par rapport à l'image que l'on peut avoir d'un état de la matière.

## 1.2 Matériaux désordonnés

La matière peut principalement se présenter sous trois états : gazeux, liquide et solide. Un composé se trouvant dans l'état solide, contrairement aux états gazeux et liquide, ne présente pas d'expansion spatiale sans contraintes extérieures. Il peut être catégorisé en deux grandes classes selon l'organisation structurale adoptée par les atomes, ions ou molécules formant sa structure. Le composé est dit cristallin (ou ordonné) lorsqu'il présente un ordre à longue portée caractérisé par une invariance par translation. Si cet ordre à longue portée n'est pas présent dans la structure, le composé est non-cristallin (ou désordonné). Cependant, dans les composés désordonnés, un certain degré d'ordre à assez courte distance peut exister : les ordres à courte portée et à moyenne portée. Les solides désordonnés peuvent être vus comme des liquides figés et décomposés en deux familles : les amorphes et les verres.

1. - Les amorphes correspondent à des matériaux pour lesquels le désordre structural est en majeure partie associé à une technique de synthèse ou une action extérieure imposée par l'expérimentateur. Certains dépôts à partir de voie gazeuse, les gels, les cristaux irradiés, sont quelques exemples de composés amorphes
2. - Le nom de verre est généralement réservé aux matériaux désordonnés obtenus par refroidissement d'un liquide.

Dans ce manuscrit nous allons utiliser aussi le terme amorphe pour désigner les verres lorsqu'il s'agira de discuter les aspects structuraux. Le verre obtenu par trempe rapide, à partir d'un liquide, est sans doute le matériau désordonné le plus connu. Le passage de l'état liquide à l'état solide amorphe est généralement marqué par un phénomène de transition vitreuse.

### 1.2.1 De l'état liquide à l'état solide amorphe

Un système se trouvant au dessus de sa température de fusion est à l'état liquide. Le refroidissement du liquide, à partir de son état stable à haute température, peut conduire, selon la vitesse de refroidissement, à une structure cristalline ou à un solide amorphe. Au cours du refroidissement, certaines grandeurs thermodynamiques comme le volume molaire $V_M$ ou l'enthalpie H évoluent différemment suivant que l'état final, après le refroidissement, soit cristallin ou vitreux comme représenté sur la figure 1.1.

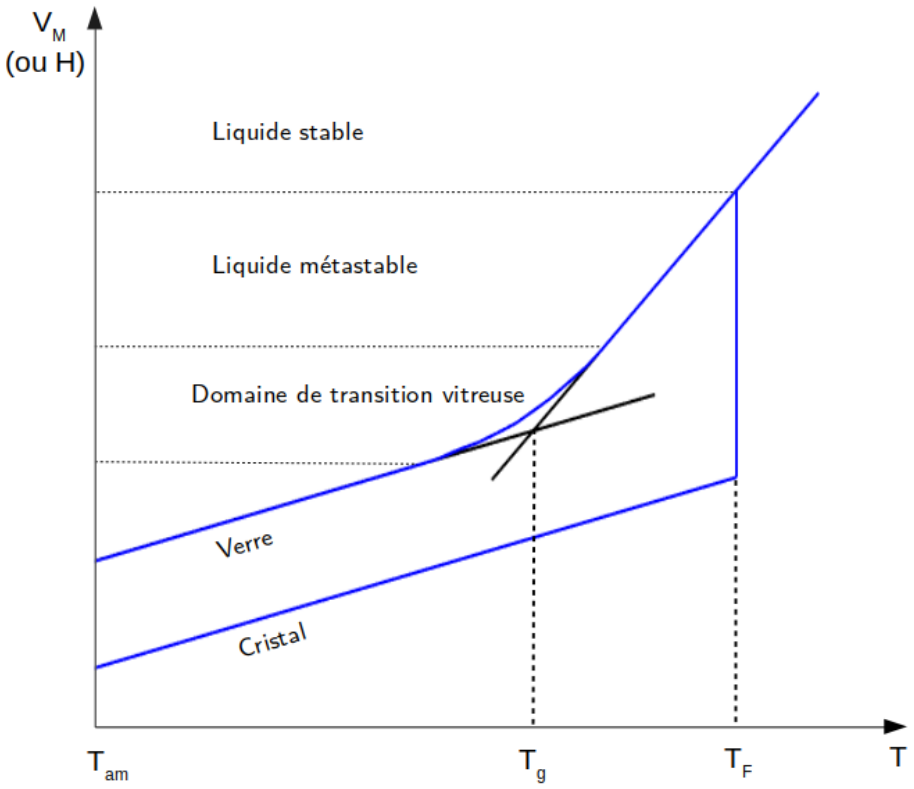


FIGURE 1.1 – Variation schématique du volume molaire $V_M$ (ou de l'enthalpie H) d'un matériau au cours du refroidissement.

En effet, partant de la phase liquide à haute température, et en refroidissant celle-ci, arrivé à la température du point de fusion $T_F$, le liquide peut se cristalliser, pour une vitesse de refroidissement très faible. A ce niveau, une discontinuité de l'enthalpie est observée puis une décroissance linéaire de l'enthalpie pour les températures inférieures à $T_F$. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable, à la température de fusion $T_F$, le liquide peut échapper à une cristallisation et passe dans un domaine de température (inférieure à la température de fusion) où il se trouve dans un état surfondu. A cet état métastable, les grandeurs thermodynamiques, le volume molaire $V_M$ ou l'enthalpie H, décroissent sans aucune discontinuité, contrairement à la cristallisation. Si on continue à abaisser progressivement la température du liquide surfondu, ces grandeurs varient linéairement avec la température et changent de pente à une température donnée se traduisant par un figeage de celui-ci donnant naissance à une structure solide désordonnée (amorphe) dont le désordre structural est considéré comme étant proche de celui du liquide à un instant donné : c'est en quelque sorte une photographie instantanée de la structure du liquide. Le passage continu de l'état liquide surfondu à l'état solide amorphe est appelé *domaine de transition*. L'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide surfondu et du solide amorphe est définie comme la température de transition vitreuse $T_g$ qui est une propriété intrinsèque aux matériaux amorphes obtenus par trempe d'un liquide. Elle dépend de la nature du matériau et de la vitesse de refroidissement utilisée lors de la trempe. Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la transition s'effectue à haute température [23] et réciproquement pour un refroidissement plus lent. Pour une température en dessous de celle de la transition, le matériau présente un caractère solide moins stable que le cristal. C'est l'état vitreux qui est un état métastable.

La variation du volume molaire et de l'enthalpie sont des grandeurs thermodynamiques pouvant ainsi caractériser la transition vitreuse. Autre que ces grandeurs, la viscosité, $\eta$, peut être utilisée également pour une caractérisation de la température de transition vitreuse. En effet, au voisinage de $T_g$, une forte augmentation de la viscosité et des comportements très variés de la viscosité selon les systèmes sont observables [24, 25]. En général, l'état vitreux d'un système est considéré comme étant atteint, par convention, si sa viscosité est supérieure à $10^{13}$ Poises. Selon le comportement suivi par la viscosité en fonction de l'inverse de la température, Angell [24] a proposé de classer les systèmes surfondus en deux catégories : systèmes « forts » et systèmes « fragiles ».

Un système est dit fort si la dépendance de sa viscosité en fonction de l'inverse de la température suit une loi d'Arrhenius :

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

où $E_A$ est une énergie d'activation. La silice est un exemple de système fort.

Un système est dit fragile si la dépendance en température de sa viscosité ne suit pas une loi d'Arrhenius. Les systèmes fragiles sont mieux décrits par une loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [26] donnée par la relation suivante :

$$\eta(T) = \eta_0 \times \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \tag{1.2}$$

où $\eta_0$ et B sont des constantes dépendantes de la température et $T_0$ est une température caractéristique, différente de la température de transition vitreuse $T_g$.

Dans le domaine de transition vitreuse, certaines grandeurs thermodynamiques ou propriétés évoluent de manière continue. Ainsi, plusieurs techniques expérimentales reposant sur le suivi de l'évolution de ces grandeurs en fonction de la température peuvent être utilisées pour détermi-

ner la température de transition vitreuse d'un matériau donné. Parmi ces techniques on peut citer la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) où l'évolution de la capacité thermique à pression constante est mesurée en fonction de la température $C_P = f(T)$, 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 $\eta = f(T)$.

La trempe est la méthode la plus utilisée pour obtenir un matériau vitreux (ou verre). Ainsi, il existe une grande variété de verres que l'on peut obtenir à partir de la trempe :

- **Les verres inorganiques d'oxydes** : ces types de verre constituent une grande famille et occupent une place importante dans l'industrie de la verrerie. Dans cette famille on peut trouver les verres de silicate où la matrice vitreuse est formée par la silice $SiO_2$, les verres de borates dont l'élément essentiel formant le réseau vitreux est l'oxyde de bore $B_2O_3$, les verres de phosphates contenant $P_2O_5$ comme élément majeur et les verres à base d'oxyde de germanium $GeO_2$ chimiquement très proche de la silice.
- **Les verres de chalcogénures** : ce sont des verres constitués des éléments de la colonne IV et ceux de la colonne VI du tableau de Mendeleïev. Parmi les verres de chalcogénures on peut citer les verres $GeS_2$, $GeSe_2$, $As_2S_3$ ou $P_2S_5$ qui forment le réseau vitreux de base. Ces structures amorphes ont un caractère covalent et donc toute modification du réseau nécessiterait une rupture de liaisons.
- **Les verres d'halogénures** : les verres à base de chlorure et de fluorure forment la famille de ces verres. Dans cette famille, on trouve les verres obtenus à partir de $BeF_2$ et les verres à base de $ZrF_4$.
- **Les verres métalliques** obtenus à partir de mélanges de métaux liquides.

### 1.2.2 Les verres à base d'oxydes : conditions de vitrification

La trempe d'un liquide peut conduire à un verre. Cependant, la formation de la structure du verre obtenu est peu comprise. Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer la formation des verres. Pour les verres d'oxydes, Zachariasen [27] a émis l'hypothèse d'un réseau désordonné et a formulé un certain nombre de critères définissant les conditions de vitrification. Ainsi pour qu'un oxyde simple de formule $A_xO_y$ puisse donner naissance à un verre il faut que les conditions suivantes soient satisfaites :

- chaque cation A doit être entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène formant un polyèdre dont celui-ci occupe le centre.
- les atomes d'oxygène ne doivent pas former de liaisons avec plus de deux cation A.
- les polyèdres formant le réseau d'oxydes doivent se connecter les uns aux autres par leurs sommets et ne doivent pas partager ni d'arêtes ni de faces.
- au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être reliés à d'autres polyèdres voisins.

A ces oxydes, peuvent s'ajouter d'autres oxydes par exemple les oxydes alcalins $M_2O$. Dans ce cas les atomes d'oxygène liés à deux cations A ne forment pas de liaison supplémentaire avec un cation M.
Par ailleurs, Zachariasen a défini trois classes d'oxydes :

**Les oxydes formateurs de réseau** : ce sont les oxydes simples tels que $SiO_2$, $GeO_2$, $B_2O_3$, $As_2O_3$, $P_2O_5$. Dans ces verres, les entités structurales sont des motifs relativement réguliers, par exemple les tétraèdres $SiO_4$ dans la silice. Les cations dans ces composés sont appelés cations formateurs et ils possèdent une électronégativité plus élevée que les cations modificateurs.
**Les oxydes modificateurs de réseau** qui sont constitués essentiellement par les oxydes alcalins $M_2O$, et les oxydes alcalino-terreux MO. Ces oxydes ne forment pas directement le réseau vitreux, cependant, leur introduction dans le réseau vitreux a pour conséquence la rupture d'un certain nombre de ponts formés par les oxygènes et les cations formateurs par dépolymérisation. Dans ce cas il se présente alors deux types d'oxygène, ceux liés à deux cations formateurs appelés *oxygènes pontants* et les autres échangeant une seule liaison avec un cation formateur appelés *oxygènes non pontants*. Pour des raisons électrostatiques les cations modificateurs se localisent au voisinage des oxygènes non pontants.
Pour les verres silicatés, les spectroscopistes utilisent souvent la notation $Q_n$ pour décrire les tétraèdres $SiO_4$ dans le réseau suivant la nature des oxygènes autour du silicium. Pour un tétraèdre $SiO_4$, la notation $Q_n$ signifie que le silicium est lié à $n$ oxygènes pontants et $4-n$ oxygènes non pontants.
**Les oxydes intermédiaires** qui se comportent, soit comme des formateurs, soit comme des modificateurs. Les composés tels que $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, PbO, $TiO_2$ , ZnO font partie de cette classe.

## 1.3 Les différentes échelles d'ordre structural

Dans un cristal parfait, les atomes sont arrangés régulièrement dans un réseau tridimensionnel et à partir d'un site, on peut atteindre n'importe quel site en utilisant simplement la symétrie par translation. Ceci est impossible dans un matériau amorphe dû à l'absence d'ordre à longue distance. Par contre, il existe un certain degré d'ordre dans les amorphes dont la connaissance de la portée est plus ou moins bien définie.

### 1.3.1 L'ordre à courte portée (OCP)

L'ordre à courte portée est limité, dans la plupart des cas, aux distances entre les premiers voisins sur une échelle de longueur correspondant à des distances comprises entre 2 et 5 Å, et au-delà de ces longueurs caractéristiques, cet ordre disparaît. Les matériaux amorphes possèdent un ordre à courte portée extrêmement similaire aux cristaux correspondants. Dans le cas où le matériau amorphe présente une structure régulière de voisins autour de chaque atome, il sera plus facile de définir l'ordre à courte portée car celui-ci peut être décrit par des polyèdres comme l'exemple des tétraèdres $SiO_4$ dans la silice (figure 1.2). Ces tétraèdres constituent les unités structurales dans les différents polymorphes de la silice cristalline.

Pour caractériser l'ordre à courte portée dans les matériaux amorphes, un certain nombre de paramètres est à considérer :

- 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 $\theta_{jik}$ entre les liaisons des atomes $i-j$ et $i-k$.

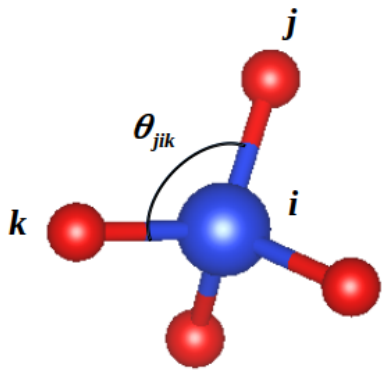


FIGURE 1.2 – Schéma de définition de l'ordre à courte portée pour la silice amorphe.

Pour décrire au mieux l'ordre à courte portée, il est nécessaire d'identifier les différents types d'atomes présents et ensuite de bien quantifier ces paramètres. Dans les composés hétéroatomiques, l'identification de l'atome qui se trouve au centre du tétraèdre est primordial pour évaluer correctement la valeur de ces grandeurs. Dans le cas de l'étude des composés non-stœchiométriques ou ceux comportant des défauts structuraux, la description de l'ordre à courte portée devient plus complexe. Ainsi, la nature des plus proches voisins sera prise en compte et constitue un paramètre supplémentaire.

### 1.3.2 L'ordre à moyenne portée (OMP)

L'ordre à courte portée s'établit sur des des distances inférieures à 5 Å. Ainsi, toute forme d'organisation structurale impliquant des longueurs plus élevées met en évidence un ordre à moyenne portée. Ce dernier est beaucoup plus difficile à aborder par rapport à l'ordre à courte portée. Plusieurs modèles ont été proposés pour tenter de décrire l'ordre à moyenne portée dans les systèmes amorphes.

En 1921 Lebedev proposa le premier modèle structural pour les amorphes [28] en supposant que la structure de ces matériaux est un assemblage de microcristallites (figure 1.3). Ce modèle appelé « Théorie des cristallites » est basé sur la comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus sur les matériaux amorphes et ceux cristallins. Comme les amorphes ne révèlent pas des pics bien définis sur les diffractogrammes de rayons X contrairement aux solides cristallins, la taille des microcristallites doit être suffisamment faible pour expliquer ce phénomène. Cependant, le calcul de l'ordre de grandeur de ces supposés microcristallites 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 ce modèle.

Toujours dans l'optique d'appréhender la structure des amorphes, quelques années plus tard, une description des verres d'oxydes par un modèle aléatoire continu (Continuous Random Network,en anglais) a été introduit par Zachariasen en 1932 [27]. Ce modèle repose sur l'idée de l'existence d'un réseau continu désordonné de cations formateurs dans lequel ceux-ci pourraient aléatoirement être substitués par des cations modificateurs. Cette idée exclut toute forme d'arrangement

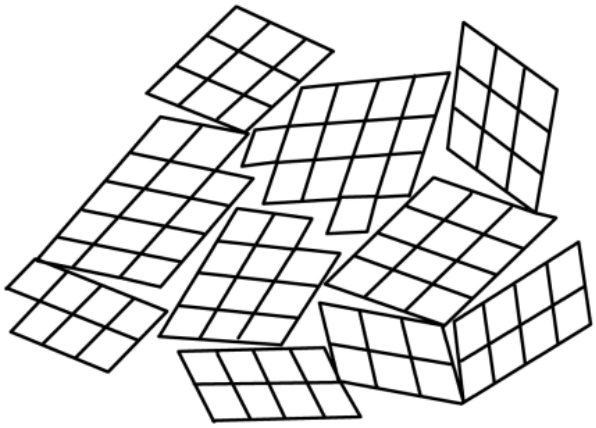

FIGURE 1.3 – Modèle de Lebedev

cristallin (figure 1.4). D'ailleurs, la variabilité des angles entre les polyèdres (unités constitutives), par exemple les tétraèdres $SiO_4$ pour la silice amorphe, conduit au désordre à toute échelle de longueur au-delà de l'ordre local.

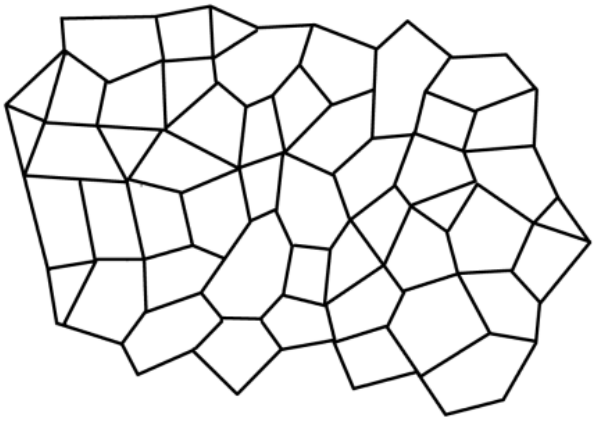

FIGURE 1.4 – Modèle de Zachariasen

Un autre modèle, intermédiaire entre les deux précédents, a été introduit par Porai-Koshits [29]. Dans ce modèle la maille est aléatoirement déformée (figure 1.5)

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 [30], le modèle MRN (Modified Random Model) de Greaves [31] ou encore le modèle des microdomaines de Ingram [32].
Elliott [33] 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 s'établit sur des distances autour de 5 Å. Il est donné par le type de connexions entre les unités polyédriques (sommets, faces ou arrêtes), ce qui peut conduire à différentes formes d'arrangement structural. Ainsi, la connaissance des corrélations d'orienta-

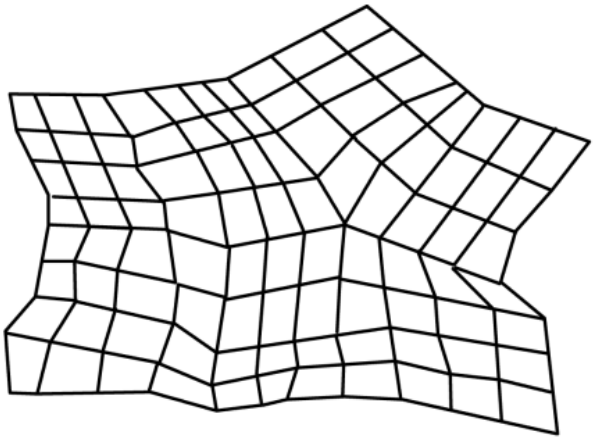

FIGURE 1.5 – Modèle de Porai-Koshits

tion entre les polyèdres permet de mieux décrire cet ordre. L'angle dièdre $\phi$ entre deux tétraèdres étant le paramètre caractéristique de ces orientations.

**L'ordre à moyenne portée intermédiaire** : Cet ordre associé aux corrélations de paires entre les paires d'angles dièdraux, se situe dans l'intervalle de longueurs comprises entre 5 et 8 Å. Il s'agit des corrélations entre les polyèdres connectés pouvant mener à la formation d'unités superstructurales, comme les anneaux.

**L'ordre à moyenne portée lointain** : Il apparaît dans un domaine de distances comprises entre 8 et 20 Å. Cet ordre peut être assimilé à la dimensionnalité du réseau local. La dimensionnalité peut être égale à :

- un, si on a localement une structure en chaînes. On peut trouver une telle structure dans les composés amorphes $SiS_2$ et $SiSe_2$
- deux, dans le cas d'une structure en feuillets. Ce type de structure peut être trouvé dans les composés amorphes de chalcogénures de germanium tels que $GeS_2$ et $GeSe_2$ puisque leurs formes cristallines présentent une structure en feuillets.
- trois, pour une structure tridimensionnelle isotrope. Un tel exemple de structure est la silice amorphe étant composée de tétraèdres connectés par des sommets s'étendant dans l'espace 3D.

L'ordre local et l'ordre à moyenne portée ne sont pas bien connus ainsi que les relations existantes entre les deux. Les outils expérimentaux les plus appropriés pour l'étude de ces échelles d'ordre sont les méthodes de diffraction de rayons X ou de neutrons.

## 1.4 Premier pic de diffraction (PPD)

Les techniques de diffraction des rayons X ou de neutrons sont très utilisés pour étudier la structure des matériaux désordonnés. Les facteurs de structure, S(Q) (avec Q le vecteur d'onde) obtenus à partir de ces techniques montrent un premier pic aigu (FSDP, « first sharp diffraction peak ») pour des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque compris entre 1 et 2 $Å^{-1}$ (figure 1.6) correspondant à des distances comprises entre 6 et 13 Å. Étant donné que ces valeurs sont plus

grandes que les longueurs de liaisons entre les premiers voisins, l'origine du premier pic de diffraction peut être étroitement liée à l'ordre à moyenne portée. Cependant l'origine de ce pic est sujette à débats et plusieurs explications ont été formulées à son propos.

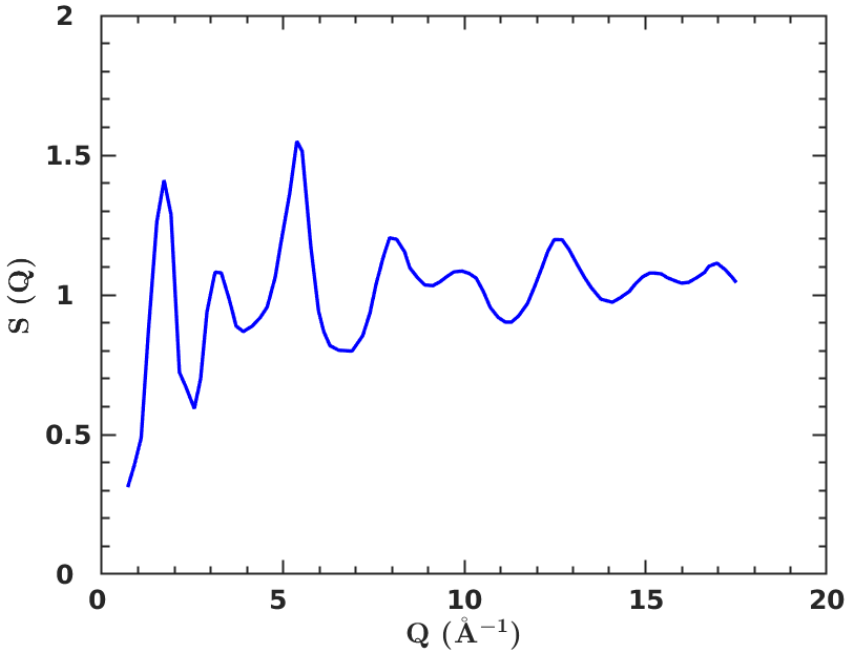


FIGURE 1.6 – Facteur de structure statique de la silice amorphe d'après [1]

L'une d'elles consiste à associer des plans atomiques à la composante de Fourier correspondant au PPD. En 1996, Gaskell a évoqué l'existence de quasi-plans dans les matériaux amorphes, en analogie avec les plans de Bragg dans les matériaux cristallins [34].Cependant, la présence de ces plans dans un réseau désordonné n'a jamais été confirmée expérimentalement. Cependant, à partir de clichés de microscopie électronique à haute résolution, Gaskell prétend détecter ces quasi-plans de Bragg. Cette trouvaille pourrait avoir des implications dans le cas des matériaux amorphes où il est possible qu'il subsiste une mémoire de l'état cristallin notamment lorsqu'il est structuré en couches. Cependant certaines observations expérimentales remettent en cause l'idée de Gaskell comme l'absence de structures en couches dans certains matériaux vitreux comme la silice où la présence d'un PPD dans le facteur de structure de la phase liquide de certains chalcogènures [35] où toute forme d'arrangement quasi-cristallin est inenvisageable.
Dans une deuxième approche, le PPD est relié à la présence d'agrégats dans la structure amorphe [36] et le facteur de structure peut être décomposé en deux contributions : une contribution due à des corrélations intermoléculaires d'agrégats $D_m(Q)$ et une contribution liée à des corrélations intramoléculaires $f_m(Q)$. Dans cette approche le PPD est considéré comme le pic le plus intense provoqué, soit par la fonction $D_m(Q)$, soit par la somme des deux fonctions. Toutefois, un problème se pose dans ce modèle, car dans certains cas, il est impossible de définir la taille des agrégats.
Un troisième modèle est proposé par S. Elliott dont l'idée repose sur un espace constitué de cations et de particules fictives associées aux régions vides et les interactions de ces deux entités sont

supposées être responsables du PPD [37]. Ce modèle associe les corrélations à courte portée du système cations-vides aux corrélations à moyenne portée dans le système réel. Il rejoint le modèle proposé par Blétry [38] où la structure d'un matériau amorphe tétravalent peut être vue comme un mélange d'atomes et de trous sphériques de même diamètre arrangés suivant un empilement maximisant l'ordre chimique local à courte portée. A partir de ce modèle, la position du PPD peut être déduite par la relation suivante :

$$Q_1 = \frac{3\pi}{2d} \tag{1.3}$$

où $d$ est le diamètre des atomes. Les résultats théoriques obtenus avec ce modèle montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux pour un certain nombre de verres [37].

Les idées de S. Elliott sont très souvent utilisées pour une première interprétation des données expérimentales et comme tout modèle, il n'est pas applicable à tous les matériaux désordonnés. Il permet par exemple d'avoir des idées sur les effets de la pression sur la silice amorphe et les verres de chalcogénure. En effet, il donne une explication à l'augmentation de la position $Q_1$ et à la diminution de l'intensité du PPD avec la pression observées expérimentalement, puisque le volume interstitiel diminue avec l'augmentation de la pression et par conséquent la valeur de $d$, donc la valeur de $Q_1$ via l'Eq.1.3. D'autre part l'intensité du PPD diminue puisqu'elle est proportionnelle au nombre de vides autour d'un cation.

## 1.5 Méthodes d'investigation de la structure des matériaux amorphes

Les matériaux désordonnés présentent des propriétés remarquables au niveau structural. Ces propriétés ont fait l'objet de nombreuses études pour leur détermination ainsi que pour leur compréhension tant au niveau expérimental que théorique. Chacune d'elles apporte un élément de solution, sans fournir une image complète et cohérente.

### 1.5.1 Techniques expérimentales

De nombreuses techniques expérimentales ont été développées pour étudier la structure des matériaux désordonnés. Parmi elles, figurent la technique de la diffraction des rayons X (DRX) et celle des neutrons qui font partie des techniques les plus utilisées pour la caractérisation structurale des matériaux désordonnés [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Dans ces techniques, les intensités mesurées, après interaction entre le système d'étude et les particules sondes (les rayons X ou les neutrons), sont en rapport direct avec les distances interatomiques et la structure microscopique de celui-ci. Ainsi, la distribution de ces distances interatomiques peut être obtenue grâce à la fonction de distribution de paires qui est la transformée de Fourier du facteur de structure statique directement proportionnel à l'intensité diffusée. Ces techniques de diffraction sont beaucoup utilisées pour étudier la structure à moyenne portée. La technique de diffusion anormale des rayons X aux grands angles (AWAXS, Anomalous Wide Angle X Ray Scattering) permet par ailleurs d'obtenir des informations sur la structure à moyenne distance [46].
Avec les techniques de diffraction de particules, les méthodes spectroscopiques telles que la diffusion Raman [47], la fluorescence X [48], la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN

) [49] et les spectroscopiques XANES (X Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X Ray Absorption Fine Structure) [50, 51, 52] sont aussi employées pour analyser la structure des systèmes désordonnés. Ces techniques donnent en général des informations sur l'environnement local (la coordinence, la nature et la longueur des liaisons).

### 1.5.2 Méthodes de simulations numériques

Les techniques expérimentales les plus utilisées pour étudier la structure des matériaux désordonnés telles que les expériences de diffraction (neutron ou rayons X) ne donnent pas de détails sur la structure (distribution des angles de liaison, des anneaux etc.). Elles donnent des représentations unidimensionnelles du réseau tridimensionnel. Par contre Les méthodes numériques qui peuvent fournir des représentations tridimensionnelles du réseau sont beaucoup utilisées pour la connaissance de la structure des systèmes désordonnés. La dynamique moléculaire classique est sans doute la plus utilisées du fait de sa rapidité et sa capacité à simuler des systèmes de grande taille. Cette technique basée sur la résolution des équations du mouvement des atomes constituant l'échantillon est appliquée à de nombreux systèmes désordonnés pour des études structurales [53, 54, 55, 56]. Cette méthode utilise des potentiels interatomiques empiriques qui déterminent la fiabilité des résultats. Le développement des moyens de calculs et l'extension des modèles théoriques ont permis aujourd'hui d'accroire cette fiabilité. En effet, il est maintenant possible de s'affranchir de toute approximation empirique sur la nature des liaisons chimiques. Ainsi, les interactions mettant en évidence l'ordre à courte et à moyenne portée peuvent être traitées avec une grande précision avec la dynamique moléculaire *ab initio* décrivant à la fois la dynamique des atomes et l'évolution dans le temps de la liaison chimique. Cette méthode a été appliquée à la silice amorphe pour la première fois en 1995 par Sarnthein et al. [57]. Elle a été utilisée par Le Roux et Jund [58] et Blaineau et al. [59] pour étudier la structure des verres de chalcogénures. Ces différentes méthodes de simulation sont parfois utilisées de manière conjointe pour une meilleure optimisation de la description de la structure [12, 60, 14].

## 1.6 Anomalie vibrationnelle : pic boson

Les systèmes désordonnés présentent non seulement des structures imparfaitement comprises mais aussi des propriétés dynamiques complexes dont la connaissance parfaite fait l'objet de plusieurs études. En effet, les matériaux désordonnés présentent des propriétés dynamiques différentes de celles des cristaux. Le phénomène le plus remarquable et le plus complexe à comprendre est la déviation observée dans la densité d'états vibrationnels par rapport à celle prévue par la théorie de Debye. En effet, à basses fréquences, ces matériaux présentent un pic dans leur densité d'états vibrationnels appelé « pic boson ». Ce pic considéré comme une anomalie est défini comme un excès de modes de vibration par rapport à la densité de Debye $g_D$. En 1912, Debye propose un modèle pour évaluer la densité d'états dans les cristaux. Il exprime celle-ci, pour des températures suffisamment basses où seuls les modes acoustiques sont excités, sous la forme suivante :

$$g_D(\omega) = \frac{V}{2\pi}\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3}\right)\omega^2 \tag{1.4}$$

où $v_l$ et $v_t$ sont respectivement les vitesses acoustiques longitudinales et transverses et V le volume de l'échantillon. La façon la plus simple de mettre en évidence le pic boson est de calculer la quantité $g(\omega)/\omega^2$ dans laquelle apparaît un maximum (figure 1.7). L'excès de modes de vibration (ou encore le pic boson) a été observé sur plusieurs expériences telles que la diffusion Raman [61, 62], la diffusion inélastique des neutrons et des rayons X [63, 64, 65] mais aussi théoriquement [66, 67].

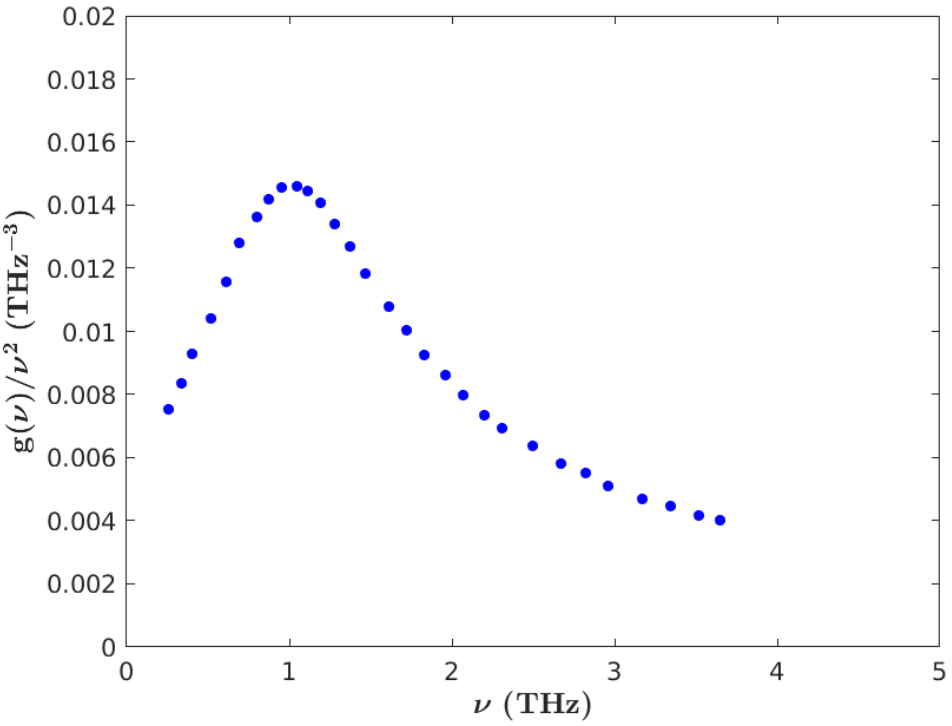


FIGURE 1.7 – Pic boson mesuré par la diffusion inélastique des neutrons d'après [2]

Le pic boson donne lieu à des discussions controversées et plusieurs explications ont été proposées à propos de son origine.
Certaines explications considèrent l'existence de modes vibrationnels spécifiques aux matériaux amorphes qui s'ajoutent aux modes propagatifs usuels existant aussi bien dans les cristaux que dans les matériaux amorphes. Buchenau a souligné une coexistence des ondes acoustiques avec les excitations dues aux mouvements de rotation des tétraèdres $SiO_4$ dans la silice amorphe [68]. Un tel modèle a été confirmé par simulations de dynamique moléculaire réalisés sur la silice par Guillot et al. [69]. Dans leurs travaux, ils ont associé le pic boson au résultat d'excitations collectives issues des mouvements cohérents de plusieurs tétraèdres $SiO_4$. Toujours dans ce sens, certains expliquent le pic boson par l'existence de modes mous autour du domaine de fréquences où celui-ci se situe et ces modes impliquent des ramollissements de phonons acoustiques dus à la diffusion de Rayleigh liée au désordre [70]. L'origine du pic peut être expliqué par des processus mettant en jeux des modes harmoniques quasi-localisés. Avec les modèles à potentiels mous, dans certains cas le pic boson est attribué à une superposition des modes quasi-localisés [71] et dans d'autres cas par une instabilité vibrationnelle issue de l'interaction entre ces modes [72, 73]. Selon Taraskin et Elliott [74], le pic boson serait 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, il a été montré dans les verres métalliques de Cu – Zr, des modes quasi-localisés se couplant de manière résonante avec des modes acoustiques, conduisant à l'accumulation des modes de basse énergie autour du pic de Boson [75].
Malgré les nombreuses études menées sur la compréhension de l'origine du pic boson, il y a pas de consensus sur sa nature.

## 1.7 Anomalies thermiques à basses températures

Comme dans la densité d'états vibrationnels, des comportements anormaux sur les propriétés thermiques (chaleur spécifique et conductivité thermique) sont observés à basse température dans de nombreux matériaux amorphes.

### 1.7.1 Chaleur spécifique

la chaleur spécifique (ou capacité calorifique) présente un comportement différent par rapport à la chaleur spécifique prévue par le modèle de Debye donné par la relation suivante :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{1.5}$$

avec $n$ le nombre d'atomes par unité de volume, $k_B$ la constante de Boltzmann, T la température et $\theta_D$ la température de Debye, définie comme la température à partir de laquelle tous les modes sont excités. Elle est exprimée par cette relation :

$$\theta_D = \frac{\hbar v_D}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{1.6}$$

avec

$$\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \tag{1.7}$$

A partir de l'Eq.1.5, on voit que dans le modèle de Debye, la dépendance en température de la chaleur spécifique suit une loi en $T^3$ et que $C_v/T^3$ est constante. A très basses températures (inférieures à 5 K), une variation en $T^3$ de $C_v$ est observée dans les matériaux cristallins en accord avec la théorie de Debye. Par contre dans beaucoup de matériaux désordonnés une forte déviation du modèle de Debye est mise en évidence [3]. Par exemple dans la silice comme on le voit sur la figure 1.8, pour les températures inférieures à 5 K, la chaleur spécifique de la silice cristalline (quartz) mesurée suit bien la prédiction de Debye. Par contre pour la silice amorphe, on observe une surestimation des valeurs données par le modèle de Debye et autour de 10 K, il apparaît un pic semblable à celui observé dans la densité d'états vibrationnels. Ce pic est interprété comme une signature du pic boson dans la chaleur spécifique c'est à dire la contribution de l'excès de modes de vibration à la chaleur spécifique.

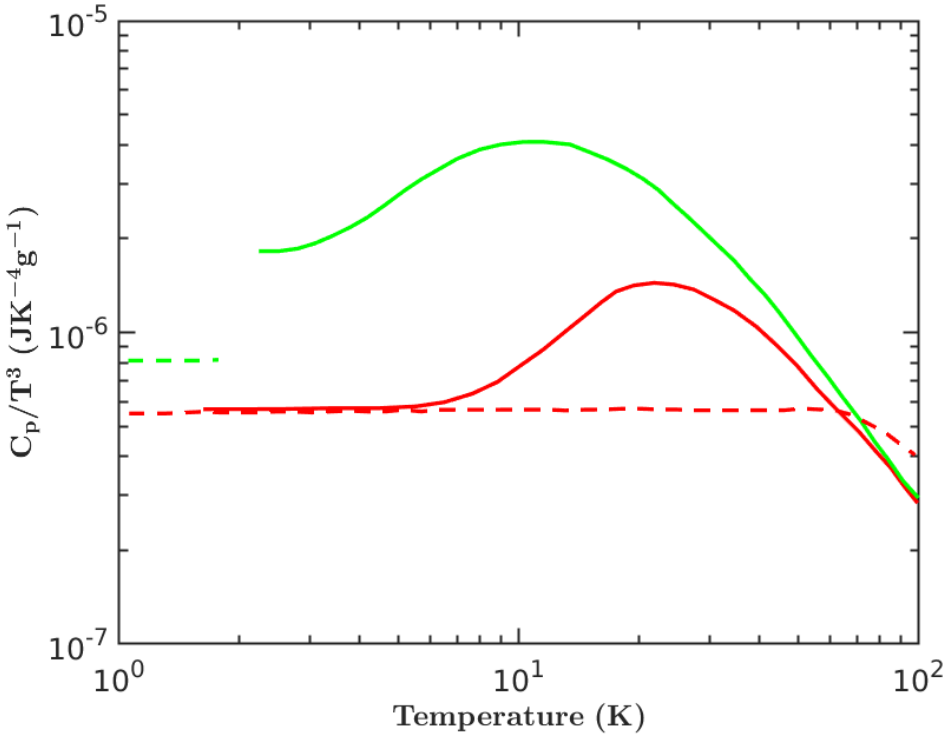


FIGURE 1.8 – Chaleur spécifique par rapport au modèle de Debye pour la silice amorphe (ligne verte) et le quartz (ligne rouge) [3]. Les lignes discontinues représentent les niveaux de Debye calculés à partir des constantes des matériaux

### 1.7.2 Conductivité thermique

Dans les solides, la conduction thermique est assurée par la vibration des atomes et les porteurs de charges à haute température. Le transfert de l'énergie thermique par vibrations atomiques est présent dans tous les solides. Il est dominant dans les matériaux désordonnés. A basses températures, la conductivité thermique est due aux modes propagatifs et elle peut simplement s'exprimer par la relation suivante :

$$\kappa(T) = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3}\int_{0}^{\omega_D} C_j(\omega)v_j(\omega)l_j(\omega)d\omega \tag{1.8}$$

où j est l'indice de polarisation des modes transverses ou longitudinaux, C la chaleur spécifique par unité de volume, v la vitesse des modes et $l$ le libre parcours moyen.
Expérimentalement, cette conductivité thermique a été mesurée depuis longtemps sur beaucoup de composés désordonnés et les mesures obtenues sur quelques composés sont représentées sur la figure 1.9.
A basses températures, le phénomène le plus remarquable est la présence d'un plateau entre 1 K et 20 K (régime de température dans lequel le produit de la capacité calorifique, de la vitesse et du libre parcours moyen est une constante). Il est à noter le caractère universel de ce plateau comme le montre la figure 1.9 pour plusieurs matériaux désordonnés de natures très diverses (verres d'oxydes, polymères, chalcogénures...). Son origine est controversée et a fait l'objet de nombreuse études. L'explication la plus répandue soutient l'existence d'une limite supérieure, $\Omega_{cross}$ , pour les fréquences des modes propagatifs. En d'autres termes, le plateau correspond à une transition

où le libre parcours moyen des phonons dominants diminue très rapidement. Cette hypothèse peut être soutenue par le déplacement du plateau vers des températures plus hautes observé sur la conductivité thermique mesurée dans la silice densifiée [76], pouvant être interprété par un déplacement de la fréquence $\Omega_{cross}$ vers des fréquences plus élevées induit par la densification et donc un nombre de modes propagatifs plus important. Le plateau peut être aussi décrit par la diffusion de Rayleigh impliquant un libre parcours moyen des phonons acoustiques qui diminue fortement ($l \propto \omega^{-4}$). Ainsi un ajustement de $\kappa(T)$ réalisé dans plusieurs verres en faisant intervenir la diffusion Rayleigh $l \propto \omega^{-4}$ a permis de décrire le plateau de $\kappa(T)$ dans ces matériaux [77]. Les auteurs ont remarqué aussi que d'autres processus différents de la diffusion Rayleigh et entraînant une rapide décroissance transitoire de $l$ avec $\omega$ dans cet intervalle de température (au moins $l \propto \omega^{-\alpha}$ avec $\alpha \geqslant 4$ ) peuvent suffire à décrire le plateau de $\kappa(T)$. Nous proposerons une interprétation de ce plateau au chapitre 4.

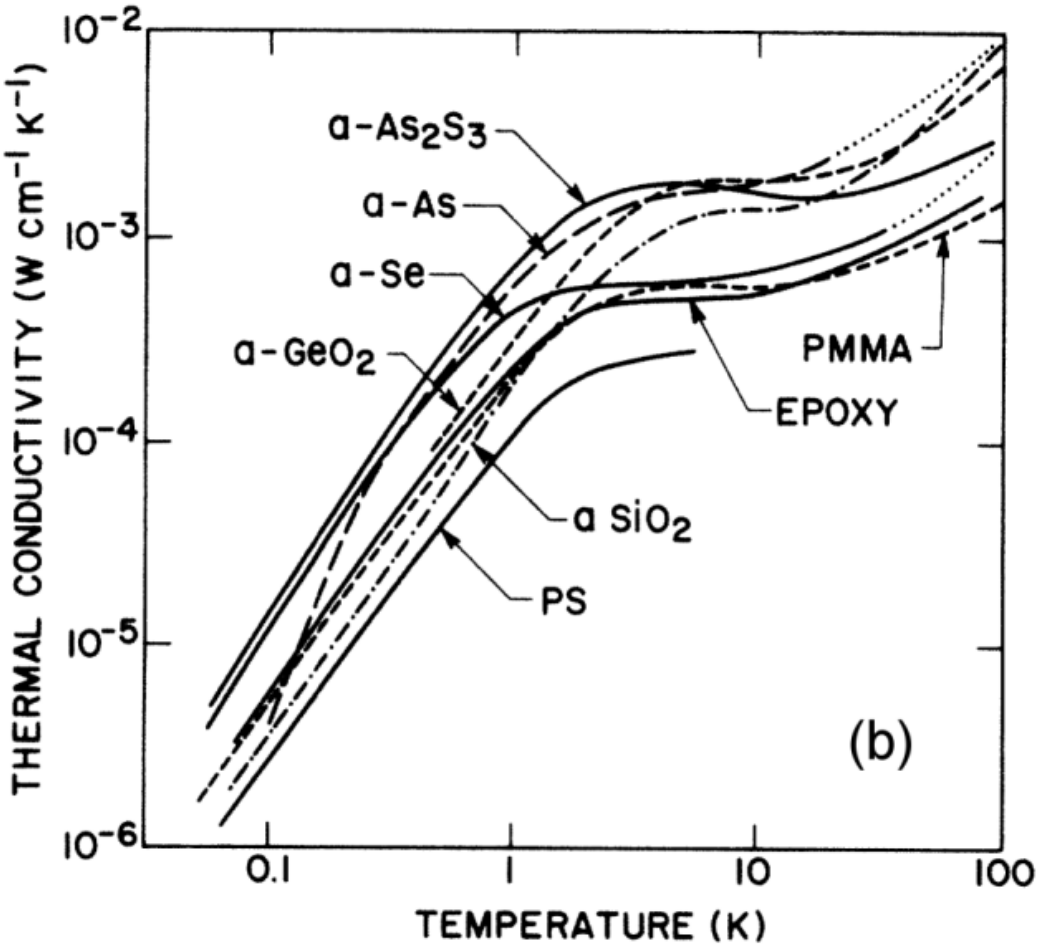


FIGURE 1.9 – Conductivité thermique en fonction de la température pour différents types de verre d'après [3]

## 1.8 La silice amorphe

La silice amorphe est l'un des prototypes le plus utilisé pour comprendre certaines phénoménologies que présentent les matériaux désordonnés. Elle constitue notre matériau d'intérêt pour cette étude.

### 1.8.1 Structure

La silice amorphe appartient à la famille des matériaux amorphes à base d'oxyde. Depuis les travaux de Warren et al. [78, 79] et de Zachariasen [27], sa structure est connue comme un réseau désordonné de tétraèdres $SiO_4$. Ces derniers formant le réseau sont connectés les uns par les autres par partage d'un atome d'oxygène (on parle de connexion par des sommets). Les caractéristiques structurales de ces tétraèdres sont bien définies. Ainsi, les valeurs correspondant aux distances interatomiques et aux angles de liaison à l'intérieur d'un tétraèdre sont données respectivement par $d_{Si-O} = 1.61$ et $O - Si - O = 109.47^o$. Les tétraèdres sont orientés aléatoirement et la valeur moyenne de la distribution de l'angle intertétraèdrique $Si - O - Si$ déterminée dans plusieurs études est comprise entre $141^o$ et $152^o$ [80, 19, 20]. Les expériences de diffraction des rayons X et des neutrons [1, 81] réalisées sur la silice amorphe font apparaître un premier pic aigu au vecteur d'onde $Q = 1.51$ Å$^{-1}$ correspondant à la distance $R = 2\pi/Q \approx 4.2$ Å. Ce pic considéré comme une manifestation expérimentale d'une structure représentative d'un ordre à courte portée a été reproduit dans de nombreuses simulations [13, 57]. Des études sur la topologie structurale ont montré que le réseau de silice s'organise en anneaux faisant intervenir de 3 à 9 tétraèdres [82]. Les auteurs ont aussi montré que les anneaux de taille 5 et 6 sont les plus prédominants. Un exemple de structure de la silice désordonnée est représenté sur la figure 1.10

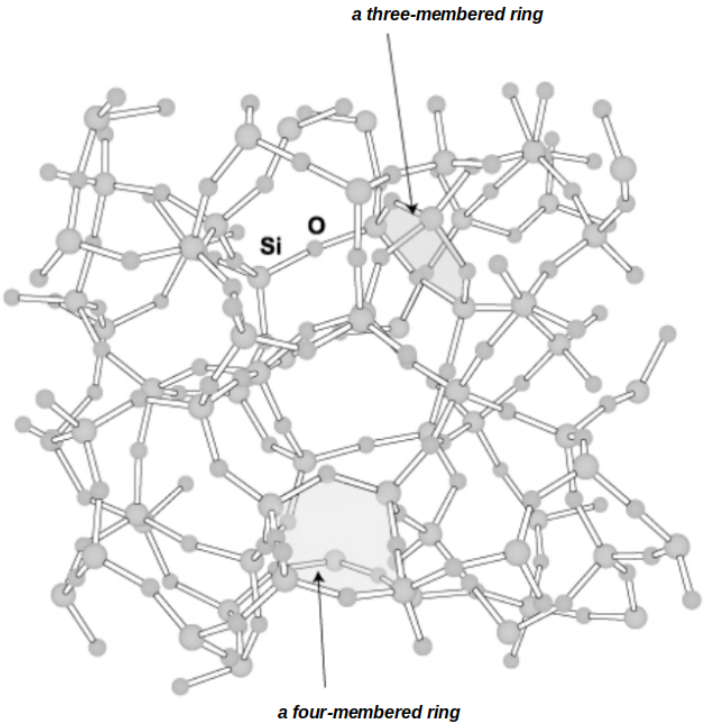


FIGURE 1.10 – Structure désordonnée de la silice [4]

### 1.8.2 Propriétés dynamiques

La dynamique des atomes au sein de la silice amorphe est beaucoup étudiée et la connaissance de cette dynamique est importante pour la compréhension des propriétés de transport. La propriété dynamique la plus facile à obtenir est la densité d'états vibrationnels. Cette propriété qui quantifie la densité d'énergie vibrationnelle (définie comme le nombre de modes vibrationnels par intervalle $d\omega$) a été déterminée expérimentalement et théoriquement dans plusieurs études. La densité d'états vibrationnels de la silice amorphe mesurée par la diffusion inélastique des neutrons est représentée sur la figure 1.11.

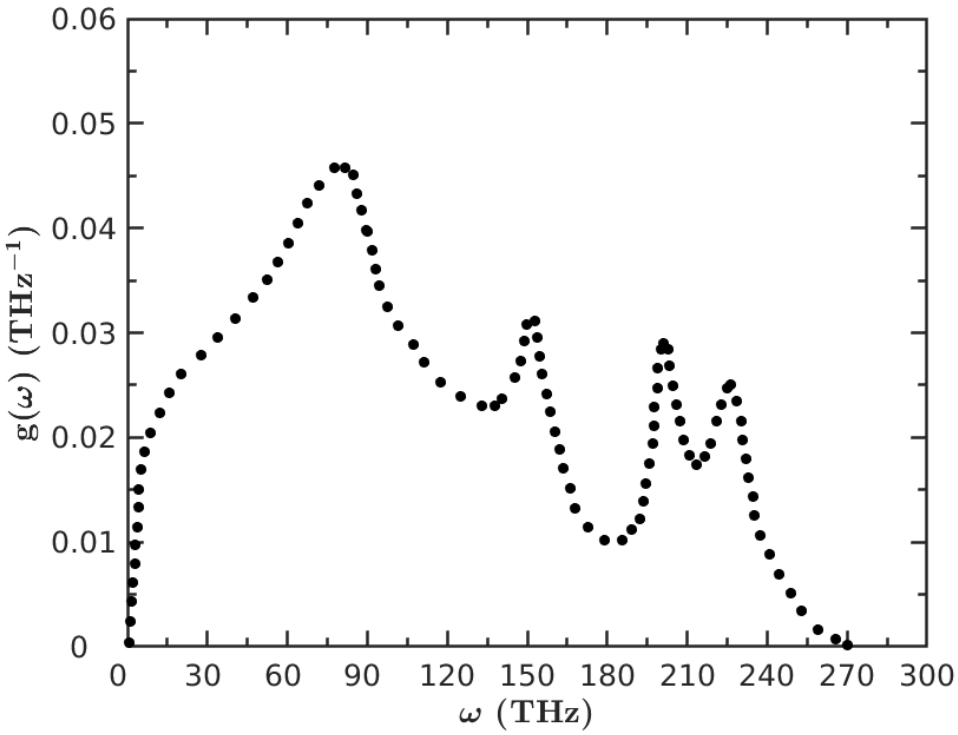


FIGURE 1.11 – Densité d'états vibrationnels de la silice amorphe d'après[5]

Celle-ci montre trois pics principaux correspondant à des mouvements d'élongation et de cisaillement. Une étude détaillée de l'origine de chaque pic a été réalisée par Taraskin et Elliott [74]. Numériquement, ces pics ont été reproduits par les simulations basées sur les premiers principes mais les potentiels empiriques ont peine à reproduire tous les pics en particulier celui autour de 75 THz. Cependant, les calculs empiriques permettent d'étudier la dynamique vibrationnelle à basses fréquences. A ces fréquences comme il a été évoqué précédemment, il apparaît une anomalie vibrationnelle dans la densité d'états vibrationnels, le pic boson. Dans la silice, il se situe autour de 1 THz (en fréquence $\nu$). Sa position peut varier sous l'effet de la température. Le déplacement du pic boson vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température, accompagné d'une diminution de l'intensité de celui-ci a été mis en évidence expérimentalement par Wischnewski et al. [2]. Plus récemment, les mesures de Baldi et al. [65] à une température plus éle-

vée, comparées à celles de Wischnewski, ont montré la même tendance. Un phénomène similaire à l'effet de la température est observé avec la densification de la silice résultant d'une augmentation de la pression [66]. La position du pic boson dans la silice est parfois corrélée à la fréquence $\Omega_{cross}$ ( fréquence à partir de laquelle les modes de vibration passent d'un caractère propagatif à un caractère diffusif) [65].

D'autres grandeurs caractéristiques de la dynamique de vibration des atomes telles que le déplacement quadratique moyen et le facteur de structure dynamique sont également utilisées pour explorer la dynamique vibrationnelle de la silice amorphe. Le premier est une quantité importante dans l'étude de la stabilité dynamique d'un matériau car il peut fournir une indication d'un phénomène de relaxation structurale ou d'une transition de phase. Le second donne des informations non seulement sur la dynamique mais aussi sur la structure. Ces grandeurs sont accessibles par les expériences de diffusion des neutrons [1] mais elles peuvent aussi être calculées numériquement [83]. Une description plus détaillée de ces grandeurs sera faite au chapitre 3.

### 1.8.3 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de la silice amorphe telles que la capacité calorifique et la conductivité thermique montrent un comportement différent par rapport à celles de la silice cristalline (α-quartz). Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.12, l'amplitude et la dépendance en température de la conductivité thermique dans les deux matériaux sont très différentes. La conductivité thermique de la silice amorphe est relativement plus basse sur toute la gamme de température . A basses températures, elle suit approximativement une loi en $T^2$ et fait apparaître un plateau entre 1 et 10 K. Au delà de la température ambiante on observe une très faible dépendance en température de la conductivité. Le comportement de la conductivité de la silice aux basses températures n'est pas bien connu comme dans d'autres matériaux désordonnés. La dépendance de $\kappa(T)$ en $T^2$ a été expliquée dans certaines études par une diffusion des modes vibrationnels acoustiques par les systèmes quantiques à deux niveaux (two-level systems) où des atomes ou groupes d'atomes ayant deux énergies d'équilibre presque équivalentes, séparées par une barrière d'énergie, passent de l'une à l'autre par effet tunnel [84]. Le plateau est vu comme une signature du pic boson dans la plupart des explications bien que d'autres explications sur son origine existent. Le problème aux basses températures de la conductivité thermique de la silice est toujours mal compris. Ceci est lié principalement à la complexité de déterminer exactement le libre parcours moyen des modes de vibration acoustiques qui transportent majoritairement la chaleur. Le libre parcours moyen dépend à la fois de la gamme de fréquences et de la gamme de températures dans lesquelles évoluent ces modes de vibration. Le chapitre 4 de cette thèse est dédié à l'étude de la conductivité thermique de la silice.

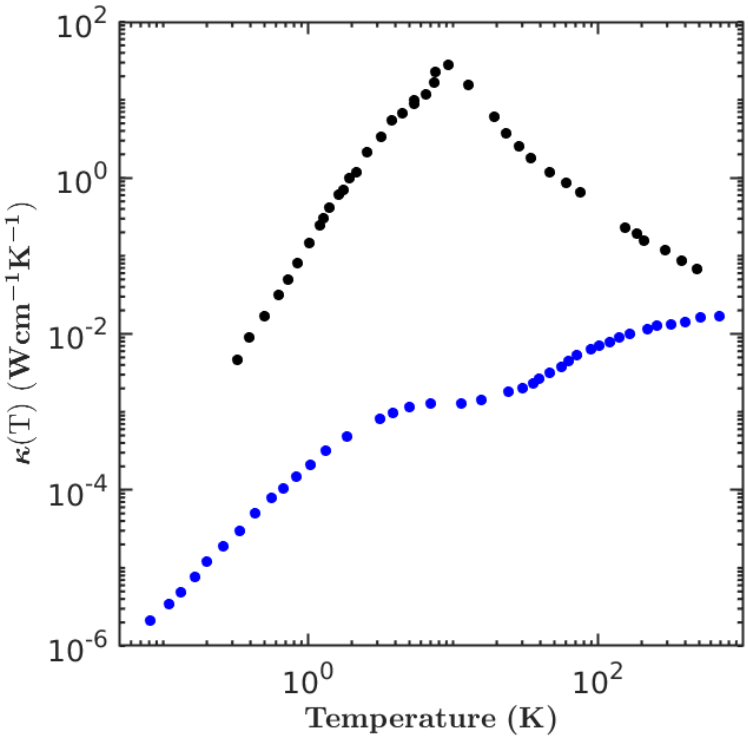


FIGURE 1.12 – Mesure de la conductivité thermique pour la silice amorphe (en bleu) et le quartz (en noir) d'après [3]

# Chapitre 2

# Les outils de la modélisation

## 2.1 Méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* permettent aujourd'hui d'explorer des propriétés physiques et chimiques intéressantes pour des systèmes de plus en plus larges. Elles sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

### 2.1.1 Equation de Schröndinger et approximation de Born-Oppenheimer

En Physique ou chimie quantique, les propriétés physico-chimiques d'un système constitué de plusieurs noyaux et électrons peuvent être déterminées par l'équation de Schröndinger qui s'écrit :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t,\mathbf{R},\mathbf{r})}{\partial t} = \hat{\mathrm{H}}\Psi(t,\mathbf{R},\mathbf{r}). \tag{2.1}$$

Cette équation décrit le comportement de la fonction d'onde, $\Psi(t,\mathbf{R},\mathbf{r})$ dans l'espace temporel et spatial. $\mathbf{R}$ représente les positions des noyaux et $\mathbf{r}$ celles des électrons. $\hat{\mathrm{H}}$ est l'hamiltonien du système. Alors si on cherche des états stationnaires de la fonction d'onde, on va donc s'intéresser à l'équation de Schröndinger indépendante du temps. C'est l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien $\hat{\mathrm{H}}$ :

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \mathrm{E}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}). \tag{2.2}$$

Pour le système constitué de noyaux et d'électrons en interaction, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{T}}_n + \hat{\mathrm{T}}_e + \hat{\mathrm{V}}_{ne} + \hat{\mathrm{V}}_{ee} + \hat{\mathrm{V}}_{nn} \tag{2.3}$$

avec (en notant $\mathbf{r}_i$ la position des électrons de charge $-e$ et de masse $m_i$ et $\mathbf{R}_\mathrm{I}$ la position des noyaux de charge ponctuelle $e\mathrm{Z}_\mathrm{I}$ et de masse $\mathrm{M}_\mathrm{I}$) :

$$\hat{\mathrm{T}}_n = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\mathrm{I}\frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_\mathrm{I}}}{\mathrm{M}_\mathrm{I}} \quad \text{opérateur énergie cinétique des noyaux I.} \tag{2.4}$$

$$\hat{\mathrm{T}}_e = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i\frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}{m_i} \quad \text{opérateur énergie cinétique des électrons i} \tag{2.5}$$

$$\hat{V}_{ne} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{Ij}\frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \text{ opérateur énergie potentielle d'interaction entre noyaux I et électrons j} \tag{2.6}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \text{ opérateur énergie potentielle d'interaction entre les électrons i et j} \tag{2.7}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{I\neq J}\frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \text{ opérateur énergie potentielle d'interaction entre les noyaux I et J.} \tag{2.8}$$

L'équation 2.2 peut être représentée sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_I \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_I}}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}{m_i} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{Ij}\frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{I\neq J}\frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}\right)\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \tag{2.9}$$

Etant donné que les électrons possèdent une masse environ 1800 fois moins plus grande que celle des noyaux et donc se déplacent beaucoup plus vite que ces derniers, l'approximation dite de Born-Oppenheimer se base sur cette différence et consiste à considérer les noyaux comme étant fixes par rapport aux électrons. Le premier terme de l'hamiltonien $\hat{H}$, l'énergie cinétique des noyaux, sera négligé et l'avant dernier terme, leur énergie d'interactions est une constante. Dans ce cas l'hamiltonien devient :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}{m_i} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{Ij}\frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}\end{aligned} \tag{2.10}$$

L'expression de l'hamiltonien de départ se simplifie donc et il ne reste que les termes électroniques. Il faut alors résoudre un problème à N corps électronique. Dans la suite on présente quelques approximations.

### 2.1.2 Approximation de Hartree-Fock

La résolution exacte de l'équation

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}\right)\Psi = E\Psi, \tag{2.11}$$

n'est possible que pour les systèmes à un électron. Pour des systèmes plus complexes on a recours à des approximations.
Ainsi, pour résoudre cette équation, Hartree a proposé une solution approchée en considérant que le mouvement de chaque électron est indépendant et qu'il interagit avec le potentiel créé par les noyaux et celui créé par la distribution des N-1 autres électrons. Cela permet d'exprimer les fonctions propres de l'hamiltonien $\hat{H}$ sous forme de produit de fonctions monoélectroniques, dit produit de Hartree :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\,\psi_2(\mathbf{r}_2)\ldots\psi_N(\mathbf{r}_N) \tag{2.12}$$

avec $\psi_i$ la fonction d'onde associée à l'électron $i$ et $\mathbf{r}_i$ la variable d'espace et de spin.

L'énergie E associée à la fonction propre $\Psi$ est alors donnée par une somme des énergies $\epsilon_i$ des états monoélectroniques obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique s'écrivant :

$$\hat{h}(i)\,\psi_i = \epsilon_i \psi_i. \tag{2.13}$$

$\hat{h}(i)$ est l'hamiltonien monoélectronique.
Le produit de Hartree ne prend pas en compte les corrélations puisqu'il est possible de vérifier que la probabilité de trouver simultanément l'électron 1 dans l'élément de volume $dr_1$, l'électron 2 dans l'élément de volume $dr_2$, etc., est égale au produit des probabilités :

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N)|^2 \, dr_1 dr_2 \ldots, dr_N = \left|\psi_1(\mathbf{r}_1)\right|^2 dr_1 \left|\psi_2(\mathbf{r}_2)\right|^2 dr_2 \ldots \left|\psi_N(\mathbf{r}_N)\right|^2 dr_N \tag{2.14}$$

Un autre problème présent dans le produit de Hartree est l'indiscernabilité des électrons. Etant donné que les électrons sont des fermions, il est impossible de distinguer ceux-ci en liant un électron donné à une orbitale donné comme observé dans le produit de Hartree. De plus la fonction d'onde doit être antisymétrique,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N). \tag{2.15}$$

Pour prendre cela en compte, la fonction d'onde multiélectronique n'est plus décrite comme un produit de fonction monoélectronique mais sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \ldots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \ldots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.16}$$

Les spinorbitales $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \tag{2.17}$$

où $\hat{F}_i$, représente l'opérateur de Fock ayant pour expression :

$$\hat{F}_i = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j\right) \tag{2.18}$$

avec

$$\hat{J}_j = \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad \text{opérateur coulombien} \tag{2.19}$$

$$\hat{K}_j = \frac{\psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad \text{opérateur d'échange} \tag{2.20}$$

Avec l'opérateur de Fock, l'énergie d'échange est prise en compte dans l'énergie totale. Mais, l'approche Hartree-Fock n'inclut pas la corrélation électronique.

### 2.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT) contrairement à la méthode de Hartree-Fock, utilise une approche conceptuelle différente dont l'idée principale est de ne plus s'intéresser la fonction d'onde à N corps $\Psi(\mathbf{r})$, mais à la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cela permet, in fine, de ne plus résoudre l'équation de Schrödinger du problèlme à N corps, mais simplement une équation à 1 corps. Cette méthode découle du modèle de Thomas-Fermi [85] introduit en 1927 et qui, pour la première fois, décrit la structure électronique par la densité électronique. Dans cette approche reposant sur le modèle statistique, l'énergie cinétique est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{5}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(3\pi^2\right)^{2/3}\int \rho^{5/3}(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{2.21}$$

De même, les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons exprimées en fonction de la densité et ajoutées à l'énergie cinétique, permettent ainsi d'obtenir une forme approchée de l'énergie totale :

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\ \mathrm{d}\mathbf{r} + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r})\,\rho\left(\mathbf{r}'\right)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\ \mathrm{d}\mathbf{r}\ \mathrm{d}\mathbf{r}' \tag{2.22}$$

Ce modèle de Thomas-Fermi exprime bel et bien l'énergie en fonction de la densité électronique mais il ne prend pas en compte l'échange et la corrélation électronique.
Malgré les travaux de Thomas et Fermi en 1927, la méthode de la fonctionnelle de la densité a connu son développement dans les années 1960 avec la formulation des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [86] et des équations de Kohn-Sham [87].
**Théorème 1** : Pour un système constitué de noyaux et d'électrons en interaction, le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé (à une constante additive près) par la densité électronique de l'état fondamental, $\rho_0(\mathbf{r})$. Cette correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental, $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ est aussi appelée théorème d'existence. Par conséquent, toute observable peut être décrite comme une fonctionnelle de la densité et donc l'énergie totale du système s'écrit :

$$E = E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{e-e}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r \tag{2.23}$$

**Théorème 2** : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité $\rho(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. Ce qui se traduit par la relation suivante :

$$E\left[\rho_0(\mathbf{r})\right] = \min_{\{\rho\}} E[\rho] \tag{2.24}$$

#### 2.1.3.1 Equations de Kohn et Sham

Bien que les théorèmes de Hohenberg-Kohn montrent que les propriétés (observables) d'un système donné peuvent s'exprimer comme des fonctionnelles de la densité, ils ne définissent pas l'expression que prennent ces dernières. Kohn et Sham ont proposé une approche permettant de

formuler une fonctionnelle prenant en compte l'énergie cinétique et le potentiel d'interaction. Dans un premier temps, ils ont considéré un système d'électrons fictifs indépendants appelés électrons de Kohn-Sham substituant le système d'électrons en interaction, qui est ensuite soumis à un potentiel effectif. Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale est exprimée comme ceci :

$$\mathrm{E}[\rho] = \mathrm{T}_0[\rho] + \mathrm{V}_{eff}[\rho], \tag{2.25}$$

avec $\mathrm{T}_0[\rho]$ l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants et $\mathrm{V}_{eff}[\rho]$ le potentiel dans lequel évoluent ces électrons, étant défini par :

$$\mathrm{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathrm{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d^3r' \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta \mathrm{E}_{xc}}{\delta\rho_0(\mathbf{r}')} \tag{2.26}$$

$\mathrm{E}_{xc} = \mathrm{E}_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation et le second terme dans l'expression de $\mathrm{V}_{eff}$ exprime l'interaction coulombienne entre paire d'électrons (ou potentiel de Hartree).
Le formalisme de Kohn et Sham permet ainsi de reproduire la densité électronique et l'énergie associée en remplaçant l'équation de Schrödinger à 3N variables,

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_\mathrm{N}) = \mathrm{E}\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_\mathrm{N}) \tag{2.27}$$

par un ensemble d'équations monoélectroniques susceptibles d'être résolues, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathrm{V}_{eff}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \\ \hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{KS}}\phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned}. \tag{2.28}$$

Les $\phi_i$ représentent les orbitales de Kohn et Sham, $\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{KS}}$ l'hamiltonien monoélectronique Kohn-Sham et les $\epsilon_i$ les valeurs propres associées.
La densité électronique est alors simplement définie par l'expression suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\mathrm{N}} \left|\phi_i(\mathbf{r})\right|^2. \tag{2.29}$$

Ainsi, la résolution des équations de Kohn-Sham repose sur la connaissance du potentiel effectif alors que ce dernier est une quantité dépendante de la densité électronique qui est elle-même obtenue à partir des fonctions d'onde des électrons indépendants solutions de l'équation de Schrödinger monoélectronique et est dépendante du potentiel. C'est pourquoi dans la pratique une procédure dite auto-cohérente (self-consistent) est utilisée pour déterminer la densité électronique minimisant l'énergie. Le cycle d'auto-cohérence est représenté sur la figure 2.1.

On remarque la simplicité apportée par l'approche Kohn-Sham. Cependant la simplification du problème à N corps se paye par la complexité à définir l'expression exacte de l'énergie d'échange et la corrélation électronique dans le potentiel effectif. Pour formaliser ce terme énergétique, des approximations sont utilisées.

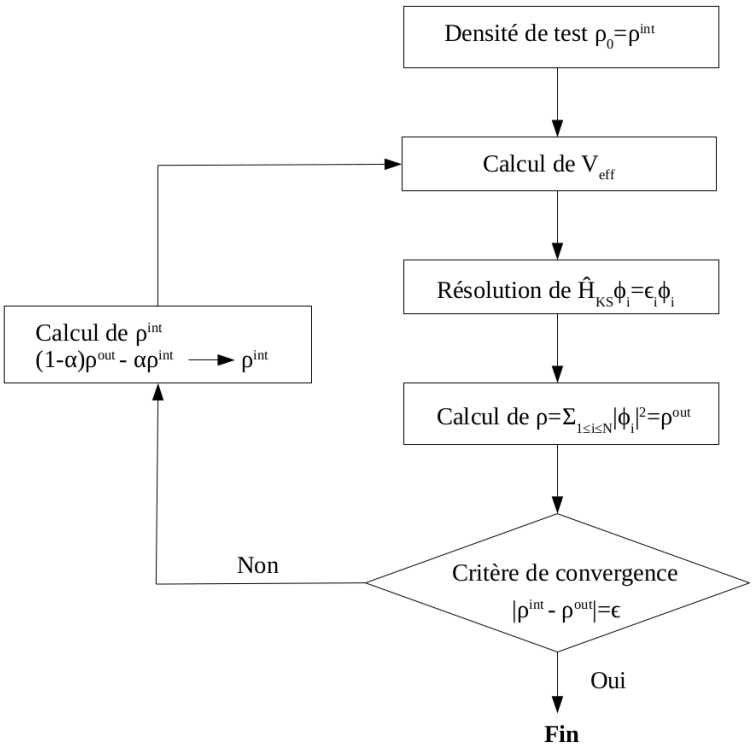


FIGURE 2.1 – Cycle d'auto-cohérence pour la résolution numérique des équations de Kohn-Sham.

#### 2.1.3.2 Approximation de la densité locale

Pour exprimer la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'approximation de la densité locale ( Local Density Approximation, LDA) est la plus simple à utiliser. Elle consiste à assimiler la densité locale à celle d'un gaz uniforme d'électrons dans un volume infiniment petit autour de **r**,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \tag{2.30}$$

La fonction $e_{xc}^{LDA}$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation pour un électron dans un gaz homogène d'électrons de densité ρ. La contribution d'échange et de corrélation dans cette fonction peut être séparée :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \tag{2.31}$$

et chacune peut être calculée individuellement.
La contribution d'échange peut être calculée (en unité atomique) par :

$$\epsilon_x = -\frac{0.458}{r_s} \tag{2.32}$$

où $r_s$ est le rayon d'une sphère contenant un électron, donnée par $(4\pi/3)r_s^3 = \rho^{-1}$. La contribution de la corrélation a été estimée pour la première fois par Wigner [88] et est donnée par cette relation :

$$\epsilon_c = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \tag{2.33}$$

Par la suite, elle a été évaluée numériquement par des simulations de type Monte-Carlo quantique, par Ceperley et al. [89], et plus récemment par Ortiz et al. [90].

Avec sa simplicité conceptuelle, l'approximation LDA a connu un succès important en physique de la matière condensée. Cette approximation, à priori valable pour les systèmes dont la densité électronique varie peu, donne de bonnes prédictions pour ces systèmes. Ainsi, elle permet de reproduire des propriétés structurales telles que les paramètres de maille, les longueurs de liaison dans une large gamme de systèmes. Cependant, la fiabilité de cette approximation est limitée dans la description des états excités et du gap énergétique en particulier. Par conséquent, ceci a conduit à développer d'autres approximations.

#### 2.1.3.3 Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) peut être vue comme un développement de l'approche LDA. Par contre, dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation est exprimée non seulement en fonction de la densité locale mais aussi en fonction de son gradient, prenant ainsi en compte la variation spatiale de la densité. La fonctionnelle est ainsi reformulée comme suit :

$$\mathrm{E}_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \tag{2.34}$$

Afin de mieux décrire les propriétés des systèmes étudiés avec une grande précision et de relever les limites de la LDA, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées pour cette approche GGA avec ou sans inclusion de paramètres empiriques. On peut citer ici les fonctionnelles PW91 [91] et PBE (Perdew Burke et Ernzerhof) [92, 93] qui sont formulées sans faire appel à des paramètres empiriques. Cette dernière a été utilisée dans ce travail.

### 2.1.4 DFT en pratique et code VASP

La détermination d'une propriété physique ou chimique à partir de l'approche DFT repose sur la détermination de la densité électronique du système étudié. Pour ce faire, il sera nécessaire de résoudre les équations de Kohn-Sham. En général, la résolution numérique de ces équations requiert l'utilisation d'une base de fonctions d'onde dont la nature peut dépendre du système (atome, molécule, solide) et/ou de la propriété étudiée. Pour les solides cristallins , les ondes planes sont souvent utilisées comme fonctions de base du fait de leur caractère approprié pour décrire les systèmes périodiques. Nous allons présenter ces fonctions dans la section suivante.

#### 2.1.4.1 Périodicité et ondes planes

Un cristal parfait est caractérisé par une répétition périodique d'une unité élémentaire dans l'espace définie par les vecteurs de base $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$. Avec la périodicité spatiale, le système possède la propriété d'invariance par translation qui, par définition, s'écrit :

$$f(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = f(\mathbf{r}), \tag{2.35}$$

avec $\mathbf{R}$ un point du réseau défini par $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ et $n_1$, $n_2$, $n_3 \in \mathbb{Z}^3$. La fonction $f$ décrivant une quantité physique du système étudié (densité électronique, potentiel ...), est périodique

et invariante par translation, elle peut être donc exprimée par une série de Fourier sous la forme :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} \mathrm{e}^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \tag{2.36}$$

Les $f_{\mathbf{G}}$ représentent les coefficient de Fourier et sont donnés par la relation suivante :

$$f_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} f(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{2.37}$$

où **G** est un vecteur du réseau réciproque défini par :

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \tag{2.38}$$

avec $m_1$, $m_2$, $m_3 \in \mathbb{Z}^3$ et $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ les vecteurs de base du réseau réciproque s'exprimant par :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega} \quad \text{and} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \tag{2.39}$$

où $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ est le volume de la maille primitive.
Si on considère un cristal parfait dans un potentiel périodique $\mathrm{V}(\mathbf{r})$, les fonctions propres de l'équation de Schrödinger peuvent être écrites comme un produit d'une onde plane $\mathrm{e}^{i\mathbf{kr}}$ et d'une fonction $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la même périodicité que le potentiel :

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{i\mathbf{kr}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.40}$$

où

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.41}$$

où **k** est un vecteur de l'espace réciproque et $n$ l'indice de bande électronique. C'est le théorème de Bloch.
Ainsi, en utilisant la représentation de Fourier on peut écrire les fonctions d'onde du système comme :

$$\phi_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\Omega}\sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \tag{2.42}$$

Ceci n'est rien d'autre qu'un développement des fonctions d'onde du système dans une base d'ondes planes. Puisque la somme sur **G** est infini, dans la pratique on utilise une base tronquée contenant des fonctions d'onde dont l' énergie cinétique est inférieure à une énergie de coupure $\mathrm{E}_{cut}$, ce qui se traduit par la relation :

$$\frac{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2} < \mathrm{E}_{\mathrm{cut}}\,. \tag{2.43}$$

Cette troncature permet de réduire les coûts de calcul, cependant elle peut avoir un impact sur la précision des propriétés calculées puisque plus la base est étendue plus la précision est bonne et plus le coût de calcul est important et inversement.
Etant donné que la détermination des propriétés de l'état fondamental repose sur le calcul de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, celle-ci peut se développer dans une base continue d'ondes planes et elle devient :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega}\sum_{n}\int_{\mathrm{ZB}} d\mathbf{k}\rho_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.44}$$

avec

$$\rho_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left|\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right|^2. \tag{2.45}$$

L'intégrale sur la zone de Brillouin peut être transformée en une somme discrète de $N_k$ points pour un calcul numérique de cette manière :

$$\frac{1}{\Omega}\int_{ZB} d\mathbf{k} \longrightarrow \frac{1}{N_k}\sum_{\mathbf{k}} \tag{2.46}$$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, pour mieux décrire les propriétés d'un système donné avec une base d'ondes planes, il faut considérer une énergie cinétique de coupure pouvant prendre en compte toutes les oscillations de $\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Cela n'est pas toujours envisageable. Un tel problème peut se poser si on veut prendre en compte le comportement oscillatoire des fonctions d'ondes électroniques à proximité des noyaux impliquant une grande énergie de coupure. Ainsi pour réduire le coût computationnel, les pseudopotentiels ou les ondes planes augmentées sont souvent utilisés.

#### 2.1.4.2 Méthodes des pseudopotentiels

Dans les molécules et les solides, ce sont les électrons de valence qui s'impliquent dans la formation des liaisons. Ainsi, les électrons des couches internes (ou électrons de cœur) n'intervenant pas directement dans la plupart des processus physico-chimiques et étant peu sensibles aux potentiels générés par les noyaux environnants peuvent être intégrés avec le noyau. Ainsi, l'interaction entre les électrons de valence et l'ensemble noyau-électrons de cœur peut être décrite en faisant appel aux pseudopotentiels.
Les méthodes de pseudopotentiel permettent de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'onde planes. Dans ces méthodes, à la place du potentiel ionique $V_{Ne}$, un pseudopotentiel $V_{ps}$ agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions $\phi_{ps}$, sera utilisé afin d'obtenir les mêmes valeurs propres que les vraies fonctions $\phi_i$ dans l'équation de Schrödinger. Autrement dit, au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel doit se réduire au potentiel ionique de telle sorte que la pseudo-fonction soit égale à la vraie fonction d'onde. Ceci peut se traduire par les relations suivantes

$$\begin{aligned} V_{ps}(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) \quad \text{pour } |\mathbf{r}| \geq r_c \\ \phi_{ps}(\mathbf{r}) &= \phi(\mathbf{r}) \quad \text{pour } |\mathbf{r}| \geq r_c \end{aligned} \tag{2.47}$$

Le rayon de coupure $r_c$ définit la limite de la région de cœur et doit être optimisé pour chaque orbitale.
Etant donné qu'un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques afin d'être utilisé dans un solide, celui-ci doit être transférable et susceptible d'assurer une réduction importante des temps de calcul tout en assurant une grande précision des propriétés physiques et/ou chimiques. Ainsi, les *pseudopotentiels à norme conservée*, caractérisés par la conservation de la charge dans la région de cœur, présentent une bonne transférabilité par contre leur convergence est beaucoup plus lente que celle des *pseudopotentiels ultra doux* (en anglais, ultra-soft pseudopotentials, USPP). Ces derniers dont la première génération a été proposée par Vanderbilt [94] s'affranchissent la conservation de la norme, mais présentent l'avantage d'une réduction importante des

temps de calcul dû à l'utilisation d'un nombre d'ondes planes plus petit par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée et donc d'une énergie de coupure plus faible. Les inconvénients de ces pseudopotentiels ultra doux découlent de la complexité de leur construction et de leur implémentation dans un code de calcul. Ils souffrent aussi d'un problème de transférabilité dans certains matériaux comme les matériaux à fort moment magnétique. La méthode des ondes planes augmentées (en anglais, projector augmented wave, PAW) a été ainsi introduite pour obtenir de meilleures performances.

#### 2.1.4.3 Méthode des ondes planes augmentées de projecteurs (PAW)

La méthode PAW a été développée par Blöchl [95] pour réduire la taille de la base et améliorer la précision des calculs. Reposant sur les mêmes idées que les pseudopotentiels ultra doux, l'approche PAW consiste à développer les fonctions d'ondes dans des bases différentes en séparant celles-ci en une partie localisée dans la région de cœur et une autre plus lisse délocalisée dans l'espace. Ainsi, les pseudo-fonctions lisses seront traitées, en utilisant des ondes planes alors qu'une base de fonction d'ondes atomiques sera utilisée pour représenter les fonctions localisées. D'un point de vue conceptuel, le formalisme consiste à définir des sphères centrées sur les positions atomiques à l'intérieur desquelles on calcule la contributions des fonctions localisées. Tout l'espace sera peuplé , par la suite, de fonctions lisses représentées par des ondes planes et la contribution de ces pseudo-fonctions est calculée. Mais celle-ci comprend une composante provenant de l'intérieur de la sphère qui doit être retirée car la contribution de la véritable fonction d'onde y a déjà été calculée. Ainsi, une projection des pseudo-fonctions à l'intérieur des sphères et un retrait de leurs composantes permet d'obtenir la solution exacte. Un schéma illustratif du principe est représenté la figure 2.2 [96]

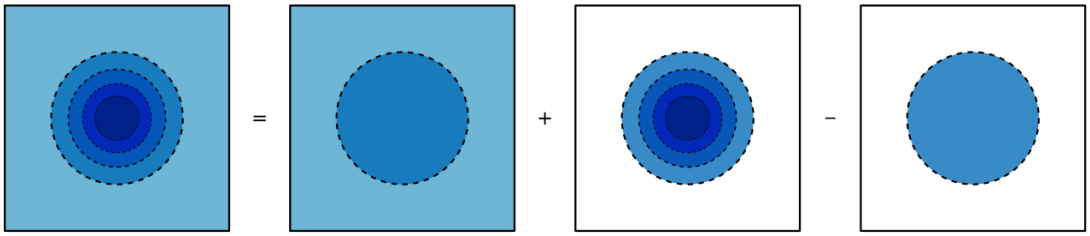


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du formalisme PAW

La méthode PAW est implémentée dans le code VASP utilisé dans ce travail. Nous allons décrire brièvement ce code de calcul dans la partie suivante.

#### 2.1.4.4 Code VASP

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [97, 98, 99] est un programme de calcul des structures électroniques de la matière condensée qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'approche périodique est utilisée dans ce programme qui est adapté à l'étude des solides et des surfaces, avec l'utilisation des conditions aux limites périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques. L'énergie d'interaction des électrons de valence avec le système noyau-électrons de cœur peut être évaluée dans le code

VASP en utilisant la méthode des pseudopotentiels ultra doux ou celle des ondes planes augmentées de projecteurs.
Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points **k** dans la zone de Brillouin. Cependant, numériquement un nombre fini de points **k** est considéré dans un calcul pour échantillonner l'espace réciproque. Dans ce cas, un maillage de points sera défini dans l'espace des vecteurs d'ondes. La méthode de Monkhorst-Pack [100] est l'une des méthodes utilisée dans VASP. Elle présente l'avantage de générer une grille uniforme de points **k**, déterminée par cette formule :

$$\mathbf{k}_{n_1,n_2,n_3} = \sum_{i=\alpha}^{3} \frac{2n_\alpha - 2 + \delta_\alpha}{2\mathrm{N}_\alpha}\mathbf{G}_\alpha \tag{2.48}$$

où $\delta_\alpha = (0,1)$, $n_\alpha = 1,2,3,...,\mathrm{N}_\alpha$ avec $\mathrm{N}_\alpha$ le nombre de subdivisions suivant la direction $\alpha$ et $\mathbf{G}_\alpha$ un vecteur de base du réseau réciproque. Si $\delta_\alpha = 1$, le point de haut symétrie $\Gamma$ ne sera pas au centre de zone.
La détermination de l'état fondamental électronique dans VASP se fait de façon itérative. La diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham dans le processus itératif peut se faire avec des algorithmes reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [101], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Les forces sont déterminées par l'utilisation du théorème de Hellman-Feynman [102]. L'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [103] et gradients conjugués [104].

## 2.2 Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) classique est une méthode de simulation numérique très puissante pour étudier les processus physiques et chimiques à l'échelle atomique. Depuis les premiers travaux datant des années 1950, cette technique ne cesse de constituer un outil essentiel dans le domaine de la modélisation du fait de sa possibilité à explorer des systèmes de taille atomique et moléculaire ainsi que des gros systèmes contrairement aux méthodes *ab initio* qui sont limitées aux systèmes relativement petits. Elle est souvent utilisée pour la détermination des propriétés structurales [54, 55, 60, 105], dynamiques [106, 107, 108, 109], thermiques [110, 111, 112, 113, 114] et spectroscopiques [115] d'une large gamme de systèmes.
La dynamique moléculaire constitue alors un outil d'investigation très précieux et complémentaire à l'expérience pour mieux interpréter les résultats qui en découle. En principe, elle est fondée sur la mécanique newtonienne. Nous allons présenter dans les parties suivantes les concepts de base de la dynamique moléculaire.

### 2.2.1 Equations du mouvement et intégration numérique

Contrairement aux approches quantiques dont l'évolution temporelle d'une particule donnée est décrite par l'équation de Schrödinger, en dynamique moléculaire classique la trajectoire de chaque particule est déterminée par les lois de la mécanique classique. En effet, chaque particule du système à étudier est en interaction avec les autres particules, et est assimilée à une masse

ponctuelle. La force totale **F** agissant sur cette particule vérifie dans la deuxième loi de Newton :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \tag{2.49}$$

où $m_i$ est la masse de la particule $i$ et $\ddot{\mathbf{r}}_i$ son accélération.
La force $\mathbf{F}_i$ dans l'Eq.2.49, appelée aussi équation du mouvement, est définie comme étant la dérivée de l'énergie potentielle du système par rapport au déplacement de la particule $i$ et s'exprime par :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathrm{V} \tag{2.50}$$

avec

$$\nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y_i}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z_i}\mathbf{k} \tag{2.51}$$

où V est le potentiel dépendant de l'ensemble des positions des N particules du système $\{\mathbf{r}_i, ...., \mathbf{r}_\mathrm{N}\}$. Ainsi, décrire un système tridimensionnel de N particules revient à résoudre un système de 3N équations différentielles du second ordre.
Pour résoudre numériquement les équations différentielles ou équations du mouvement, il est nécessaire de les discrétiser. Pour cela, il faut donc un algorithme d'intégration qui doit assurer au minimum la conservation de l'énergie totale du système isolé. De nos jours, de nombreux algorithmes pour intégrer ces équations ont été développés, parmi eux, nous pouvons citer le prédicteur-correcteur de Gear [116], les algorithmes d'Euler [117] et les trois algorithmes de Verlet : le Verlet simple [118], le Leapfrog Verlet (LFV) [119] et le Velocity Verlet (VV) [120]. Ce dernier est très largement utilisé afin de résoudre les équations du mouvement dans de nombreux codes de dynamique moléculaire. Il est utilisé dans notre étude. Nous allons présenter succinctement le principe de cet algorithme.

### 2.2.2 Algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet repose sur le développement de Taylor des positions par rapport au temps de la façon suivante :

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right) \tag{2.52}$$

$$\mathbf{r}(t-\Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right) \tag{2.53}$$

En additionnant ces deux équations, on obtient :

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) + \mathbf{r}(t-\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right) \tag{2.54}$$

et la nouvelle position au temps $t+\Delta t$ s'écrit :

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right). \tag{2.55}$$

A partir cette expression, on peut ainsi suivre l'évolution de la position des particules puisque la position ultérieure à l'instant $t$ peut être déterminée par la position au temps antérieur et au temps $t$.
Ensuite une soustraction des Eq.2.52 et Eq.2.53 permet d'obtenir l'expression de la vitesse :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}\left((\Delta t)^2\right). \tag{2.56}$$

Le calcul de la vitesse d'une particule au temps $t$ demande au préalable de calculer sa position au temps $t+\Delta t$. Et ceci se traduit par un décalage sur la connaissance de la vitesse et de la position, ce qui fait partie des points faibles de cet algorithme. La différence d'ordre sur l'erreur dans le calcul de la vitesse (ordre deux) et de la position (ordre quatre) constitue l'inconvénient majeur.

### 2.2.3 Algorithme Velocity Verlet

Cet algorithme a été proposé par Swope et al. [120] et il dérive de celui de Verlet et permet de contourner le problème du décalage temporel sur la connaissance de la vitesse et de la position. Contrairement à l'algorithme précédent, dans cet algorithme on peut déterminer non seulement la position au temps $t+\Delta t/2$ mais aussi la vitesse après une itération $\Delta t$. Pour déterminer ces dernières, on applique un développement de Taylor à l'ordre deux pour $\mathbf{r}(t+\Delta t)$ et un développement à l'ordre un pour $\mathbf{v}(t+\Delta t)$ et on obtient les équations suivantes :

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \tag{2.57}$$

$$\mathbf{v}\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t. \tag{2.58}$$

La combinaison de ces deux équations donne l'expression suivante pour la position :

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \tag{2.59}$$

et la vitesse au temps $t+\Delta t$ :

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\mathbf{F}(t+\Delta t)}{2m}\Delta t. \tag{2.60}$$

Avec cet algorithme d'intégration des équations du mouvement, les positions, les forces et les vitesses au temps $t+\Delta t$ sont donc calculées en quatre étapes consécutives :

1. $\mathbf{v}\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t$
2. $\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t$

3. Calcul des nouvelles forces $\mathbf{F}(t+\Delta t)$ à partir de $\mathbf{r}(t+\Delta t)$
4. $\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\mathbf{F}(t+\Delta t)}{2m}\Delta t$

L'algorithme Velocity Verlet présente l'avantage d'une stabilité numérique et d'une réversibilité temporelle c'est à dire l'invariance des trajectoires par la transformation $t = -t$.

### 2.2.4 Conditions aux limites périodiques

Les simulations numériques sont réalisées sur des systèmes finis de quelques dizaines ou milliers d'atomes. Aujourd'hui avec le développement des calculateurs super-puissants, on peut simuler des systèmes avec des centaines de milliers d'atomes. Cependant ce nombre est très faible par rapport au nombre d'atomes dans un système réel considéré comme infini. Ainsi, pour reproduire par simulations les résultats expérimentaux où les études sont réalisées sur des systèmes réels constitués de quelques moles, les conditions aux limites périodiques sont souvent appliquées. Le principe consiste à répéter infiniment suivant un nombre donné de directions spatiales la boîte de simulation initiale. Au cours de la simulation lorsqu'une particule se déplace dans la boîte d'origine, son image périodique dans chacune des boîtes voisines se déplace de la même manière. Ainsi lorsque celle-ci sort de la boîte de simulation, une de ses images entrera par la face opposée. Un schéma illustratif du principe pour un système à deux dimensions est représenté dans la figure 2.3. Les conditions aux limites périodiques permettent ainsi de conserver le nombre de particules dans la boîte de simulation.

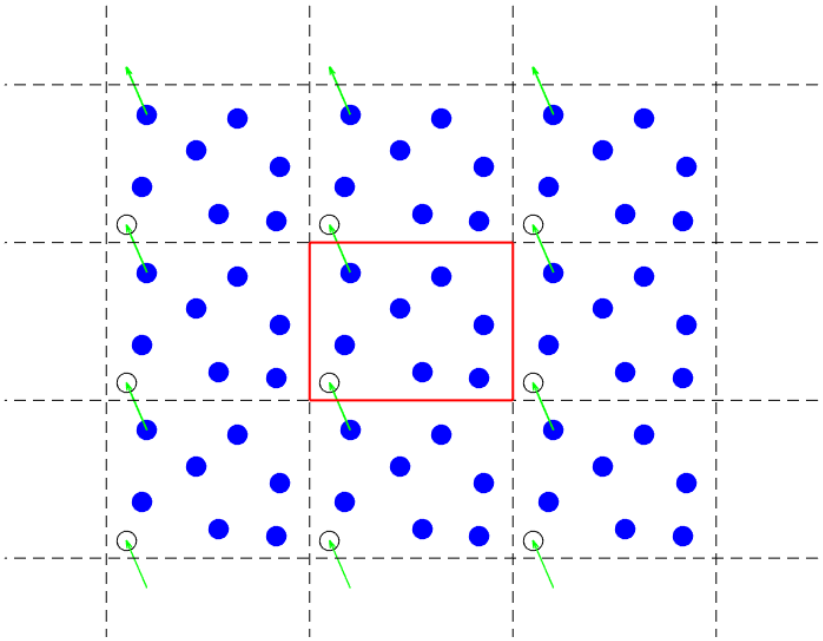

FIGURE 2.3 – Schéma de principe des conditions aux limites périodiques à deux dimensions

L'utilisation des conditions aux limites périodiques nous permet ainsi de faire des simulations plus

réalistes. On trouve aussi leur intérêt dans le calcul des forces interatomiques, par exemple si on considère les particules de la boîte de simulation proches des faces, certains de leurs premiers voisins se trouvent dans les boites immédiatement répliquées et l'application des conditions aux limites périodiques permet de mieux prendre en compte les interactions qui en résultent par le biais du potentiel interatomique utilisé pour décrire le système à étudier. Nous allons présenter dans la partie suivante quelques potentiels d'interaction.

### 2.2.5 Potentiels interatomiques

En dynamique moléculaire classique les forces interatomiques sont déduites à partir d'un potentiel paramétré susceptible de décrire le mieux possible le potentiel réel du système étudié afin de déterminer avec une grande précision les grandeurs ou les propriétés recherchées. Donc le potentiel utilisé joue un rôle déterminant dans la description du système.
Aujourd'hui, de nombreux potentiels ont été proposés avec plus ou moins de succès selon le système étudié. Parmi eux, deux grandes catégories peuvent être distinguées : les potentiels de paires et les potentiels à plusieurs corps. Dans la première catégorie, on peut trouver le potentiel de Morse [121] qui est très utilisé pour décrire les molécules diatomiques dont la forme analytique est donnée dans la formule suivante :

$$\mathrm{V}\left(r_{ij}\right) = \mathrm{D}_e\left(1 - e^{-\alpha\left(r_{ij}-r_0\right)}\right)^2, \tag{2.61}$$

le potentiel de Lennard-Jones, un modèle souvent utilisé pour décrire les interactions interatomiques au sein d'un gaz monoatomique et ayant pour expression :

$$\mathrm{V}\left(r_{ij}\right) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] = \varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{2.62}$$

où $r_{ij}$ est la distance entre les particules $i$ et $j$, $r_0$ est la distance de liaison inter-particule à l'équilibre, $\sigma$ la distance à laquelle le potentiel s'annule et $\mathrm{D}_e$ et $\varepsilon$ (respectivement dans le potentiel de Morse et de Lennard-Jones) sont des paramètres qui mesurent la profondeur du puits de potentiel. Le paramètre $\alpha$ dans le potentiel de Morse caractérise la largeur du puits de potentiel. D'autres modèles de potentiel que nous ne présentons pas ici existent et dépendent du système étudié.
Dans le cas de la silice amorphe, plusieurs potentiels ont été utilisés pour une meilleure description des interactions interatomiques et donc de ses propriétés physico-chimiques. Parmi eux, il y a les potentiels à 3 corps comme ceux développés par Feuston et Garofalini [122] ou Jin et al. [106] et les potentiels de paires proposés par Tsuneyuki et al. [123] ou van Beest et al. [124].
Dans ce travail de thèse, une partie de l'étude est réalisée avec l'utilisation de la dynamique moléculaire classique. Dans nos simulations nous avons utilisé le potentiel proposé par B.W.H. van Beest, G.J. Kramer et R.A. Santen [124] pour étudier les silicates, aussi appelé, dans la communauté scientifique, potentiel BKS. Ce potentiel est beaucoup utilisé pour étudier la structure [19, 12, 105], la dynamique [74, 125, 126, 127] de la silice amorphe ainsi que ses propriétés thermiques [110, 128, 129, 130] et il donne une bonne reproduction des différentes données expérimentales.

L'expression du potentiel BKS dans sa forme originale s'écrit :

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \tag{2.63}$$

Le potentiel BKS est constitué de trois termes. Le premier terme décrit les interaction de Coulomb entre les charges ponctuelles que portent les différentes particules du système. Le deuxième terme représente les répulsions à courte portée, appelé terme de Buckingham et enfin le dernier terme qui prend en compte les interactions de Van der Waals. Les paramètres $A_{ij}$, $B_{ij}$ et $C_{ij}$ sont obtenus à partir de calculs *ab initio* sur de petites molécules contenant des tétraèdres $SiO_4$ telles que les molécules $H_4SiO_4$ et $H_6Si_2O_7$, et leurs valeurs sont représentées dans le tableau suivant :

| Paire $i$ - $j$ | $A_{ij}$ [eV] | $B_{ij}$ [Å$^{-1}$] | $C_{ij}$ [eVÅ$^6$] |
|---|---|---|---|
| O - O | 1388.7730 | 2.76000 | 175.000 |
| Si - O | 18003.7572 | 4.87318 | 133.5381 |

TABLEAU 2.1 – Valeurs des parmètres $A_{ij}$, $B_{ij}$ et $C_{ij}$ du potentiel BKS pour les différentes paires

Notons que pour la paire Si-Si, seule la répulsion due aux interactions de Coulomb est prise en compte. Le paramètre libre décrivant ces interactions est la charge $q_{Si}$ du silicium. Pour prendre en compte la condition de neutralité, $q_O = -1/2 q_{Si}$ (avec $q_{Si} = 2.4e$ et donc $q_O = -1.2e$, avec $e = 1.60210^{19}$ C).
Le potentiel d'interaction entre les paires d'atomes Si – O et O – O en fonction de la distance entre les deux atomes est représenté sur la figure 2.4 en traits continus. Nous remarquons que celui-ci montre un comportement attractif pour de faibles distances aussi bien pour la paire Si – O que pour la paire O – O. Il est possible de trouver de telles distances interatomiques à haute température, ce qui pourrait engendrer un recouvrement non physique des atomes concernés.
Pour éviter qu'une telle situation se présente, Le potentiel BKS a été corrigé avec un terme de la forme $V_{corr} \sim 1/r^{40}$ [131] et est représenté en tirets dans la figure 2.4. Il est à noter que cette correction ne modifie en rien les valeurs du potentiel pour les distances supérieures à 1.2 Å.

### 2.2.6 Interactions de Coulomb et sommation d'Ewald à 3D

Comme nous l'avons vu, dans l'expression du potentiel BKS, il existe un terme dû aux interactions Coulombiennes. Ainsi, pour un système constitué de N particules se trouvant aux positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, ..., \mathbf{r}_N$, et ayant respectivement de charges ponctuelles $q_1, q_2, q_3, ..., q_N$, l'énergie potentielle d'interaction Coulombienne s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad i \neq j \tag{2.64}$$

où $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$. Cette expression ne prend en compte que les interactions entre les particules à l'intérieur de la boîte de simulation (système fini). Cependant en appliquant les conditions aux limites périodiques suivant les trois directions spatiales, chaque particule de charge $q_i$, localisée à

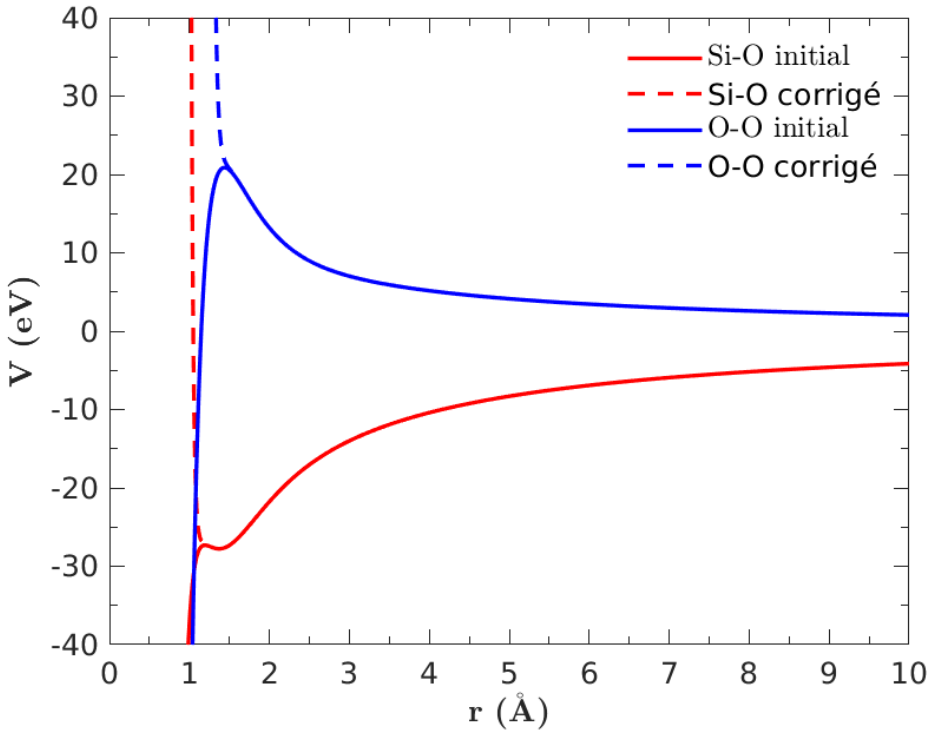


FIGURE 2.4 – Potentiel BKS pour les paires Si – O et O – O avec et sans correction

la position $\mathbf{r}_i$, va posséder une particule image de même charge à la position $\mathbf{r}_i + n_x\mathbf{a}_1 + n_y\mathbf{a}_2 + n_z\mathbf{a}_3$ dans les autres cellules ; $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ désignent les vecteurs de base définissant la cellule unitaire (ou boîte de simulation) et $n_x$, $n_y$, $n_z$ sont des nombres entiers relatifs. L'énergie d'interaction Coulombienne totale doit inclure les interactions entre les images périodiques. Ainsi, son expression devient :

$$\mathrm{V} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}}{}' \sum_{i=1}^{\mathrm{N}}\sum_{j=1}^{\mathrm{N}} \frac{\mathrm{q}_i \mathrm{q}_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \tag{2.65}$$

où le symbole prime « $'$ » est introduit pour exclure les termes pour lesquels $i = j$ pour $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ et

$$|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}| = \sqrt{\left(x_{ij} + n_x\mathrm{L}\right)^2 + \left(y_{ij} + n_y\mathrm{L}\right)^2 + \left(z_{ij} + n_z\mathrm{L}\right)^2} \tag{2.66}$$

pour une cellule de forme cubique où $\mathrm{L} = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3|$.
La somme infinie dans l'Eq.2.65 prend en compte les interactions à courte et longue portée mais elle converge lentement et dépend de l'ordre de la sommation. Afin d'obtenir une convergence rapide et absolue de l'énergie totale d'interaction Coulombienne, on utilise la méthode de la sommation d'Ewald permettant de transformer celle-ci en sommations qui convergent rapidement. Le principe consiste à écranter les charges ponctuelles $\mathrm{q}_i$ associé à chaque particule du système par une distribution gaussienne de charges à symétrie sphérique $\rho(\mathbf{r})$ de même amplitude et de signe opposé (figure 2.5 [132]) de la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\kappa^3}{\pi^{3/2}} \sum_i^N q_i \exp\left(-\kappa^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^2\right) \tag{2.67}$$

avec

$$\kappa = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \tag{2.68}$$

où σ est la largeur de la distribution gaussienne.

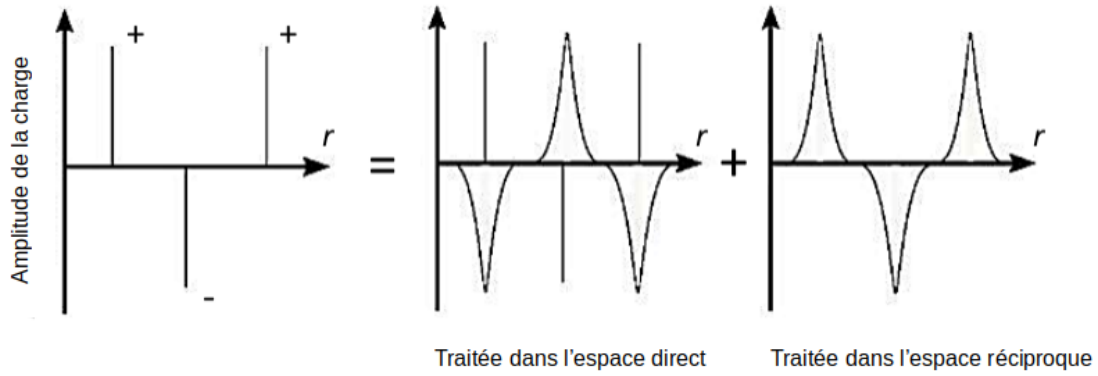


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de la sommation d'Ewald

L'écrantage des charges par une distribution gaussienne a un effet important car l'énergie potentielle peut être divisée en deux contributions : une contribution $V_r$, créée par la distribution écrantée $\rho(\mathbf{r}) - \rho_k(\mathbf{r})$ et une contribution $V_\kappa$, liée à la distribution d'écrantage. Après calculs, l'expression finale de l'énergie totale d'interaction Coulombienne s'écrit :

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}{}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}\left(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|\right)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \\ &+ \frac{\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\kappa^2} e^{\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right)} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}_{ij}} - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\ &= V_r + V_\kappa - V_s \end{aligned} \tag{2.69}$$

avec

$$\begin{aligned} V_r &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}{}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}\left(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|\right)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \\ V_\kappa &= \frac{\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\kappa^2} e^{\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right)} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}_{ij}} \\ V_s &= \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \tag{2.70}$$

La sommation $V_r$ décrit les interactions à courte portée et converge rapidement dans l'espace direct. Elle est tronquée par la fonction d'erreur complémentaire erfc qui est définie par :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} \, \mathrm{d}t. \tag{2.71}$$

Le terme $V_\kappa$ permet de calculer les interactions à longue portée dans l'espace réciproque où il converge rapidement. Ce terme est tronqué par la fonction $e^{(-k^2/4\kappa^2)}$. Le dernier terme de la sommation, $V_s$ ("self terme") est un terme de correction prenant en compte l'interaction d'une particule avec elle-même.
Numériquement, la méthode de la sommation d'Ewald requiert un choix des paramètres $\kappa$ et $k_{max}$ (qui est la valeur maximale de chaque composante du vecteur **k**, et qui pratiquement fixe le nombre de vecteurs de l'espace réciproque à impliquer dans le calcul des interactions Coulombiennes).
Pour ce choix, nous avons calculé l'énergie potentielle V pour des valeurs de $\kappa$ différentes pour des valeurs de $k_{max}$ fixées. Sur la figure 2.6, nous avons représenté l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de ces paramètres et nous observons que l'énergie potentielle présente un plateau et ne varie plus en fonction $\kappa$ pour les différentes de $k_{max}$ (figure 2.6). Ainsi les valeurs des deux paramètres $\kappa$ et $k_{max}$ doivent être choisies dans cette région. Pour cela, nous avons choisi pour ce travail, les valeurs $\kappa = 6/L$ et $k_{max} = 8$.

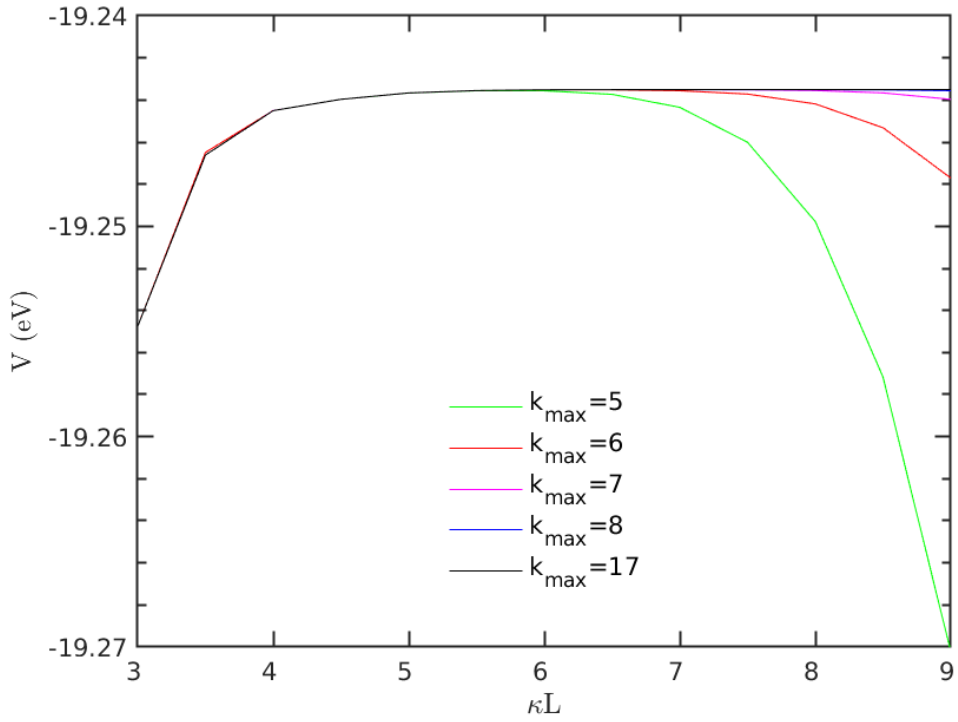


FIGURE 2.6 – Evolution de l'énergie potentielle moyenne V par particule en fonction du paramètre $\kappa$ pour différentes valeurs de $k_{max}$

Avec la sommation d'Ewald, l'énergie totale d'interaction Coulombienne entre les particules peut être calculée à courte et à longue portée avec une convergence rapide et absolue ce qui permet de déterminer l'énergie potentielle du système. Cette dernière, additionnée à l'énergie cinétique conduit à l'énergie du système qui est une grandeur conservative. Cependant un système évolue sous les contraintes définies par le milieu dans lequel il se trouve, et celles-ci contribuent à l'énergie totale. Dans ce qui suit nous allons présenter quelques ensembles statistiques utilisés pour représenter ces environements.

### 2.2.7 Ensembles statistiques

Les systèmes étudiés par l'expérience sont souvent à l'échelle macroscopique. A cette échelle l'état thermodynamique d'un système donné est décrit par un certain nombre de grandeurs macroscopiques telles que l'énergie, la température, la pression, le volume, le nombre de particules etc. Pour une étude donnée, certaines de ces grandeurs peuvent être fixées, constituant alors des contraintes imposées au système. A partir de celles-ci on peut définir l'ensemble statistique (ou ensemble thermodynamique) du système. La notion d'ensemble statistique a été introduite par Josiah Willard Gibbs en 1902 et il définit un ensemble statistique comme une abstraction qui consiste à considérer une collection de répliques d'un système physique dans l'ensemble des états accessibles où il est susceptible de se trouver, compte tenu des contraintes extérieures qui lui sont imposées . Quatre principaux ensembles statistiques sont utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire :

- **Ensemble microcanonique (NVE)** : dans cet ensemble le système est considéré comme isolé, ce qui signifie que les échanges de masse ou d'énergie entre celui-ci et le milieu extérieur sont impossibles. Ceci se traduit par la conservation de son énergie totale E, de son volume V ainsi que du nombre de particules N qu'il contient.

- **Ensemble canonique (NVT)** : dans ce cas, le système est caractérisé par son nombre de particule N, son volume V et sa température T qui sont considérés comme des constantes. Un tel ensemble peut être idéalisé en couplant le système avec un thermostat de température T se comportant comme un réservoir supposé infini d'énergie.

- **Ensemble isotherme-isobare (NPT)** : c'est l'ensemble statistique correspondant à un système contenant N particules en contact avec un barostat de pression P et un thermostat de température T pouvant échanger de l'énergie mais pas de matière. Etant donné que le barostat et le thermostat sont plus grands que le système considéré, ils vont imposer respectivement leur pression et leur température à celui-ci. Cet ensemble peut être utilisé pour étudier des changements structuraux suite à un changement de phase ou une variation de pression.

- **Ensemble grand canonique** ($\mu$VT) : il correspond au cas où le système de volume donné V est en contact avec un thermostat de température T et un réservoir de particules de potentiel chimique $\mu$. Pour un tel système les variables telles que la température, le volume et le potentiel chimique sont conservés.

### 2.2.8 Notion de thermostats

Comme il a été mentionné plus haut, l'énergie obtenue par simulations de dynamique moléculaire, en intégrant les équations du mouvement, est une constante. L'ensemble thermodynamique approprié à une telle simulation est l'ensemble microcanonique. En pratique les systèmes étudiés en laboratoire sont souvent placés sous température et/ou pression contrôlée. Ainsi pour contrôler la température ou la pression au cours d'une simulation, il suffit de travailler dans l'ensemble statistique adéquat. Pour travailler à une température donnée, on couple le système à un

thermostat. Ce dernier permet au système de garder une énergie cinétique égale à celle correspondant à la température cinétique désirée. Pour cela, les vitesses des particules du système sont modifiées au cours de la simulation. La température cinétique à un instant $t$ donné peut être définie de la manière suivante :

$$\mathrm{T}(t) = \frac{2\mathrm{E}_c(t)}{3\mathrm{N}k_\mathrm{B}} \tag{2.72}$$

où $k_\mathrm{B}$ est la constante de Bolztmann, N le nombre de particules du système et $\mathrm{E}_c$ son énergie cinétique.
Ainsi pour contrôler la température d'un système donné, plusieurs thermostats plus ou moins sophistiqués ont été proposés, on peut citer : le thermostat d'Andersen [133], le thermostat de Berendsen [134], le thermostat de Nosé-Hoover [135, 136, 137], le thermostat de Langevin [138] ou la renormalisation stochastique des vitesses [139]. Nous allons présenter brièvement dans les paragraphes suivants certains de ces thermostats.

**Thermostat de Berendsen**
C'est l'une des méthodes que l'on peut utiliser pour assurer le maintien de la température de la cellule de simulation à une température donnée. Elle repose sur la renormalisation des vitesses ($\mathbf{v} \rightarrow \lambda\mathbf{v}$) pour chaque pas d'intégration de telle sorte que la variation de température soit proportionnelle à la différence entre la température instantanée et la température désirée $\mathrm{T}_0$ :

$$\frac{d\mathrm{T}(t)}{dt} = \frac{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}(t)}{\tau} \tag{2.73}$$

où $\tau$ est le paramètre de couplage. Le facteur d'échelle permettant la renormalisation des vitesses s'écrit alors :

$$\lambda^2(t) = 1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left(\frac{\mathrm{T}_0}{\mathrm{T}(t)} - 1\right) \tag{2.74}$$

Dans la limite où le paramètre de couplage $\tau$ tend vers l'infini, le facteur va tendre vers l'unité, ceci rend le thermostat inactif et la simulation n'est rien d'autre que celle réalisée dans l'ensemble microcanique. Par contre des valeurs petites de $\tau$ provoquent des fluctuations de température non réalistes. Alors pour une valeur de $\tau$ égale au pas de simulation $\Delta t$, le thermostat de Berendsen revient au même que la méthode de la renormalisation simple où $\lambda = \sqrt{\mathrm{T}_0/\mathrm{T}(t)}$.
Le thermostat de Berendsen a l'avantage de relaxer efficacement le système à la température demandée. Cependant, il ne permet pas de décrire correctement les fluctuations dans l'ensemble canonique.

**Thermostat de Nosé-Hoover**
Cette approche, plus rigoureuse, initiée par Nosé [135] et développée par Hoover [137] par la suite, permet de faire des simulations dans des conditions de température constante plus réalistes et constitue d'ailleurs l'une des méthodes les plus précises et les plus efficaces pour les simulations de dynamique moléculaire à température constante. L'approche consiste à introduire dans les

équations du mouvement un degré de liberté supplémentaire, $s$ se comportant comme un système externe assimilable au thermostat du système. Les équations du mouvement pour les particules se réécrivent :

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{m_i s^2}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{2\dot{s}}{s}\dot{\mathbf{r}}_i \tag{2.75}$$

et l'équation d'évolution temporelle pour $s$ s'exprime sous cette forme :

$$\mathrm{Q}\ddot{s} = \sum_i m_i s\dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{g}{s}k_\mathrm{B}\mathrm{T} \tag{2.76}$$

où Q désigne la masse associée au degré de liberté supplémentaire $s$.
L'interaction entre le système d'étude et la variable $s$ permet un échange d'énergie entre les deux. Cette échange d'énergie entraîne la régulation de la température du système. L'énergie de l'ensemble est conservée au cours de la simulation. Avec cette méthode on peut réaliser des simulations de dynamique moléculaire à température constante sans recalibrage des vitesses.

Jusqu'ici nous avons présenté la dynamique moléculaire classique qui utilise un champs de force pour calculer les forces interatomiques. Dans la partie suivante nous allons présenter brièvement une autre méthode de dynamique moléculaire dite *ab initio*.

### 2.2.9 Dynamique moléculaire *ab initio*

Contrairement à la dynamique moléculaire classique où les forces sur les atomes dérivent d'un champ de force, avec la dynamique moléculaire *ab initio*, les forces atomiques pour chaque configuration sont obtenues par calcul de la structure électronique. En fonction de la manière de traiter les degrés de libertés des noyaux et ceux des électrons, la dynamique moléculaire *ab initio* peut être classifiée en deux principales catégories : la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD pour Born-Oppenheimer molecular dynamics en anglais) et la dynamique moléculaire dite de Car-Parrinello (CPMD pour Car-Parrinello molecular dynamics en anglais)

#### 2.2.9.1 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer

Dans cette approche, le calcul de la structure électronique pour chaque pas de simulation est réalisé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Autrement dit pour chaque pas d'intégration, les noyaux sont considérés comme étant fixes et la description de la structure électronique revient à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Les positions nucléaires vont évoluer selon la dynamique moléculaire classique et la dépendance temporelle de la structure électronique résulte des mouvements des noyaux. Les équations du mouvement pour l'état fondamental s'écrivent :

$$\mathrm{M_I}\ddot{\mathbf{R}}_\mathrm{I} = -\nabla_{\mathbf{R}_\mathrm{I}} \min_{\Psi_0}\{\langle\Psi_0|\hat{\mathrm{H}}|\Psi_0\rangle\} \tag{2.77}$$

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \tag{2.78}$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien électronique et $\Psi_0$ la fonction d'onde de l'état fondamental du système à N électrons. L'énergie électronique $E_0$ associée doit être minimisée à chaque pas de simulation.

#### 2.2.9.2 Dynamique moléculaire Car-Parrinello

Dans l'approche précédente l'intégration des équations de mouvement est faite sur l'échelle de temps des noyaux. Cela revient à résoudre le problème de la structure électronique pour chaque pas de dynamique moléculaire de manière auto-cohérente. Si la dynamique des électrons est considérée, ceci n'est pas nécessaire puisque que la fonction d'onde peut être propagée en appliquant l'hamiltonien dépendant du temps à la fonction d'onde initiale qui, elle même, est obtenue initialement de façon auto-cohérente. Cependant, étant donné que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux, le pas de temps utilisé pour intégrer les équations de mouvement sera donc celui permettant d'intégrer l'équation d'évolution des électrons et ceci est coûteux pour des temps de simulation longs. Pour réduire le coût computationnel et le problème à deux composantes, quantique et classique, de la dynamique Born-Oppenheimer, R. Car et M. Parrinello [140] ont proposé une approche qui consiste à exploiter la séparation des échelles de temps entre la dynamique des noyaux et celle des électrons. En mécanique classique, la différence d'échelles de temps est vue comme une différence d'échelles d'énergie. Cela permet de ramener le problème mixte à un problème à deux composantes purement classiques ayant chacune sa propre échelle d'énergie. Ainsi R. Car et M. Parrinello proposèrent d'exprimer le Lagrangien du système dynamique (énergie cinétique, énergie potentielle) sous la forme :

$$\begin{aligned} L = &\frac{1}{2}\mu\sum_i \int d\mathbf{r}\left|\dot{\psi}_i(\mathbf{r})\right|^2 + \frac{1}{2}\sum_I M_I\dot{\mathbf{R}}_I^2 \\ &+ \sum_{i,j}\Lambda_{ij}\left(\int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij}\right) - E\left[\{\psi_i\},\{\mathbf{R}_I\}\right] \end{aligned} \tag{2.79}$$

où $\mu$ est une masse fictive associé aux fonctions monoélectroniques et les $\Lambda_{ij}$ sont des multiplicateurs de Lagrange introduits afin de s'assurer que la condition $\langle\psi_i \mid \psi_j\rangle = \delta_{ij}$ soit satisfaite dynamiquement.
Les équations du mouvement sont obtenues à partir des équations d'Euler-Lagrange usuelles :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\delta L}{\delta\dot{\psi}_i^*(\boldsymbol{r})}\right) - \frac{\delta L}{\delta\psi_i^*(\boldsymbol{r})} = 0 \tag{2.80}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{\mathbf{R}}_I}\right) - \frac{\partial L}{\partial\mathbf{R}_I} = 0 \tag{2.81}$$

conduisant aux équations du mouvement couplées suivantes :

$$M_I\ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial\mathbf{R}_I} + \frac{\partial}{\partial\mathbf{R}_I}\sum_{ij}\Lambda_{ij}\left(\int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r},t)\psi_j(\mathbf{r},t) - \delta_{ij}\right) \tag{2.82}$$

$$\mu\ddot{\psi}_i(\mathbf{r},t) = -\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*} + \frac{\delta}{\delta\psi_i^*}\sum_{ij}\Lambda_{ij}\left(\int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r},t)\psi_j(\mathbf{r},t) - \delta_{ij}\right) \tag{2.83}$$

Ainsi, dans l'approche, on voit bien que les positions des noyaux et les fonctions d'onde mono-électroniques évoluent suivant des lois similaires à celles de la mécanique classique Newtonienne. Par la suite, les équations du mouvement peuvent être intégrées en utilisant l'un des algorithmes présentés plus haut.

# Chapitre 3

# Génération de la silice amorphe : analyse structurale et dynamique

## 3.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, nous nous somme intéressés à l'étude de la conductivité thermique de la silice amorphe. Pour cela, il est nécessaire de générer au préalable des structures représentatives pour lesquelles nous allons réaliser cette étude. Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode de génération de nos modèles de structure de silice amorphe ainsi que l'analyse des propriétés structurales et dynamiques des échantillons obtenus.

## 3.2 Génération de la silice amorphe

La structure de la silice amorphe est connue comme un réseau désordonné de tétraèdres $SiO_4$ interconnectés [27]. Ainsi plusieurs modèles de structure ont été proposés pour étudier la structure de la silice amorphe ainsi que ses propriétés physico-chimiques.
Dans ce travail, nous avons considéré des modèles de structure de 78 atomes (26 groupements $SiO_2$). Nous avons préparé ces derniers en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons préalablement généré des structures par un processus de chauffage et de trempe en utilisant la dynamique moléculaire classique avec le potentiel BKS [124]. Ensuite nous avons optimisé les structures obtenues en utilisant d'une part le potentiel BKS et d'autre part l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité à des fins de comparaison.

Dans nos simulations de dynamique moléculaire classique, les atomes sont placés dans une boîte cubique dont la longueur des côtés est égale à 10.558 Å, ce qui correspond à une densité massique de 2.204 g/cm$^3$. Cette densité est équivalente à la densité expérimentale (2.200 g/cm$^3$). Les simulations sont réalisées dans l'ensemble NVE avec l'application des conditions aux limites périodiques. Pour décrire les interactions interatomiques à longue portée nous avons utilisé la méthode de la sommation d'Ewald. La première étape de l'obtention d'un matériau amorphe par trempe consiste à équilibrer un liquide à haute température avant de le tremper vers des températures basses. Pour cela, nous avons chauffé les structures jusqu'à la température de 7000 K. Les structures à l'état liquide obtenues à cette température sont relaxées pendant 350 ps (picosecondes) en utilisant un pas de temps égal à 0.7 fs (femtoseconde). Ces structures relaxées sont

ensuite trempées à 300 K avec une vitesse de trempe de 2.6 $10^{11}$ K/s. La procédure est représentée sur la figure 3.1

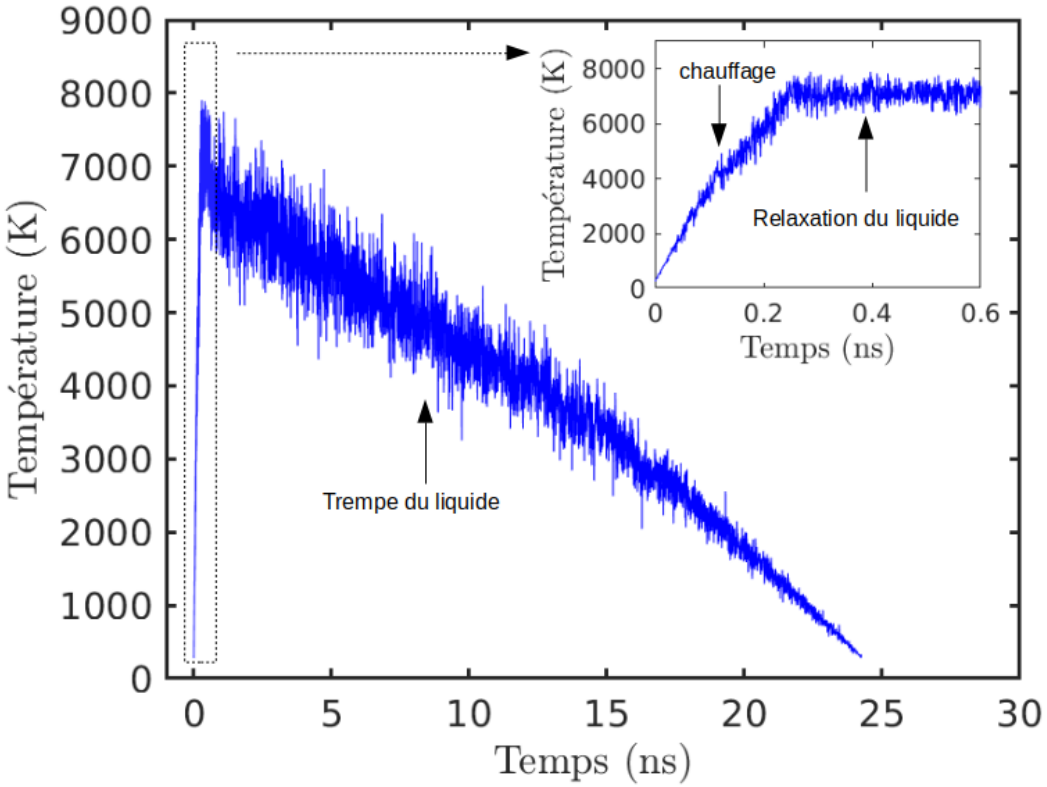


FIGURE 3.1 – Profil de la température en fonction du temps de simulation.

Par ce procédé de chauffage et de trempe, nous avons généré 10 modèles de structure de silice amorphe (à 300 K). Chacune des structures est optimisée par la suite en utilisant d'une part le potentiel BKS et d'autre part l'approche DFT. Nous allons présenter dans les parties suivantes quelques propriétés structurales et dynamiques de ces structures optimisées par ces deux méthodes.

L'optimisation des structures avec l'approche DFT a été réalisée avec le code de calcul VASP [97, 98, 99], sous l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la fonctionnelle PBE pour fixer l'énergie d'échange et de corrélation [92, 93]. Nous avons utilisé un maillage $2 \times 2 \times 2$ de points k. Une énergie de coupure de 500 eV a été considérée dans la réalisation des calculs. Après l'optimisation, les atomes sont à leurs positions d'équilibre. Les forces atomiques sont inférieures à $10^{-6}$ eV/Å.

## 3.3 Analyse structurale et dynamique

Dans cette partie nous allons analyser les propriétés structurales et dynamiques de nos structures optimisées afin de pouvoir les valider et les utiliser par la suite pour étudier la conductivité thermique de la silice amorphe. Dans ce qui suit nous allons présenter les outils mathématiques et/ou les méthodes utilisés pour déterminer ces propriétés.

Par simplicité, nous allons utiliser par la suite l' expression « échantillons DFT » pour désigner les structures optimisées en utilisant l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'expression « échantillons BKS » pour celles optimisées en utilisant le potentiel BKS.

### 3.3.1 Propriétés structurales

Dans cette partie, on se propose d'analyser les propriétés structurales de nos structures et de comparer nos résultats avec ceux de la littérature. L'objectif principal est de déterminer les fonctions de corrélation de paires, la distribution des angles de liaison et le facteur de structure élastique.

#### 3.3.1.1 Fonctions de corrélation de paires

L'un des outils pour obtenir des informations sur l'ordre local est la fonction de distribution radiale $g(r)$. Numériquement cette dernière peut être obtenue à partir du facteur de structure statique S(Q) en calculant la transformée de Fourier de celui-ci. Elle donne la probabilité de trouver une particule β à une distance r d'une particule α, prise comme référence. Le calcul de $g(r)$ nécessite une discrétisation de l'espace en intervalles $dr$ (figure 3.2) [141].

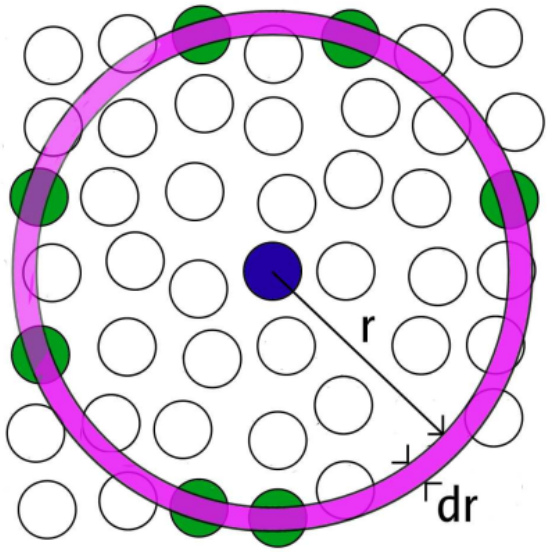


FIGURE 3.2 – Discrétisation de l'espace dans le calcul de la fonction de distribution radiale.

Notons $dn(r)$ le nombre d'atomes dans une couronne sphérique de volume $d$V, comprise entre les sphères de rayons $r$ et $r+dr$, centrées sur un atome donné. Ainsi, il est possible de déterminer $dn(r)$ par la relation suivante :

$$dn(r) = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{V}} g(r) d\mathrm{V} \tag{3.1}$$

où N est le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation et V son volume. Le volume de la couronne $d$V d'épaisseur $dr$ peut être approximé par :

$$d\mathrm{V} = \frac{4}{3}\pi(r+dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \simeq 4\pi r^2 dr \tag{3.2}$$

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

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_\beta}, \tag{3.3}$$

avec

$$\rho_\beta = \frac{N_\beta}{V} = \frac{N \times c_\beta}{V} \tag{3.4}$$

où $c_\beta$ représente la concentration de l'espèce $\beta$ ($N_\beta/N$).
Ces fonctions de distribution radiale partielles reflètent la probabilité de trouver une espèce de type $\beta$ à une distance r d'une espèce de type $\alpha$.
Nous avons calculé les fonctions de distribution radiales partielles pour les paires $Si-O$, $Si-Si$ et $O-O$ présentes dans les échantillons BKS et dans les échantillons DFT. Les résultats de calcul sont représentés sur la figure 3.3

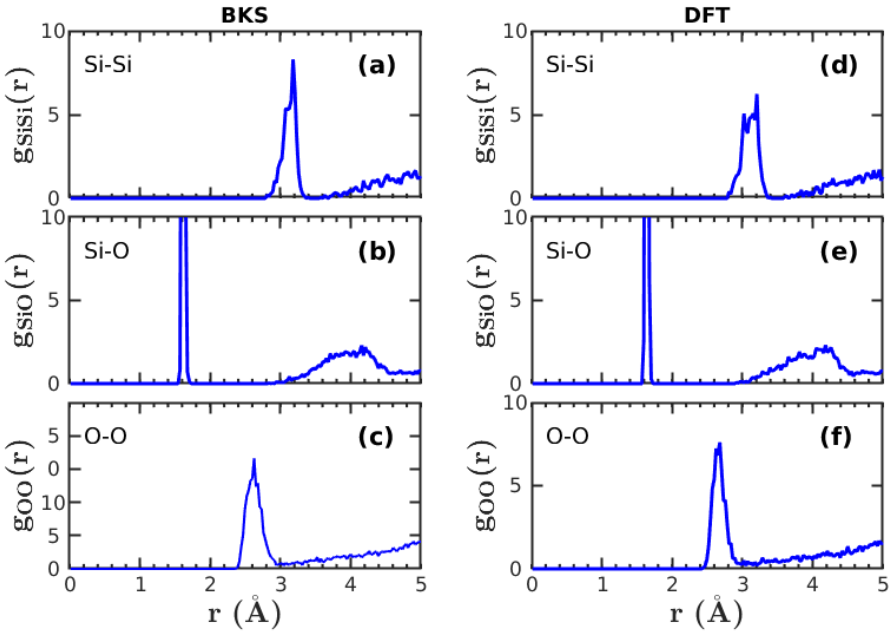


FIGURE 3.3 – Fonction de corrélation de paires pour les deux types d'échantillons.

Nous constatons que pour chaque paire d'atomes, les fonctions de distribution radiale possèdent la même allure pour les échantillons BKS et les échantillons DFT. Les positions des premiers pics sont quasi-égaux dans les deux cas. Ces positions sont rassemblées dans le tableau 3.1. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [16, 17] et ceux d'autres simulations trouvés dans la littérature [12, 13, 14, 15]

| Position du premier pic des g(r) (Å) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Paires atomiques | Echantillons BKS | Echantillons DFT | Simulations | Expériences |
| Si-Si | 3.18 | 3.21 | 3.08 [12]<br>3.10 [15, 14]<br>3.23 [13] | 3.077 [17]<br>3.12 [16] |
| Si-O | 1.62 | 1.62 | 1.62 [15, 12]<br>1.63 [14]<br>1.65 [13] | 1.620 [16]<br>1.608 [17] |
| O-O | 2.64 | 2.63 | 2.64 [15, 14]<br>2.66 [12]<br>2.71 [13] | 2.626 [17]<br>2.65 [16] |

TABLEAU 3.1 – Positions des premiers pics (en Å) des fonctions de distribution radiale partielles pour les paires Si – Si, Si – O et O – O obtenues à partir des échantillons BKS et des échantillons DFT en comparaison avec les données théoriques [12, 13, 14, 15] et expérimentales [16, 17]

#### 3.3.1.2 Distribution des angles de liaison

Les fonctions de distribution radiale donnent des informations sur les distances entre les paires d'atomes et ne fournissent pas des informations sur l'ordre à moyenne portée et donc pas sur le réseau désordonné. Pour aller plus loin dans la détermination des propriétés structurales de nos échantillons de silice amorphe, nous calculons la distribution des angles de liaison. La structure de la silice amorphe est connue comme un réseau désordonné de tétraèdres $SiO_4$ interconnectés qui peut être caractérisé en définissant l'angle intratétraèdrique O – Si – O et l'angle intertétraèdrique Si – O – Si.
Ainsi, nous pouvons exprimer l'angle β – α – β entre deux liaisons α – β que nous notons θ par la relation suivante :

$$\theta = \arccos \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \tag{3.5}$$

Dans cette équation, l'atome $i$ est un atome de type α et les atomes $j$ et $k$ sont des atomes de type β dans la première sphère de coordination de l'atome $i$.
Ainsi la distribution de l'angle β – α – β entre deux liaisons α – β peut être représentée comme l'histogramme de la distribution de cet angle.
Nous représentons sur la figure 3.4 (a à j) et sur la figure 3.5 (a à j), respectivement, pour l'angle O – Si – O, les distributions pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT. Nous remarquons que la distribution de l'angle O – Si – O est plus large dans les échantillons BKS que dans les échantillons DFT. Nous avons rassemblé l'angle moyen O – Si – O pour chaque échantillon dans le tableau 3.2. Dans les deux cas, nos résultats sont en bon accord avec ceux expérimentaux [16, 18]. Cependant les angles moyens pour les échantillons DFT ainsi que l'angle O – Si – O moyenné sur l'ensemble de ces échantillions (109.47°) sont en meilleur accord avec les mesures de Mozzi et Warren (109.5°)[16] mais aussi avec l'angle du tétraèdre pontant (109.47°) que les valeurs obtenues des échantillons BKS. L'angle O – Si – O moyenné sur ces derniers est égal à 109.45°. Ces valeurs très proches de l'angle tétréadrique indiquent comme prévu que les tétraédres $SiO_4$ constituent l'unité structurale dans nos systèmes.

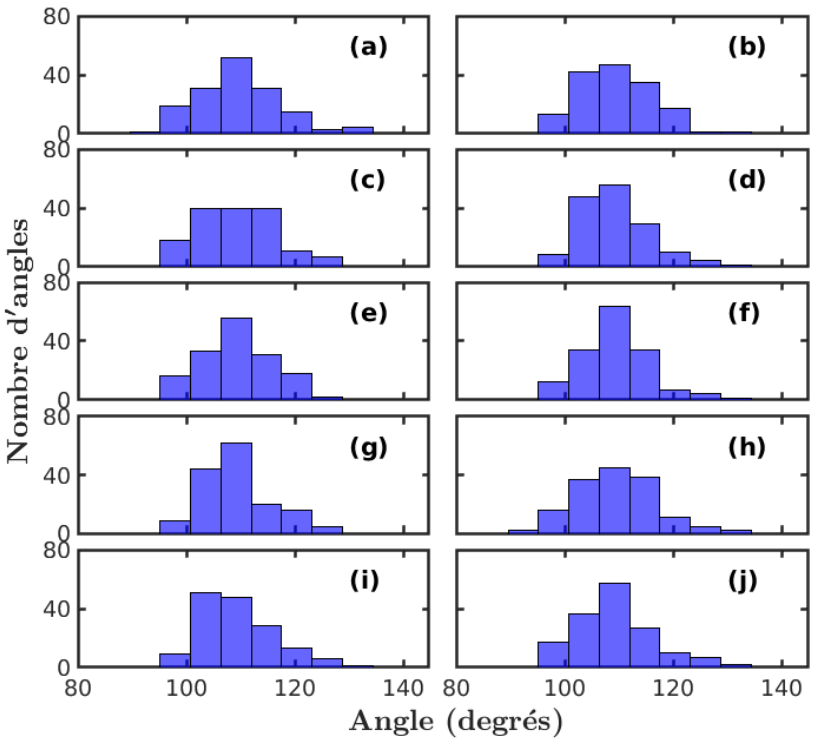


FIGURE 3.4 – Distribution de l'angle O – Si – O pour les 10 échantillons BKS.

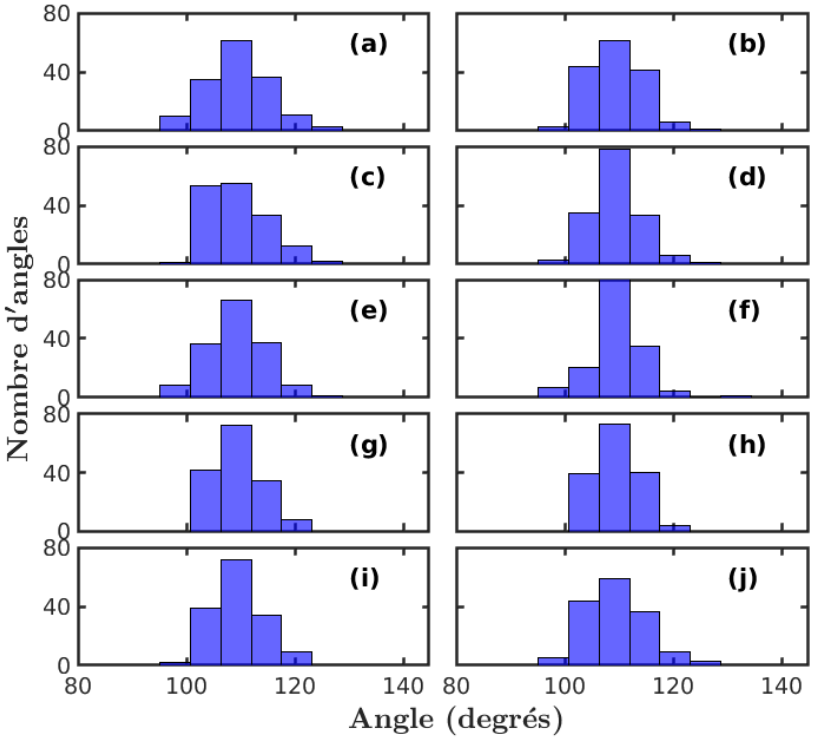


FIGURE 3.5 – Distribution de l'angle O – Si – O pour les 10 échantillons DFT.

| Angle O-Si-O | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Echantillons | Echantillons BKS | Echantillons DFT | Simulations | Expériences |
| 1 | 109.49±7.23° | 109.51±5.65° | 109±7° [12] | 109.5° [16] |
| 2 | 109.42±6.68° | 109.46±4.88° | 108.97±8.81° [13] | 109.4° [18] |
| 3 | 109.47±7.01° | 109.50±5.45° | | |
| 4 | 109.43±6.27° | 109.47±4.64° | | |
| 5 | 109.41±6.52° | 109.47±4.95° | | |
| 6 | 109.45±6.00° | 109.46±4.36° | | |
| 7 | 109.44±6.27° | 109.50±4.53° | | |
| 8 | 109.39±7.36° | 109.46±3.98° | | |
| 9 | 109.36±6.95° | 109.45±4.78° | | |
| 10 | 109.42±7.07° | 109.45±5.49° | | |

TABLEAU 3.2 – Valeurs moyennes de la distribution de l'angle O – Si – O pour les échantillons BKS et les échantillons DFT en comparaison avec les données théoriques [12, 13] et expérimentales [16, 18]

Le désordre structural de la silice amorphe est surtout lié aux variations des angles intertéraèdriques Si – O – Si. Nous montrons les distributions de l'angle Si – O – Si sur la figure 3.6 (a à j) pour les échantillons BKS et sur la figure 3.7 (a à j) pour les échantillons DFT. La valeur moyenne de l'angle Si – O – Si pour chaque échantillon est donnée dans le tableau 3.3.

Notons que la distribution de l'angle Si – O – Si pour les différents echantillons est plus large que celle de l'angle O – Si – O. Par ailleurs, la valeur moyenne de l'angle Si – O – Si peut varier sur un intervalle de l'ordre de 12° ausi bien pour les valeurs obtenues par les simulations [12, 19, 20, 15] que pour les valeurs mesurées expérimentalement [16, 21, 22, 18]. Elle est comprise entre 150° et 155° pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT elle varie dans la gamme de 143° à 149° (cf. tableau 3.3). Cette différence d'angle moyen Si – O – Si entre les deux types d'échantillons peut s'expliquer par une différence de l'ordre à moyenne portée. La valeur moyenne de l'angle Si – O – Si obtenue pour chaque échantillon DFT ainsi que la valeur moyennée sur l'ensemble des échantillons (145.87°) sont en bon accord avec la valeur mesurée par Mozzi et Warren (144°)[16] et celle mesurée par Neuefeind et Liss (148.3°)[22]. Cependant pour les échantillons BKS, les valeurs de l'angle moyen O – Si – O calculées dans chaque échantillon et la valeur moyenne sur tous les échantillons (152.41°) sont très proches de la valeur mesurée par da Silval et al. (153°) [18] et celle trouvée (152°2±12°) dans les simulations de dynamique moléculaire (en utilisant le potentiel BKS) réalisées par Yuan et al. [19].

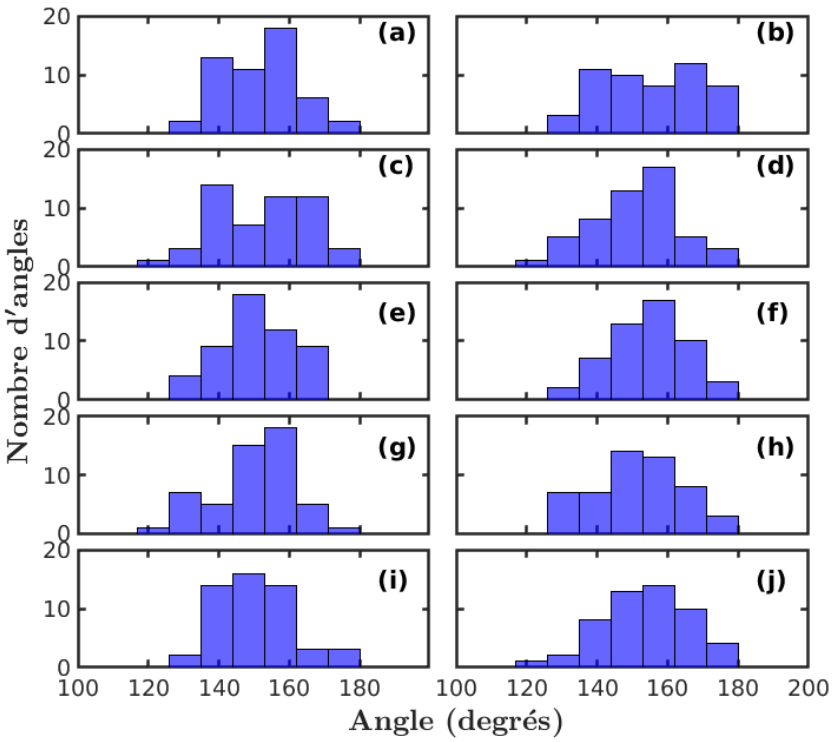


FIGURE 3.6 – Distribution de l'angle Si – O – Si pour les 10 échantillons BKS.

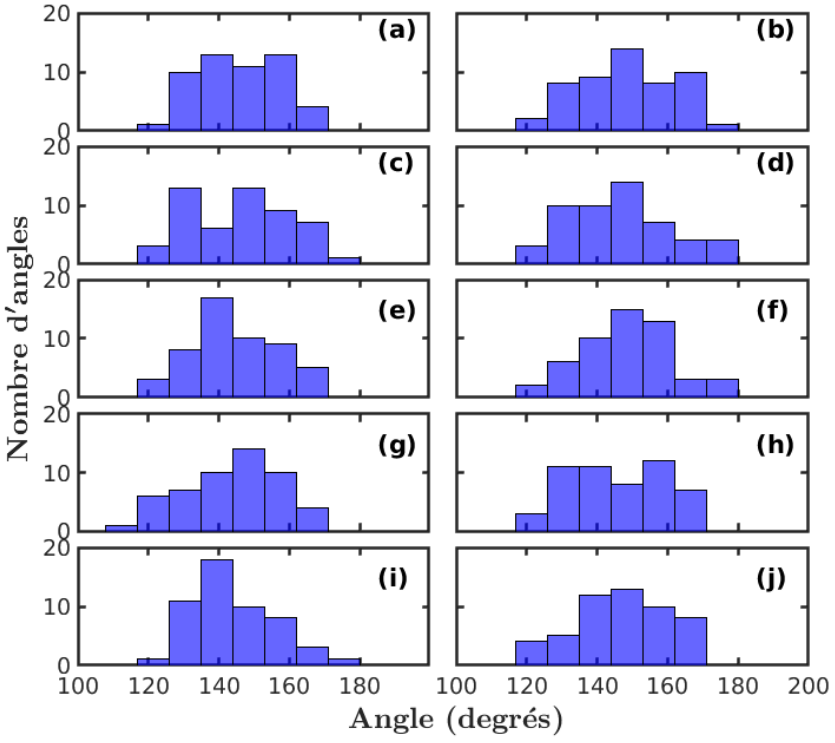


FIGURE 3.7 – Distribution de l'angle Si – O – Si pour les 10 échantillons DFT.

| Angle Si-O-Si | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Echantillons | Echantillons BKS | Echantillons DFT | Simulations | Expériences |
| 1 | 152.16±11.09° | 145.09±11.54° | 145±13° [12] | 144° [16] |
| 2 | 154.84±14.17° | 148.97±15.58° | 152±12° [19] | 142° [21] |
| 3 | 152.35±13.27° | 146.28±14.19° | 151.4±11.3° [20] | 148.3° [22] |
| 4 | 151.45±12.46° | 145.22±14.50° | | 147.7° [142] |
| 5 | 151.01±10.60° | 144.46±11.45° | | 153° [18] |
| 6 | 154.82±10.92° | 148.65±12.03° | | |
| 7 | 150.37±12.07° | 143.59±12.70° | | |
| 8 | 152.27±12.29° | 145.42±13.07° | | |
| 9 | 151.04±10.52° | 143.80±11.32° | | |
| 10 | 153.82±11.62° | 147.21±12.88° | | |

TABLEAU 3.3 – Valeurs moyennes de la distribution de l'angle Si – O – Si pour les échantillons BKS et les échantillons DFT en comparaison avec les données théoriques [12, 19, 20] et expérimentales [16, 21, 22, 18]

#### 3.3.1.3 Facteur de structure élastique

Le facteur de structure élastique est une quantité pouvant être obtenue à partir des expériences de diffusion de neutrons [7, 143]. Dans l'approximation harmonique, il peut être exprimé par :

$$S_{el}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N\left\langle \overline{b^2} \right\rangle} \sum_{\tau\tau'} \bar{b}_\tau \bar{b}_{\tau'} e^{-(W_\tau + W_{\tau'})} e^{i\mathbf{Q}\cdot\left(\mathbf{R}^o_\tau - \mathbf{R}^o_{\tau'}\right)}, \tag{3.6}$$

où

$$\left\langle \overline{b^2} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_\tau \overline{b^2_\tau}. \tag{3.7}$$

$b_\tau$ représente la longueur de diffusion neutronique de l'atome $\tau$ et $\mathbf{R}^o_\tau$ son vecteur position à l'équilibre. La barre sur $b_\tau$ dénote une moyenne sur le spin et sur les isotopes de cet atome. N est le nombre d'atomes dans le système, $\mathbf{Q}$ le vecteur de diffusion et $W_\tau$ le facteur de Debye qui est défini par :

$$W_\tau(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \left\langle (\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_\tau)^2 \right\rangle, \tag{3.8}$$

où $\mathbf{u}_\tau$ est le vecteur déplacement de l'atome $\tau$ autour de sa position d'équilibre. L'Eq.3.8 peut s'exprimer en termes de fréquences propres harmoniques $\omega_j$ et de vecteurs propres $\mathbf{e}^\tau_j$ par :

$$W_\tau(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar}{3m_\tau} \sum_j \frac{\left|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}^\tau_j\right|^2}{\omega_j} \left(2n_j + 1\right), \tag{3.9}$$

où $n_j$ est le nombre de population de Bose-Einstein pour le mode de vibration j défini par :

$$n_j = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} \tag{3.10}$$

où $k_B$ est la constante de Boltzmann,T la température et $\hbar$ la constante de Planck réduite.
Pour un système isotrope (par exemple les amorphes), l'Eq.3.8 peut être approximée par :

$$W_\tau(Q) = \frac{1}{6} Q^2 \left\langle \mathbf{u}^2_\tau \right\rangle \tag{3.11}$$

Dans cette équation, $\langle \mathbf{u}_\tau^2 \rangle$ est le déplacement quadratique de l'atome $\tau$ autour de sa position d'équilibre (cf. section 3.3.4.1). $\langle \cdot \rangle$ désigne une moyenne dans l'ensemble canonique.
Le calcul du facteur de structure $S_{el}(Q)$ nécessite de réaliser une moyenne sur toutes les directions de $\mathbf{Q}$. Numériquement cela consiste à sommer $S_{el}(\mathbf{Q})$ sur un ensemble de direction $\mathbf{Q}$ et faire la moyenne par la suite. Dans ce travail, nous avons pris en compte 164000 directions uniformément réparties dans l'angle solide de $4\pi$ stéradians. Les calculs ont été effectués en utilisant d'une part le facteur de Debye donné par l'Eq.3.8 et d'autre part obtenu en faisant l'approximation isotrope (Eq.3.11). La figure 3.8.a et la figure 3.8.b représentent le facteur de structure élastique $S_{el}(Q)$ moyenné sur les échantillons BKS et celui moyenné sur les échantillons DFT en comparaison avec l'expérience [6].

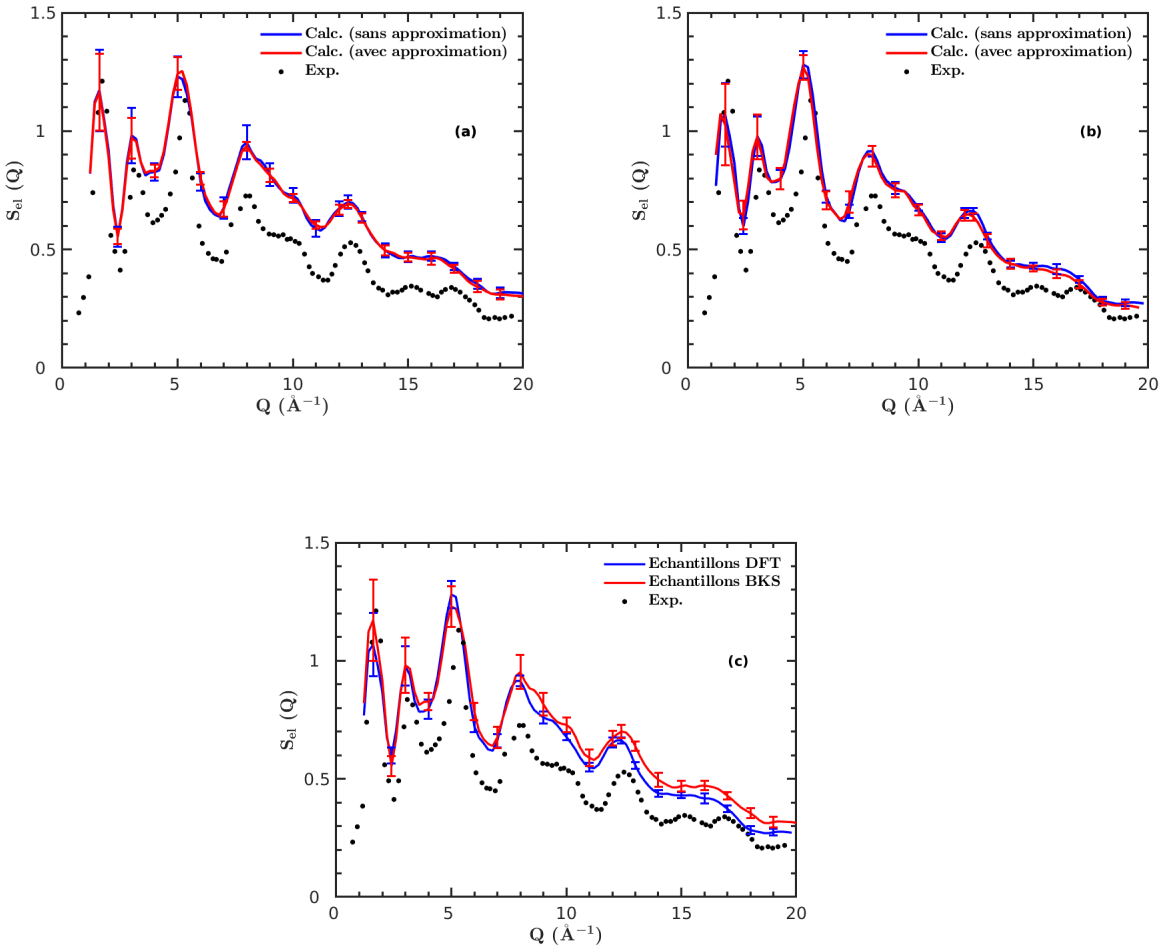


FIGURE 3.8 – Facteur de structure élastique moyennée sur (a) 10 échantillons BKS et (b) 10 échantillons DFT, avec l'approximation isotrope (ligne rouge) et sans cette approximation (trait bleu). (c) comparaison des deux types d'échantillon avec l'expérience [6]

Dans les deux cas, nous notons que le facteur de structure élastique calculé dans l'approximation isotrope (Eq.3.11 pour le calcul du facteur Debye-Waller) et celui calculé sans approximations (Eq.3.8 pour le calcul du facteur de Debye-Waller) sont très similaires. Ceci démontre le caractère isotrope de nos systèmes. La figure 3.8.c montre une comparaison entre le facteur de structure élastique obtenu pour les échantillons BKS et celui obtenu pour les échantillons DFT (sans approximations) comparés à l'expérience. Qualitativement nos résultats sont en bon accord avec l'expérience pour le facteur de structure moyenné sur les échantillons DFT que pour celui

moyenné sur les échantillons BKS. Cependant, nous remarquons pour les deux types d'échantillons une surestimation des données expérimentales. Cette surestimation peut être expliquée par le facteur de Debye-waller expérimental ($\langle\overline{u^2}\rangle$=0.0126 Å$^2$) qui est plus important que celui obtenu dans nos calculs puisque le déplacement quadratique moyen mesuré est plus grand que celui que nous avons calculé dans les échantillons BKS ($\langle\overline{u^2}\rangle$=0.0092 Å$^2$) et dans les échantillons DFT ($\langle\overline{u^2}\rangle$=0.0107 Å$^2$). La surestimation du facteur structure élastique des échantillons DFT par celui des échantillons BKS (plus importante pour les valeurs de Q supérieures à 8 Å$^{-1}$) peut s'expliquer également par la valeur moins élevée du déplacement quadratique moyen calculé pour ces derniers (la fonction exp(−2W) décroît plus rapidement).

Les différentes propriétés structurales que nous avons calculées montrent un bon accord avec les données théoriques et expérimentales avec lesquelles elles sont comparées. Nous pouvons ensuite calculer les propriétés dynamiques. Cependant, avant de calculer ces dernières, nous allons présenter dans la partie suivante l'approximation harmonique et la matrice dynamique dans le cadre de cette approximation.

### 3.3.2 Approximation harmonique et matrice dynamique

L'hamiltonien du système d'atomes peut s'exprimer par :

$$\mathrm{H} = \sum_{\tau\alpha} \frac{p_{\tau\alpha}^2}{2m_\tau} + \mathrm{V}(\mathrm{R}_{\tau\alpha}). \tag{3.12}$$

Le premier terme de cette équation représente l'énergie cinétique avec $p_{\tau\alpha}$ l'impulsion de l'atome $\tau$ et de masse $m_\tau$ suivant la direction $\alpha$ et le second terme est le potentiel du système. Nous notons $u_{\tau\alpha}$ le déplacement de l'atome $\tau$ par rapport à sa position d'équilibre $\mathrm{R}^0_{\tau\alpha}$ suivant la direction $\alpha$ :

$$u_{\tau\alpha} = \mathrm{R}_{\tau\alpha} - \mathrm{R}^0_{\tau\alpha}. \tag{3.13}$$

Il est possible de développer le potentiel $\mathrm{V}(\mathrm{R}_{\tau\alpha})$ en fonction des déplacements atomiques $u_{\tau\alpha}$. Dans le cadre de l'approximation harmonique où l'on considère que les atomes oscillent autour de leurs positions d'équilibre avec de petits écarts, nous pouvons restreindre le développement au second ordre et nous obtenons :

$$\mathrm{V} = \mathrm{V}_0 + \sum_\tau \sum_\alpha \left.\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial u_{\tau\alpha}}\right|_0 u_{\tau\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\tau\tau'}\sum_{\alpha\beta} \left.\frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial u_{\tau\alpha}\partial u_{\tau'\beta}}\right|_0 u_{\tau\alpha}u_{\tau'\beta}. \tag{3.14}$$

Le premier terme de cette équation est une constante, le second terme représente les dérivées partielles premières du potentiel, c'est à dire les forces (au signe près) agissant sur les atomes suivant la direction $\alpha$, qui doivent s'annuler à l'équilibre. Le dernier terme est le terme quadratique qui est non trivial. Ainsi, pour traiter le problème vibratoire dans l'approximation harmonique il suffit de traiter ce dernier terme. L'Eq. 3.14 se simplifie et devient :

$$\mathrm{V} = \frac{1}{2}\sum_{\tau\tau'}\sum_{\alpha\beta} \Phi_{\tau\alpha,\tau'\beta}\, u_{\tau\alpha}u_{\tau'\beta} \tag{3.15}$$

où les $\Phi_{\tau\alpha,\tau'\beta}$ sont les constantes de force du second ordre :

$$\Phi_{\tau\alpha,\tau'\beta} = \frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial u_{\tau\alpha} \partial u_{\tau'\beta}}. \tag{3.16}$$

Ces constantes de force traduisent la force de rappel que subit l'atome $\tau$ suivant la direction $\alpha$ quand l'atome $\tau'$ se déplace suivant la direction $\beta$. Elles peuvent être considérées, pour un système de N particules, comme les éléments de la matrice $\tilde{\Phi}$ de dimension $3\mathrm{N} \times 3\mathrm{N}$ :

$$\tilde{\Phi} = \begin{pmatrix} \Phi_{1x,1x} & \Phi_{1x,1y} & \Phi_{1x,1z} & \cdots & \Phi_{1x,\mathrm{N}x} & \Phi_{1x,\mathrm{N}y} & \Phi_{1x,\mathrm{N}z} \\ \Phi_{1y,1x} & \Phi_{1y,1y} & \Phi_{1y,1z} & \cdots & \Phi_{1y,\mathrm{N}x} & \Phi_{1y,\mathrm{N}y} & \Phi_{1y,\mathrm{N}z} \\ \Phi_{1z,1x} & \Phi_{1z,1y} & \Phi_{1z,1z} & \cdots & \Phi_{1z,\mathrm{N}x} & \Phi_{1z,\mathrm{N}y} & \Phi_{1z,\mathrm{N}z} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_{\mathrm{N}x,1x} & \Phi_{\mathrm{N}x,1y} & \Phi_{\mathrm{N}x,1z} & \cdots & \Phi_{\mathrm{N}x,\mathrm{N}x} & \Phi_{\mathrm{N}x,\mathrm{N}y} & \Phi_{\mathrm{N}x,\mathrm{N}z} \\ \Phi_{\mathrm{N}y,\mathrm{N}x} & \Phi_{\mathrm{N}y,1y} & \Phi_{\mathrm{N}y,1z} & \cdots & \Phi_{\mathrm{N}y,\mathrm{N}x} & \Phi_{\mathrm{N}y,\mathrm{N}y} & \Phi_{\mathrm{N}y,\mathrm{N}z} \\ \Phi_{\mathrm{N}z,1x} & \Phi_{\mathrm{N}z,1y} & \Phi_{\mathrm{N}z,1z} & \cdots & \Phi_{\mathrm{N}z,\mathrm{N}x} & \Phi_{\mathrm{N}z,\mathrm{N}y} & \Phi_{\mathrm{N}z,\mathrm{N}z} \end{pmatrix} \tag{3.17}$$

Ainsi, à partir de la matrice des constantes de force on peut définir la matrice dynamique D :

$$\mathrm{D}_{\tau\alpha,\tau'\beta} = \frac{\Phi_{\tau\alpha,\tau'\beta}}{\sqrt{m_\tau m_{\tau'}}}. \tag{3.18}$$

Dans l'approximation harmonique, nous pouvons donc exprimer les équations du mouvement par :

$$m_\tau \frac{d^2 u_{\tau\alpha}}{dt^2} = -\sum_{\tau'\beta} \Phi_{\tau\alpha,\tau'\beta} u_{\tau'\beta} \tag{3.19}$$

En cherchant des solutions oscillantes de la forme :

$$u_{\tau\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \bar{u}_{\tau\alpha} e^{-i\omega t}, \tag{3.20}$$

et en les substituant dans l'Eq.3.19 nous obtenons :

$$\omega^2 \bar{u}_{\tau\alpha} = \sum_{\tau'\beta} \mathrm{D}_{\tau\alpha,\tau'\beta} \bar{u}_{\tau'\beta} \tag{3.21}$$

En utilisant la notation matricielle, l'expression précédente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\omega^2 \bar{\mathbf{u}} = \tilde{\mathrm{D}} \bar{\mathbf{u}} \tag{3.22}$$

avec $\bar{\mathbf{u}}$ le vecteur déplacements à 3N composantes multipliées par les racines carrées de la masse des atomes

$$\bar{\mathbf{u}} = \left(\sqrt{m_1}\mathbf{u}(1), \sqrt{m_2}\mathbf{u}(2), \ldots, \sqrt{m_\mathrm{N}}\mathbf{u}(\mathrm{N})\right). \tag{3.23}$$

Etant donné que $\tilde{\mathrm{D}}$ est une matrice réelle et symétrique, ses valeurs propres $\omega_\mathrm{j}^2$ sont réelles. Si les valeurs propres sont positives alors les fréquences $\omega_\mathrm{j}$ obtenus seront positives. Par contre des valeurs propres négatives conduisent à des fréquences imaginaires, et donc ne correspondent pas à

des oscillations mais à des mouvements de relaxation. Pour un tel système, la structure n'est pas stabilisée par les forces harmoniques. La stabilité dynamique est importante pour l'étude de la conductivité thermique de réseau.
La matrice dynamique dans l'Eq.3.21 est définie dans l'espace direct. Ainsi, si l'approximation harmonique est valable, cette équation est utilisable aussi bien pour les cristaux que pour les amorphes.
Si nous considérons un cristal défini par une répétition périodique d'une maille primitive dans l'espace tridimensionnel, la position **R** d'un atome du cristal est décrit d'une part par la position de la maille **l** dans laquelle il se trouve et d'autre part par la position **r** de l'atome à l'intérieur de cette maille :

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{l\tau} = \mathbf{l} + \mathbf{r}_\tau \tag{3.24}$$

où τ désigne un atome parmi les N atomes de la maille primitive. Notons $\mathbf{u}_{l\tau}$ le vecteur déplacement de l'atome τ par rapport à sa position d'équilibre $\mathbf{R}^0_{l\tau}$. En tenant compte de la symétrie de translation, on cherche les déplacements sous la forme

$$\mathbf{u}_{l\tau} = \mathbf{u}_\tau(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}.\mathbf{R}_{l\tau} - \omega t)} \tag{3.25}$$

où **q** est un vecteur de la première zone Brillouin. Avec un indice de maille en plus, la matrice des constantes de force (Eq.3.18) se réécrit comme suit :

$$\mathrm{D}_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_\tau m_{\tau'}}} \frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial u_{l\tau\alpha} \partial u_{l'\tau'\beta}} = \frac{\Phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}}{\sqrt{m_\tau m_{\tau'}}}, \tag{3.26}$$

et l'équation aux valeurs propres (Eq.3.21) devient :

$$\omega^2 \bar{u}_{\tau\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\tau'\beta} \mathrm{D}_{\tau\alpha,\tau'\beta}(\mathbf{q}) \bar{u}_{\tau'\beta}(\mathbf{q}) \tag{3.27}$$

avec

$$\mathrm{D}_{\tau\alpha,\tau'\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \mathrm{D}_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{l'\tau'} - \mathbf{R}_{l\tau})}. \tag{3.28}$$

La matrice dynamique $\mathrm{D}_{\tau\alpha,\tau'\beta}(\mathbf{q})$ dépend du vecteur d'onde **q** et est considérée comme la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force. Ainsi la diagonalisation de cette matrice pour chaque valeur de q donne les 3N fréquences propres $\omega_{\mathbf{qj}}$ et les vecteurs propres associés $\mathbf{e}_{\mathbf{qj}}$.

### 3.3.3 Calcul des constantes de force et des spectres de phonons

Dans la partie précédente, nous avons défini la matrice dynamique dont les éléments sont les constantes de force atomique pondérées par l'inverse de la racine carrée de leur masse. Ainsi, ces constantes de force peuvent être déterminées connaissant les forces atomiques du système considéré. Dans la pratique, la procédure est simple. Il consiste à créer des déplacements atomiques à partir de la structure d'équilibre où tous les atomes sont relaxés à leurs positions d'équilibre, ensuite à calculer les forces sur les atomes des structures obtenues après les déplacements atomiques et d'en déduire les constantes de forces. Notons que chaque déplacement atomique correspond

à une nouvelle structure où un seul atome sera déplacé de sa position d'équilibre (mais petits pour que l'approximation harmonique reste valable) et les autres restent fixes. Donc le nombre de structures sera égal au nombre de déplacements. Etant donné que pour chaque structure les forces atomiques doivent être calculées, il est évident que plus le nombre de déplacement est important plus le temps de calculs est long. Cependant, pour les systèmes possédant une symétrie le nombre de déplacements à prendre en compte peut être réduit en utilisant cette symétrie. En effet, certaines structures peuvent être équivalentes par symétrie et ne seront donc pas toutes prises en considération.

Dans ce travail, nous avons utilisé le code phonopy [144] pour calculer les constantes de force atomique de nos structures, les fréquences vibrationnelles, leurs vecteurs propres associés ainsi que les spectres de phonons. Ce code est conçu pour le calcul des phonons et des propriétés thermodynamiques. Pour le calcul des constantes de force, la méthode des déplacements finis est utilisé dans ce code de calcul. Ainsi, une constante de force $\Phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$ est donnée par la relation :

$$\Phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \simeq -\frac{\mathrm{F}_{l'\tau'\beta}\left(\Delta \mathrm{R}_{l\tau\alpha}\right) - \mathrm{F}_{l'\tau'\beta}}{\Delta \mathrm{R}_{l\tau\alpha}}, \tag{3.29}$$

où $\mathrm{F}_{l'\tau'\beta}\left(\Delta \mathrm{R}_{l\tau\alpha}\right)$ est la force qui agit sur l'atome $\tau'$ de la maille $l'$ suivant la direction $\beta$ pour un déplacement fini $\Delta \mathrm{R}_{l\tau\alpha}$ de l'atome $\tau$ de la maille $l$ suivant la direction $\alpha$.

En utilisant le code phonopy, nous avons généré des supercellules $2 \times 2 \times 2$ (avec un seul atome déplacé) à partir de nos structures optimisées d'une part par le potentiel BKS et d'autre part par l'approche DFT. L'utilisation d'une supercellule est requise afin de décrire correctement la décroissance des constantes de forces. Ainsi, chaque supercellule correspond à une structure contenant 624 atomes puisque nos échantillons de base comportent 78 atomes et sont non-équivalents cristallographiquement. Etant donné que chaque atome est déplacé dans les trois directions et dans les deux sens, nous avons 468 déplacements atomiques (et donc 468 supercellules) pour chacune des structures optimisées. Le calcul des forces atomiques a été réalisé en utilisant le potentiel BKS pour les supercellules issues d'une structure optimisée par le potentiel BKS. Pour les supercellules générées à partir d'une structure optimisée par l'approche DFT, nous avons utilisé celle-ci pour le calcul des forces atomiques de ces structures.

A partir des supercellules dont les forces sur les atomes sont calculées nous avons calculé les constantes de force atomique. La diagonalisation de la matrice dynamique déduite de ces constantes de force nous permet d'obtenir par la suite les énergies (ou fréquences) propres pour les différents modes de vibration, les vecteurs propres associés ainsi que les relations de dispersion (ou spectre de phonons). Nous avons représenté sur la figure 3.9a et la figure 3.9b respectivement les structure de bandes vibrationnelles pour l'un des échantillons optimisés par le potentiel BKS et pour le même échantillon optimisé par l'approche DFT.

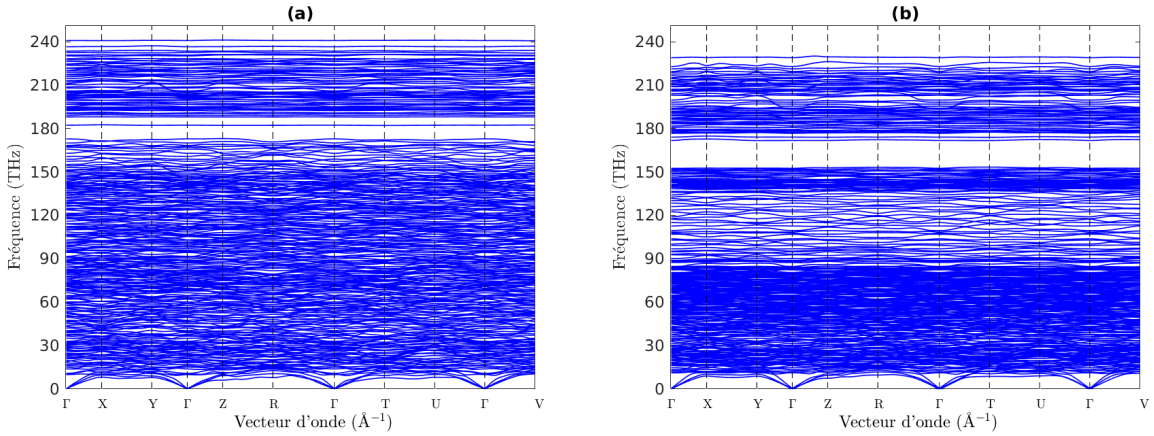


FIGURE 3.9 – Spectre de vibration des phonons : (a) échantillon BKS et (b) échantillon DFT

La première observation, la plus importante, est que les échantillions que nous avons générés par dynamique moléculaire classique sont dynamiquement stables, tant avec le potential BKS, qu'en DFT. Nous constatons pour les deux types d'échantillons la présence d'un gap. Le gap dans l'échantillon DFT (figure 3.9b) est décalé vers les basses fréquences par rapport à celui de l'échantillon BKS (figure 3.9a ). Dans la région en dessous du gap nous observons que les bandes vibrationnelles sont plus denses dans l'échantillon DFT que l'échantillon BKS sur toute cette région sauf dans l'intervalle 89-138 THz où ce dernier est plus dense. Nous allons présenter dans la partie suivante l'analyse des propriétés dynamiques de nos structures de silice amorphe.

### 3.3.4 Propriétés Dynamiques

#### 3.3.4.1 Déplacement quadratique moyen

Dans l'approximation harmonique, on suppose que les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre avec de faibles amplitudes de déplacement. Les informations sur les déplacements atomiques peuvent être obtenues à travers les fluctuations liées à l'opérateur quantique de déplacement $\hat{u}$ des atomes. L' amplitude quadratique moyenne d'un atome $\tau$ suivant la direction $\alpha$ peut être relié à l'opérateur déplacement $\hat{u}_{t\alpha}$ par la relation suivante :

$$\langle \overline{u^2_{\tau\alpha}} \rangle = \langle \hat{u}_{\tau\alpha} \hat{u}^+_{\tau\alpha} \rangle \tag{3.30}$$

où $\hat{u}^+_{\tau\alpha}$ est l'opérateur adjoint de l'opérateur $\hat{u}_{\tau\alpha}$. Ce dernier est reliée aux vecteurs propres $\mathbf{e}_j$ de la matrice dynamique via la relation :

$$\hat{u}_{\tau\alpha} = \sum_j \sqrt{\frac{\hbar}{2m_\tau \omega_j}} \left( e^{\tau\alpha}_j \hat{a}_j + e^{\tau\alpha *}_j \hat{a}^+_j \right) \tag{3.31}$$

où $\hat{a}$ et $\hat{a}^+$ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de phonons. Ainsi en remplaçant l'Eq.3.31 dans l'Eq.3.30 nous obtenons

$$\begin{aligned} \langle \overline{u^2_{\tau\alpha}} \rangle &= \sum_j \frac{\hbar |e^{\tau\alpha}_j|^2}{2m_\tau \omega_j} \left( 1 + 2 \left\langle \hat{a}_j \hat{a}^+_j \right\rangle \right) \\ &= \sum_j \frac{\hbar |e^{\tau\alpha}_j|^2}{2m_\tau \omega_j} \left( 2n_j + 1 \right). \end{aligned} \tag{3.32}$$

En sommant sur toutes les directions, nous pouvons écrire le déplacement quadratique moyen de l'atome $\tau$ comme suit :

$$\begin{aligned}\overline{\langle u_\tau^2\rangle} &= \sum_\alpha \sum_j \frac{\hbar |e_j^{\tau\alpha}|^2}{2m_\tau \omega_j}\left(2n\left(\omega_j\right)+1\right) \\ &= \sum_j \frac{\hbar |\mathbf{e}_j^{\tau}|^2}{2m_\tau \omega_j}\left(2n_j+1\right).\end{aligned} \tag{3.33}$$

Le déplacement quadratique moyen de l'ensemble des atomes d'un échantillon donné est obtenu en considérant la somme et la moyenne de l'Eq.3.33 sur tous les atomes :

$$\overline{\langle u^2\rangle} = \frac{1}{N}\sum_\tau \sum_j \frac{\hbar |\mathbf{e}_j^{\tau}|^2}{2m_\tau \omega_j}\left(2n\left(\omega_j\right)+1\right). \tag{3.34}$$

Dans les cristaux, à l'aide de la symétrie de translation, l'opérateur déplacement s'exprime par :

$$\hat{u}_{l\tau\alpha} = \sqrt{\frac{N}{\mathcal{N}}}\sum_{\mathbf{qj}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_\tau \omega_{\mathbf{qj}}}}\left(e_{\mathbf{qj}}^{\tau\alpha} e^{i\mathbf{q}.\mathbf{R}_{l\tau}}\hat{a}_j\left(\mathbf{q}\right) + e_{\mathbf{qj}}^{\tau\alpha *} e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{R}_{l\tau}}\hat{a}_j^+\left(\mathbf{q}\right)\right). \tag{3.35}$$

En utilisant la formule de l'Eq.3.30 et l'Eq.3.31, nous pouvons exprimer le déplacement quadratique de l'atome $\tau$ par :

$$\begin{aligned}\overline{\langle u_\tau^2\rangle} &= \frac{N}{\mathcal{N}}\sum_{\mathbf{qj}} \frac{\hbar |\mathbf{e}_{\mathbf{qj}}^{\tau}|^2}{2m_\tau \omega_{\mathbf{qj}}}\left(2n_{\mathbf{qj}}+1\right) \\ &= \frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}} \frac{\hbar |\mathbf{e}_{\mathbf{qj}}^{\tau}|^2}{2m_\tau \omega_{\mathbf{qj}}}\left(2n_{\mathbf{qj}}+1\right).\end{aligned} \tag{3.36}$$

$\mathcal{N}$ est le nombre d'atomes dans le cristal et N le nombre d'atomes dans la cellule unitaire. $N_q = \mathcal{N}/N$ est le nombre de maille primitives et donc le nombre de valeurs de $\mathbf{q}$ distinctes dans la zone de Brillouin. Dans la pratique, $N_q$ représente la taille de la grille de points $\mathbf{q}$ considérée dans la première zone de Brillouin.
Pour l'expression du déplacement quadratique moyen de tous les atomes, nous avons :

$$\overline{\langle u^2\rangle} = \frac{1}{N_q N}\sum_\tau \sum_{\mathbf{qj}} \frac{\hbar |\mathbf{e}_{\mathbf{q}j}^{\tau}|^2}{2m_\tau \omega_{\mathbf{qj}}}\left(2n_{\mathbf{qj}}+1\right). \tag{3.37}$$

Notons que dans l'Eq.3.37 la somme sur $\tau$ va de 1 à N et celle sur j de 1 à 3N.
Dans cette étude, nous avons adopté le modèle périodique, ainsi les fréquences propres $\omega_{\mathbf{qj}}$ et les vecteurs propres $\mathbf{e}_{\mathbf{qj}}$ associés sont obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice dynamique définie dans l'espace réciproque. A partir des fréquences et vecteurs propres obtenus, nous avons calculé (en utilisant l'Eq.3.36) pour chaque échantillon le déplacement quadratique moyen pour chaque atome, celui moyenné sur les atomes de même type et sur l'ensemble des atomes contenus dans un échantillon. Nous avons utilisé une grille $10 \times 10 \times 10$ de points $\mathbf{q}$.
Nous représentons sur la figure 3.10a le déplacement quadratique moyen $\overline{\langle u_{Si}^2\rangle}$ moyenné sur tous les atomes de silicium dans l'ensemble des échantillons BKS, le déplacement quadratique moyen $\overline{\langle u_O^2\rangle}$ de l'atome d'oxygène et celui moyenné sur tous les atomes de ces échantillons $\overline{\langle u^2\rangle}$. La figure 3.10b montre les déplacements quadratiques moyens calculés dans les échantillons DFT.

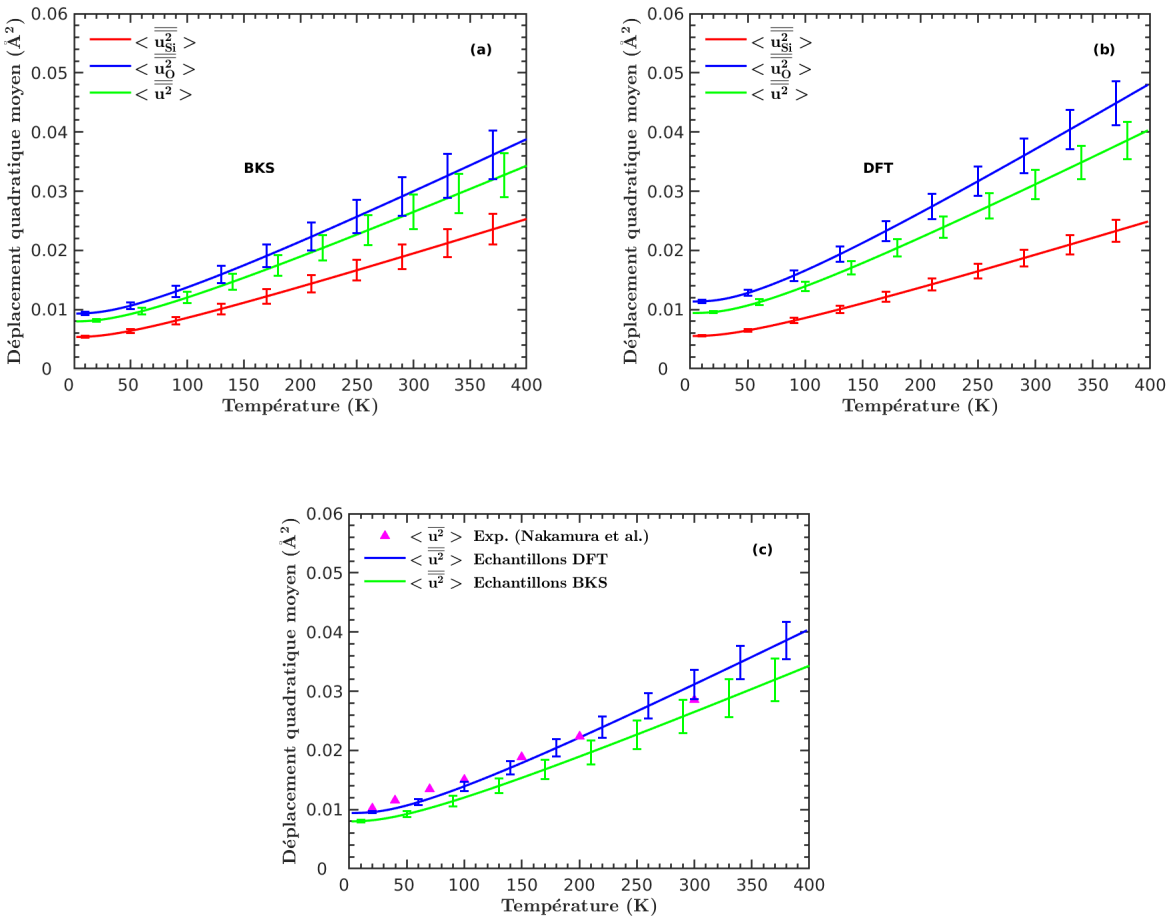


FIGURE 3.10 – Déplacement quadratique moyen moyenné : (a) sur 10 échantillons BKS, (b) 10 échantillons DFT pour le silicium (trait rouge), pour l'oxygène (trait bleu) et pour tous les atomes (trait vert), et (c) comparaison avec l'expérience [7]

La dépendance en température des déplacements quadratiques ($\langle\overline{\overline{u^2_{Si}}}\rangle$, $\langle\overline{\overline{u^2_O}}\rangle$ et $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$) dans les échantillons BKS et dans les échantillons DFT montre un comportement similaire mais les amplitudes de déplacements atomiques sont différentes. Ils sont plus élevés dans les échantillons DFT et particulièrement pour les déplacements de l'atome d'oxygène. Nous voyons que l'amplitude de déplacement des atomes de silicium est sensiblement égale dans les échantillons BKS et dans les échantillons DFT. Le ratio $\langle\overline{\overline{u^2_{Si}}}\rangle/\langle\overline{\overline{u^2_O}}\rangle$ augmente de 0.576 à 0.652 pour les échantillons BKS et de 0.487 à 0.518 pour les échantillons DFT avec une augmentation de la température de 2 K à 400 K. Le ratio $\langle\overline{\overline{u^2_{Si}}}\rangle/\langle\overline{\overline{u^2_O}}\rangle$ à 2 K dans les échantillons DFT est sensiblement égal au ratio ($\langle\overline{\overline{u^2_{Si}}}\rangle/\langle\overline{\overline{u^2_O}}\rangle \simeq$ 0.48) utilisé dans l'expérience de Wright et Sinclair [145] pour estimer le déplacement quadratique moyen pour le silicium et l'oxygène.

Dans les expériences de diffusion de neutrons on ne peut extraire que le déplacement quadratique moyen moyenné sur tous les atomes de l'échantillon. Donc on ne peut comparer avec l'expérience que la moyenne des déplacements quadratiques moyens calculés sur tous les atomes de l'échantillon considéré.

Nous montrons le déplacement quadratique moyen $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ calculé dans les échantillons BKS et celui calculé dans les échantillons DFT sur la figure 3.10.(c) en comparaison avec l'expérience [7]. Nous

observons que le calcul $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ pour les échantillons DFT est en bon accord avec l'expérience. Par contre pour les échantillons BKS, l'accord n'est pas très bon. Price et Carpenter [143] ont mesuré aussi le déplacement quadratique de la silice amorphe à la température de 33 K et ils ont obtenu une valeur égale à 0.0073 Å$^2$. Une mesure effectué à 300 K par Wright et Sinclair [145] a donné une valeur de $\langle\overline{u^2}\rangle$ = 0.0121 Å$^2$. Ces valeurs sont inférieures à celles que nous avons calculées dans les échantillons BKS ( $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ = 0.0085 Å$^2$ et $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ = 0.0285 Å$^2$), respectivement à 33 K et 300 K ainsi que dans les échantillons DFT ( $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ = 0.0099 Å$^2$ et $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ = 0.0312 Å$^2$). Pour les mêmes températures Pasquarello et al. [6] ont calculé le déplacement quadratique moyen $\langle\overline{u^2}\rangle$ dans un modèle de structure obtenu par une approche *ab initio* et leurs valeurs ( $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ = 0.0099 Å$^2$ et $\langle\overline{\overline{u^2}}\rangle$ = 0.0350 Å$^2$, à 33 K et 300 K) sont très proches de nos résultats de calculs pour les échantillons DFT. Il est à noter que les calculs réalisés par Taraskin et Elliott [146] en utilisant le potentiel BKS sont en bon accord avec nos résultats pour les échantillons BKS. Ils ont obtenu à 33 K une valeur de 0.008 Å$^2$ et à 300 K une valeur de 0.0231 Å$^2$.

#### 3.3.4.2 Densité d'états vibrationnels

La densité d'états vibrationnels $g(\omega)$, définie comme le nombre de modes vibrationnels par intervalle d'énergie $d\omega$, vaut

$$g(\omega) = \frac{1}{3NN_q}\sum_{\mathbf{qj}}\delta\left(\omega-\omega_{\mathbf{qj}}\right) \tag{3.38}$$

lorsqu'elle est normalisée à 1. Elle peut également être décomposée en chacune des contributions provenant des différent types d'atomes de notre système,

$$g_\alpha(\omega) = \frac{1}{3NN_q}\sum_{\tau\subset\alpha}^{N_\alpha}\sum_{\mathbf{qj}}\left|\mathbf{e}^\tau_{\mathbf{qj}}\right|^2\delta\left(\omega-\omega_{\mathbf{qj}}\right) \tag{3.39}$$

où $\mathbf{e}^\tau_{\mathbf{qj}}$ est la contribution de l'atome $\tau$ au vecteur propre associé au mode de vibration $\mathbf{qj}$. $N_\alpha$ est le nombre d'atomes de type $\alpha$ = (Si, O).

Nous avons calculé la densité d'états vibrationnels pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT en utilisant l'expression 3.39. Sur la figure 3.11 nous représentons la densité d'états vibrationnels totale obtenue pour ces échantillons et celle mesurée expérimentalement [5, 8].

Nous constatons que pour les échantillons BKS, la densité d'état vibrationnels totale moyennée sur ces structures montre deux bandes séparées par un pseudo gap, une large bande qui s'étend dans le domaine de fréquence compris entre 0 et ~ 165 THz et une autre vers les hautes fréquences aux environs de 190-240 THz avec un dédoublement de pic reproduisant bien celui de l'expérience [5]. Un comportement similaire à cette densité est observé avec la densité d'états vibrationnels calculée dans les modèles de structure de la silice amorphe obtenus en dynamique moléculaire avec le potentiel BKS que nous avons trouvé dans la littérature [74, 106, 127, 147, 130] . Ce potentiel interatomique ne reproduit pas le pic aux alentours de 75 THz . Par contre ce pic est reproduit pour les échantillons DFT ainsi que les autres pics de l'expérience de Hiramatsu et al. [5] (disque noir) mais avec un décalage ($\simeq$ 15 THz) vers les basses fréquences. Une bonne reproduction de la densité d'états mesurée à basses fréquences par Buchenau et al. [8] est aussi à noter pour les échantillons DFT. Le pic situé autour de 75 THz reproduit dans nos calculs *ab initio* a été mis en évidence dans d'autres calculs *ab initio* [127, 6]. C'est donc le potentiel BKS qui est limitant pour la reproduction de ce pic expérimental.

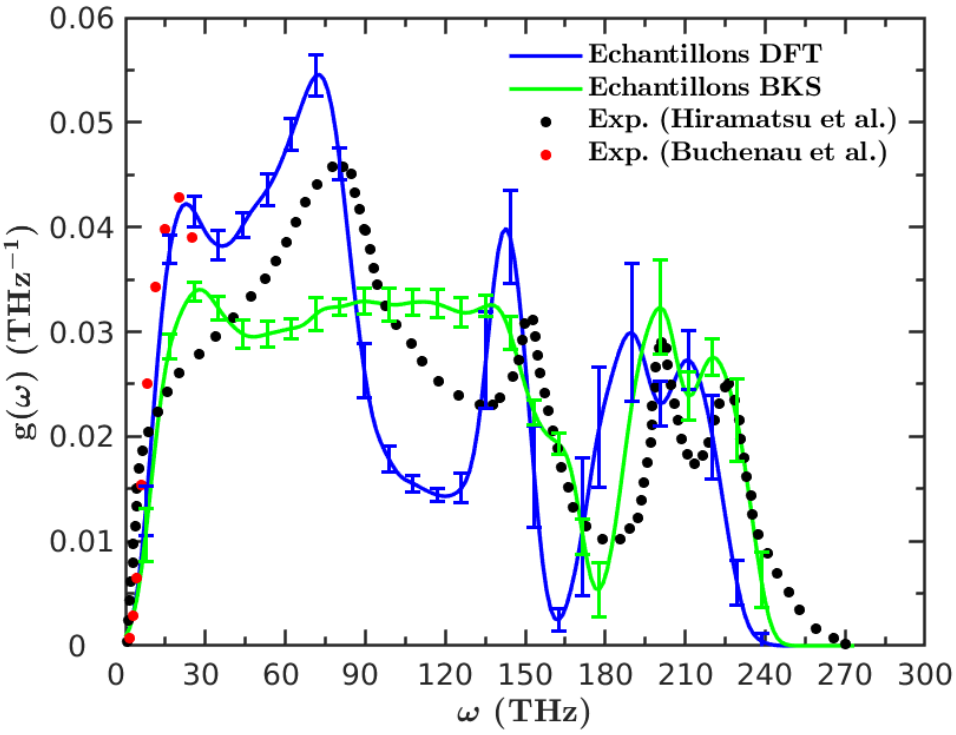


FIGURE 3.11 – Densité d'états vibrationnels totale moyennée sur 10 échantillons BKS (trait vert) et celle moyennée sur 10 échantillons DFT (trait bleu) comparées aux expériences de la réf.[5] (disque noir) et de la réf.[8] (disque rouge).

Nous avons calculé aussi la densité d'états vibrationnels partielle des atomes de silicium et d'oxygène. Leur spectre de vibration est représenté sur le figure 3.12b et la figure 3.12a respectivement pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT.

Pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT, nous observons que la contribution des atomes d'oxygène est plus importante que celle des atomes de silicium sur toute la gamme de fréquence à l'exception de la région située entre 26 et 160 THz pour les échantillons BKS et de la région située entre 110 et 160 THz pour les échantillons DFT. Une telle situation est aussi observée pour le spectre de vibrations du quartz – α [148]

#### 3.3.4.3 Facteur de structure dynamique

Les neutrons thermiques constituent un outil privilégié pour sonder la dynamique des matériaux en général et plus particulièrement des matériaux désordonnés. Dans une expérience de diffusion de neutrons on mesure la double section efficace différentielle qui est reliée au facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q},\omega)$ par la relation suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q},\omega) \tag{3.40}$$

avec

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega t} dt \sum_{\tau,\tau'} \overline{b_\tau^* b_{\tau'}} \left\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_\tau(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\tau'}(t)} \right\rangle \tag{3.41}$$

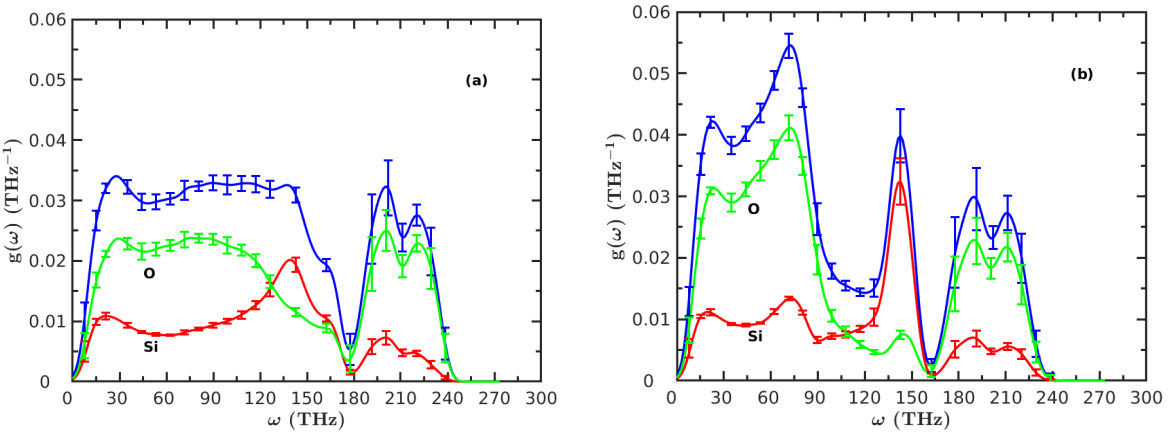


FIGURE 3.12 – Densité d'états vibrationnels totale (trait bleu), pour les atomes de silicium (trait rouge) et pour les atomes d'oxygène (trait vert), moyennée (a) sur 10 échantillons BKS et (b) sur 10 échantillons DFT

où $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ est le vecteur de diffusion, $\mathbf{k}_i$ le vecteur d'onde incident et $\mathbf{k}_f$, le vecteur d'onde final. $\mathbf{R}_\tau(0)$ représente le vecteur position de l'atome $\tau$ à l'instant $t = 0$ et $\mathbf{R}_\tau(t)$ celui à un instant $t$ donné.

L'expression 3.40 représente la probabilité qu'un neutron incident soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour de $\mathbf{Q}$ avec une énergie comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega + d\omega)$. Etant donné que la diffusion nucléaire des neutrons dépend de la composition isotopique et des états de spin des noyaux, elle peut être décomposée en deux contributions :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{\text{incoh}}. \tag{3.42}$$

Le premier terme est la contribution due à la diffusion cohérente définie par :

$$\begin{aligned}\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{\text{coh}} &= \frac{k_f}{k_i}\frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega t}dt\sum_{\tau,\tau'}\overline{b_\tau^*}\,\overline{b_{\tau'}}\left\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_\tau(0)}e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\tau'}(t)}\right\rangle \\ &= \frac{k_f}{k_i}S_c(\mathbf{Q},\omega),\end{aligned} \tag{3.43}$$

et le second terme est celle liée à la diffusion incohérente qui s'exprime par :

$$\begin{aligned}\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{\text{incoh}} &= \frac{k_f}{k_i}\frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega t}dt\sum_{\tau}\left(\overline{b_\tau^2} - \left(\overline{b_\tau}\right)^2\right)\left\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_\tau(0)}e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_\tau(t)}\right\rangle \\ &= \frac{k_f}{k_i}S_i(\mathbf{Q},\omega),\end{aligned} \tag{3.44}$$

$S_c(\mathbf{Q},\omega)$ et $S_i(\mathbf{Q},\omega)$ représentent respectivement les facteurs de structure dynamiques cohérent et incohérent. Pour un système harmonique et dans le cadre de l'approximation à un phonon, le facteur de structure dynamique incohérent peut être donné par [143] :

$$\begin{aligned}S_c(\mathbf{Q},\omega) = &\frac{1}{N\left\langle\overline{b^2}\right\rangle}\sum_{\tau\tau'}\overline{b_\tau^*}\,\overline{b_{\tau'}}e^{-(W_\tau+W_{\tau'})}e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_{\tau'}-\mathbf{R}_\tau)} \\ &\times\sum_j\frac{\left(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_j^\tau\right)^*\left(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_j^{\tau'}\right)}{2\left(m_\tau m_{\tau'}\right)^{1/2}\omega_j}\left(n_j+1\right)\delta\left(\omega-\omega_j\right),\end{aligned} \tag{3.45}$$

et la contribution incohérente est définie par :

$$S_i(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{N\left\langle \overline{b^2} \right\rangle} \sum_{\tau} \overline{b_\tau^2} e^{-2W_\tau} \sum_{j} \frac{\left|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_j^\tau\right|^2}{2m_\tau\omega_j} \left(n_j+1\right)\delta\left(\omega-\omega_j\right) \tag{3.46}$$

Dans les expériences de diffusion neutronique réalisées sur la silice amorphe, en général le facteur de structure dynamique cohérent est mesuré puisque les sections efficaces de diffusion incohérente du silicium et de l'oxygène sont négligeables [143]. Dans ce travail, c'est celui-ci que nous avons considéré. En termes de fréquences propres $\omega_{\mathbf{q}j}$ et vecteurs propres $\mathbf{e}_{\mathbf{q}j}$ associés, nous pouvons ainsi exprimer le facteur de structure dynamique par la relation suivante :

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q},\omega) = {} & \frac{1}{N_q N\left\langle \overline{b^2} \right\rangle} \sum_{\tau\tau'} \bar{b}_\tau \bar{b}_{\tau'} e^{-(W_\tau+W_{\tau'})} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_{\tau'}-\mathbf{R}_\tau)} \\ & \times \sum_{\mathbf{qj}} \frac{\left(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{qj}}^\tau\right)^* \left(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{qj}}^{\tau'}\right)}{2\left(m_\tau m_{\tau'}\right)^{1/2}\omega_{\mathbf{qj}}} \left[n_{\mathbf{qj}}+1\right]\delta\left(\omega-\omega_{\mathbf{qj}}\right) \end{aligned} \tag{3.47}$$

Nous avons utilisé cette équation pour le calcul du facteur de structure dynamique de nos structures de silice amorphe. Nous avons calculé le facteur de structure dynamique pour une valeur d'énergie de 15 meV (ω = 18.98 THz) . Les résultats obtenus pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT sont représentés sur la figure 3.13

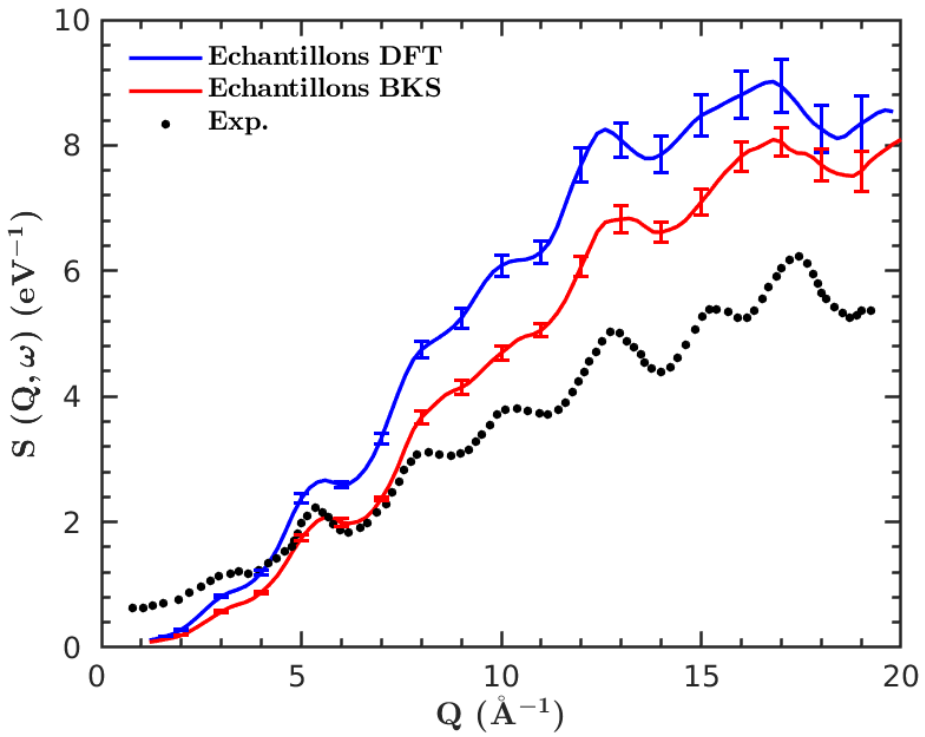


FIGURE 3.13 – Facteur de structure dynamique moyenné sur 10 échantillons BKS (trait rouge) et celui moyenné sur 10 échantillons DFT (trait bleu) comparés à l'expérience [6]

Nous constatons pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT une reproduction numérique qualitative des pics de la courbe expérimentale mais quantitativement l'accord avec l'expérience n'est pas bon. Pour les petites valeurs de Q (inférieures à 4 $Å^{-1}$ ou à 6 $Å^{-1}$ ) les données expérimentales sont plus élevées que nos calculs (respectivement pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT) et au-delà de ces valeurs de Q, nous voyons que les valeurs que nous avons calculées sont largement supérieures aux données expérimentales. Il est à noter que le facteur de structure dynamique pour les échantillons DFT surestime celui pour les échantillons BKS sur toute la gamme de Q. Ceci pourrait s'expliquer par un nombre d'états vibrant à la fréquence ($\omega$ = 18.98 THz) plus important dans les échantillons DFT que dans les échantillons BKS comme nous pouvons le constater sur les densités d'états vibrationnels (cf. figure 3.11).

## 3.4 Conclusion

En utilisant la dynamique moléculaire classique, nous avons générés 10 modèles de structure de $SiO_2$ amorphes. Ces derniers sont optimisés d'une part en utilisant le potentiel BKS et d'autre part avec l'approche de la théorie de la densité de la fonctionnelle. Les structures obtenus après optimisation sont structuralement et dynamiquement analysés. Les propriétés structurales ainsi calculées telles que la distribution des angles de liaisons, les fonctions de corrélation de paires et le facteur de structure élastique ont montré un bon accord avec les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature. A partir des forces calculées par les deux méthodes, les constantes de forces atomiques ont été calculées et celles-ci sont utilisées pour la construction de la matrice dynamique. La diagonalisation de cette dernière nous a permis d'obtenir les fréquences propres harmonique et les vecteurs propres associés nécessaires pour le calcul des propriétés dynamiques. Les échantillons présentent de bons spectres de phonons (sans modes imaginaires) ce qui met en évidence leur stabilité dynamique. Ceci est fondamental pour une bonne détermination des propriétés dynamiques. Pour l'analyse de ces dernières, le déplacement quadratique moyen, la densité d'états vibrationnels et le facteur de structure dynamique ont été calculés. Les résultats comparés à ceux des expériences de diffusion de neutrons ont montré un accord relativement bon. Cependant, la limite du potentiel BKS est mise évidence pour la reproduction des pics de la densité d'états vibrationnels expérimental en dessous de ~160 THz. Une amélioration importante de cette reproduction a été observée avec le calcul *ab initio*. Ce dernier est également en meilleur accord avec les expériences pour le déplacement quadratique moyen.
Ainsi, le bon accord entre les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature et nos résultats de calculs pour les échantillons BKS et pour les échantillons DFT montrent que les modèles de structure de $SiO_2$ amorphe obtenus sont représentatifs et peuvent être utilisés pour étudier la conductivité thermique de la silice amorphe.

# Chapitre 4

# Conductivité thermique de la silice amorphe

## 4.1 Introduction

Les progrès technologiques ont permis aujourd'hui la conception de multiples dispositifs micro-électroniques, thermoélectriques et photovoltaïques. Ainsi la compréhension du transport de chaleur dans les matériaux intégrés dans ces dispositifs est d'une importance fondamentale tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel. Dans le domaine des applications, la durée de vie d'un dispositif est d'une grande importance et celle-ci peut être réduite si le contrôle du flux de chaleur n'est pas bien assuré dans le dispositif. Il est donc intéressant pour le scientifique de pouvoir bien déterminer les propriétés thermiques des matériaux mais aussi de comprendre les mécanismes entrant en jeu dans le transport thermique afin de savoir si le matériau est adapté à une application. La conductivité thermique est en général la propriété thermique recherchée dans une étude de transport de chaleur dans un matériau donné. Le développement des modèles et des outils permettant une bonne évaluation de cette grandeur intrinsèque avec une grande précision constitue toujours une préoccupation importante.

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la détermination de la conductivité thermique de la silice amorphe. Nous allons d'abord présenter un état de l'art des modèles et méthodes utilisés pour estimer la conductivité thermique, avant la présentation de notre approche pour le calcul de la conductivité thermique de la silice amorphe.

## 4.2 Définition de la conductivité thermique

Quand une différence de température existe au sein d'un matériau, celui-ci a tendance à transférer de l'énergie thermique de la zone à haute température vers la zone à basse température. La capacité à transférer l'énergie thermique est différente d'un matériau à l'autre. Ainsi la conductivité thermique caractérise l'aptitude d'un matériau a plus ou moins bien conduire la chaleur. Cette propriété thermique qui évolue notablement avec la température peut être déduite, à l'échelle ma-

croscopique à partir de la loi de Fourier :

$$\mathbf{J} = -\kappa \nabla T, \tag{4.1}$$

où **J** est le vecteur densité de flux thermique, $\kappa$ la conductivité thermique et $\nabla T$ le gradient de température.
Avec l'Eq.4.1, on peut calculer la conductivité thermique sans aucune information sur les processus physique gouvernant le transfert thermique. La connaissance et la compréhension de ces processus sont importantes pour la mise au point d'un modèle de transport thermique permettant d'évaluer la conductivité à partir de l'échelle microscopique.

Du point de vue microscopique, le transport de chaleur dans les solides est assuré par les vibrations des atomes et les porteurs de charges à hautes températures. Les premiers sont présents dans tous les matériaux et prédominent dans les matériaux semi-conducteurs et isolants. Nous ne traitons ici que le transport de chaleur par la dynamique des atomes.

## 4.3 Modes de vibrations : phonons et vibrons

Dans un solide, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Le mouvement des atomes peut avoir des comportements particuliers. Par exemple dans un cristal, on note des mouvements collectifs d'atomes se comportant comme des ondes planes délocalisées appelés phonons. Ces derniers se propagent à travers le cristal, transportent la chaleur d'une zone à l'autre dans le cristal. Ils sont bien définis en raison de la périodicité du cristal et constituent les seuls types de modes de vibration. Dans les matériaux désordonnés, l'absence de périodicité entraîne que les modes normaux ne sont pas des ondes planes. Mais dans la limite des longueurs d'onde où le matériau désordonné est vu comme un continuum, l'onde acoustique peut être décrite comme une onde quasi-plane et propagative. Dans ce cas le terme phonon est utilisé par abus de langage. Au delà de cette limite, l'emploi du terme phonon perd son sens. Ainsi, Allen et al. [149] ont défini les modes vibrationnels dans les matériaux désordonnés comme des vibrons. Ces derniers sont catégorisés en deux types : les extendons et les locons. La définition schématique de ces termes est illustrée dans la figure 4.1. Un locon est un mode non propagatif et localisé. Un extendon est un mode délocalisé. S'il peut être caractérisé par une longueur d'onde, un vecteur d'onde et une vitesse, dans ce cas on l'appelle progagon. Un extendon avec un caractère non propagatif est appelé diffuson. Les propagons et les diffusons participent au transport de chaleur par contre les locons ne transportent pas de chaleur.

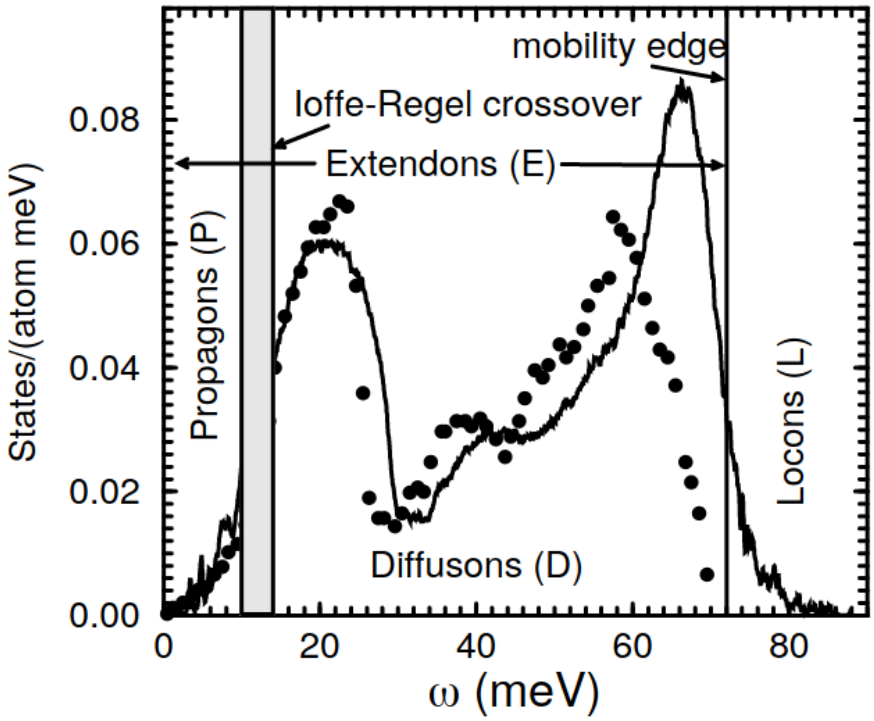


FIGURE 4.1 – Densité d'états vibrationnels du silicium amorphe

## 4.4 Théorie et méthode de prédiction de la conductivité thermique

### 4.4.1 Formalisme de Green-Kubo

Dans cette approche, basée sur la théorie classique de la réponse linéaire et du théorème de fluctuation-dissipation [150], on peut calculer des coefficients de transport via les relations dites de Green-Kubo [151, 152] à partir des intégrales de fonctions de corrélation temporelle spécifiques. Ainsi, la conductivité thermique peut être reliée à l'intégrale temporelle de la fonction d'auto-corrélation du vecteur densité de flux thermique $\langle \mathbf{J}(t)\mathbf{J}(0)\rangle$ par la relation suivante :

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2}\int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t)\mathbf{J}(0)\rangle \, dt \tag{4.2}$$

avec $\mathbf{J}$ le vecteur densité de flux thermique qui peut être exprimé comme :

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V}\left\{\sum_\tau \left(\frac{1}{2}m_\tau v_\tau^2 + U_\tau\right)\mathbf{v}_\tau + \sum_{\tau\tau'}\left(\frac{\partial U_{\tau'}}{\partial r_\tau}\cdot \mathbf{v}_\tau\right)\mathbf{r}_{\tau\tau'}\right\} \tag{4.3}$$

avec V le volume du système, T la température, $k_B$ la constante Boltzmann, et $v_\tau$, $r_\tau$, $m_\tau$ et $U_\tau$ sont respectivement la vitesse, la position, la masse et l'énergie potentielle de l'atome $\tau$. $\mathbf{r}_{\tau\tau'}$ est le vecteur liant l'atome $\tau$ à l'atome $\tau'$.

L'intégrale de la fonction d'auto-corrélation du vecteur densité de flux thermique dans l'Eq.4.2 peut être calculée en utilisant la dynamique moléculaire en équilibre (en anglais : Equilibrium Molecular Dynamics, EMD).

**Dynamique moléculaire en équilibre (EMD)** Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, la dynamique moléculaire est une technique numérique basée sur l'intégration numérique des

équations de la mécanique classique Newtonienne pour décrire l'évolution temporelle des positions et des vitesses d'une particule en interaction avec les autres particules d'un système donné. La prédiction de la conductivité thermique par la dynamique moléculaire en équilibre consiste à calculer la fonction d'auto-corrélation du vecteur de flux de chaleur (Eq.4.2) qui requiert de suivre la dynamique du système dans le temps. Cette approche prend en compte l'anharmonicité. Elle constitue un outil très utilisé pour la prédiction de la conductivité thermique aussi bien dans les matériaux désordonnés [153, 154] que dans les matériaux cristallins [113, 155, 156]. L'inconvénient de cette méthode d'équilibre est qu'elle demande un temps d'équilibration important, supérieur au plus long temps de relaxation des phonons du système.
Une autre méthode de dynamique moléculaire utilisé pour prédire la conductivité thermique est la dynamique moléculaire hors équilibre (en anglais Non-Equilibrum Molecular Dynamics, NEMD).
**Dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD)** : la détermination de la conductivité thermique par cette méthode de dynamique moléculaire appelée méthode directe, est similaire au principe de la mesure expérimentale de cette propriété thermique par la méthode des plaques chaudes. La méthode consiste à imposer un gradient de température à travers le système à étudier et une fois que le flux de chaleur résultant a atteint le régime permanent, la conductivité thermique peut être calculée à partir de la loi de Fourrier (4.1),

$$\kappa = -\frac{\mathbf{J}}{\nabla T}. \tag{4.4}$$

Cette approche est utilisée dans de nombreuses études de détermination de la conductivité thermique et notamment pour les systèmes désordonnés [110, 156, 154].

### 4.4.2 Théorie cinétique des gaz

Dans un gaz le transport de chaleur est assuré par le mouvement des particules entrant en collisions et échangeant de l'énergie cinétique. Dans ce cas la conductivité thermique macroscopique est simplement donné par :

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \tag{4.5}$$

où C est la chaleur spécifique par unité de volume, l le libre parcours moyen entre collisions et v la vitesse moyenne des particules.
Dans les cristaux, la dynamique des atomes peut donner lieu à des mouvements collectifs d'atomes se comportant comme des ondes progressives qui se propagent à travers le cristal. Ces excitations collectives traitées en mécanique quantique comme des quasi-particules appelées phonons, transportent la chaleur dans le cristal. Ainsi, en considérant les phonons comme un gaz de particules, la théorie cinétique des gaz peut être appliquée à chacun des phonons de la première zone de Brillouin pour calculer la conductivité thermique. Dans cette théorie, le flux de chaleur est ainsi donné par la relation suivante :

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{qj}} \hbar \omega_{\mathbf{qj}} \mathbf{v}_{\mathbf{qj}} n_{\mathbf{qj}} \tag{4.6}$$

où $n_{\mathbf{qj}}$ est le nombre de phonons dans le mode **qj** quand un gradient de température est appliqué au système, et $\mathbf{v}_{\mathbf{qj}}$ la vitesse de groupe,

$$\mathbf{v}_{\mathbf{qj}} = \frac{\partial \omega_{\mathbf{qj}}}{\partial \mathbf{q}}. \tag{4.7}$$

#### 4.4.2.1 Equation de transport de Boltzmann

Dans l'Eq.4.6 nous constatons que chaque phonon dans le mode **qj** transporte l'énergie $\hbar\omega_{\mathbf{qj}}$ avec une vitesse de groupe $\mathbf{v}_{\mathbf{qj}}$ et le flux de chaleur est la somme des flux de chaleur associés aux phonons avec des nombres d'occupation $n_{\mathbf{qj}}$. Quand le système est hors équilibre $n_{\mathbf{qj}}$ varie et son évolution dans le temps peut être décrite à partir de l'équation du transport de Boltzmann appliquée aux phonons :

$$\left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{diff} + \left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{col} = \frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}. \tag{4.8}$$

En régime stationnaire nous obtenons :

$$\left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{diff} + \left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{col} = 0 \tag{4.9}$$

Dans cette équation le premier terme caractérise le déplacement des particules et le second terme est le terme de collision qui prend en compte les interactions entre les phonons.
Le terme de diffusion peut être réécrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{diff} &= \frac{n_{\mathbf{qj}}(\mathbf{r}, t+\delta t) - n_{\mathbf{qj}}(\mathbf{r}, t)}{\delta t} = \frac{n_{\mathbf{qj}}\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}_{\mathbf{qj}}\delta t, t\right) - n_{\mathbf{qj}}(\boldsymbol{r}, t)}{\delta t} \\ &= -\mathbf{v}_{\mathbf{qj}} \cdot \nabla n_{\mathbf{qj}},\end{aligned} \tag{4.10}$$

L'équation de transport de Boltzmann pour les phonons devient :

$$\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial \mathrm{T}} \nabla \mathrm{T} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{qj}} = \left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{col}. \tag{4.11}$$

Il existe plusieurs méthodes de résolution de cette équation pour le calcul de la conductivité thermique : la méthode itérative [157, 158, 159], la méthode variationnelle [160], la résolution directe par inversion du terme de collision[161]. Toutes ces méthodes permettent d'obtenir la conductivité thermique d'un matériau (en général cristallin) par une résolution de l'équation de Boltzmann linéarisée. Pour simplifier ces calculs, on peut faire appel à l'approximation du temps de relaxation pour résoudre l'équation de Boltzmann et accéder à la conductivité thermique.

#### 4.4.2.2 Approximation du temps de relaxation

Dans le cadre de cette approximation, on suppose que la population $n_{\mathbf{qj}}$ est proche de celle à l'équilibre $n^0_{\mathbf{qj}}$. Dans ce cas, le terme de collision peut s'exprimer en fonction du temps de relaxation du mode considéré, $\tau_{\mathbf{qj}}$ :

$$\left.\frac{\partial n_{\mathbf{qj}}}{\partial t}\right|_{col} \approx \frac{n^0_{\mathbf{qj}} - n_{\mathbf{qj}}}{\tau_{\mathbf{qj}}} \tag{4.12}$$

En utilisant l'Eq.4.11 et l'Eq.4.12 $n_{\mathbf{qj}}$ peut s'exprimer par :

$$n_{\mathbf{qj}} = n^0_{\mathbf{qj}} - \frac{\partial n^0_{\mathbf{qj}}}{\partial \mathrm{T}} \nabla \mathrm{T} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{qj}} \tau_{\mathbf{qj}} \tag{4.13}$$

et en substituant cette équation dans l'Eq.4.6, l'expression du flux de chaleur devient :

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\mathrm{V}} \sum_{\mathbf{qj}} \hbar\omega_{\mathbf{qj}} \frac{\partial n^0_{\mathbf{qj}}}{\partial \mathrm{T}} \tau_{\mathbf{qj}} \mathbf{v}_{\mathbf{qj}} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{qj}} \nabla \mathrm{T}. \tag{4.14}$$

La conductivité thermique de l'Eq.4.1 s'identifie alors dans cette équation par :

$$\kappa = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{qj}} C_{\mathbf{qj}}\tau_{\mathbf{qj}}\mathbf{v}_{\mathbf{qj}}\otimes\mathbf{v}_{\mathbf{qj}} \tag{4.15}$$

où

$$C_{\mathbf{qj}} = \frac{\partial}{\partial T} n^0_{\mathbf{qj}}\hbar\omega_{\mathbf{qj}} \tag{4.16}$$

est la chaleur spécifique du mode $\mathbf{q}j$.

#### 4.4.2.3 Temps de relaxation des phonons

La conductivité thermique peut être calculée par l'approche de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation (Eq.4.15). Les grandeurs nécéssaires pour effectuer ce calcul sont les relations de dispersion de phonons, leur vitesse de groupe, et leur temps de relaxation. La détermination de ce dernier constitue la plus grande difficulté de l'estimation de la conductivité. Dans un cristal harmonique, il n'y a pas de dissipation d'énergie car les phonons n'interagissent pas, ce qui conduit à un temps de vie infini et donc une conductivité thermique infinie. Pour que la conductivité thermique ait une valeur finie, il est nécessaire d'inclure les effets anharmoniques qui entraînent la dissipation de l'énergie des phonons et par conséquent limitent leur temps de relaxation. Plusieurs processus peuvent entrer en jeux dans le temps de relaxation des phonons : les interactions phonon-défauts, les interactions phonon-phonons (processus normaux et processus Umklapp), les interactions phonon-isotopes etc.
Ainsi, une des façons pour introduire l'anharmonicité, est de prendre en compte les termes d'ordre supérieur à deux dans le développement de Taylor de l'énergie totale. Dans ce cas, on va prendre en compte les interactions phonon-phonons et le temps de vie des phonons peut être ainsi estimé. Le terme du troisième ordre est souvent suffisant. Il s'exprime par :

$$\begin{aligned} V_3 = &\frac{1}{3!}\sum_{ll'l''}\sum_{\tau\tau'\tau''}\sum_{\alpha\beta\gamma}\frac{\partial^3 V}{\partial R^0_{l\tau\alpha}\partial R^0_{l'\tau'\beta}\partial R^0_{l''\tau''\beta}} \\ &\times\frac{1}{\sqrt{m_{l\tau\alpha}m_{l'\tau'\beta}m_{l''\tau''\gamma}}}u_{l\tau\alpha}u_{l'\tau'\beta}u_{l''\tau''\gamma} \end{aligned} \tag{4.17}$$

L'inverse du temps de relaxation peut alors s'exprimer comme[162] :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\mathbf{qj}}} = &\frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\substack{\mathbf{q}'\mathbf{q}''\\ j'j''}}\left|\mathscr{F}^{jj'j''}_{\mathbf{qq}'\mathbf{q}''}\right|^2\left[\left(n^0_{\mathbf{q}'j'}+n^0_{\mathbf{q}''j''}+1\right)\delta\left(\hbar\omega_{\mathbf{q}''j''}+\hbar\omega_{\mathbf{q}'j'}-\hbar\omega_{\mathbf{qj}}\right)\right. \\ &\left.+\frac{1}{2}\left(n^0_{\mathbf{q}'j'}-n^0_{\mathbf{q}''j''}\right)\delta\left(\hbar\omega_{\mathbf{q}''j''}-\hbar\omega_{\mathbf{q}'j'}-\hbar\omega_{\mathbf{qj}}\right)\right]. \end{aligned} \tag{4.18}$$

avec

$$\begin{aligned} \mathscr{F}^{jj'j''}_{\mathbf{qq}'\mathbf{q}''} = &\left(\frac{\hbar}{2N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{ll'l''}\sum_{\tau\tau'\tau''}\sum_{\alpha\beta\gamma}\frac{\partial^3 V}{\partial R^0_{l\tau\alpha}\partial R^0_{l'\tau'\beta}\partial R^0_{l''\tau''\gamma}} \\ &\times\frac{e_{\tau\alpha}(\mathbf{qj})e_{\tau'\beta}\left(\mathbf{q}'j'\right)e_{\tau''\gamma}\left(\mathbf{q}''j''\right)}{\sqrt{m_{l\tau\alpha}m_{l'\tau'\beta}m_{l''\tau''\beta}}}\frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^0_{l\tau}+i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}^0_{l'\tau'}+i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}^0_{l''\tau''}}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{qj}}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''}}} \end{aligned} \tag{4.19}$$

$\mathscr{F}^{jj'j''}_{\mathbf{qq}'\mathbf{q}''}$ est la force de l'interaction entre les trois phonons $\mathbf{qj}$, $\mathbf{qj}'$ et $\mathbf{qj}''$ impliqués dans une collision.

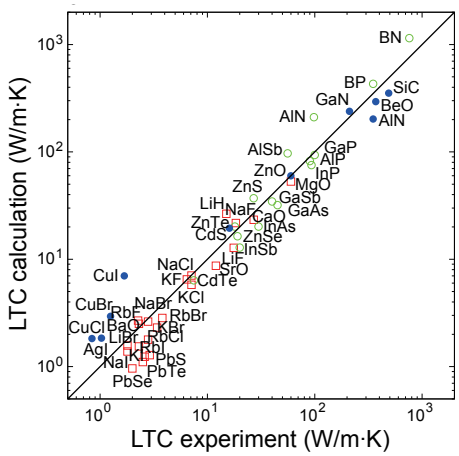


FIGURE 4.2 – Comparaison de la conductivité thermique calculée à partir de l'équation de Boltzmann avec les résultats expérimentaux [9]

Connaissant les constantes de forces du second ordre et du troisième ordre, le temps de vie des phonons dans l'Eq.4.18 peut être calculé et la conductivité thermique obtenue à partir de l'Eq.4.15. Cette approche a été appliquée à plusieurs matériaux cristallins, et nous observons sur la figure 4.2, que les résultats obtenus sont en excellent accord avec l'expérience [9].
La théorie cinétique des gaz appliquée aux phonons, basée sur la résolution de l'équation de transport de Boltzmann permet donc d'estimer la conductivité thermique dans les matériaux cristallins avec une bonne précision. Cependant cette théorie n'est pas applicable pour la description des propriétés de transport thermique dans les matériaux désordonnés.

### 4.4.3 Formalisme d'Allen-Feldman

Dans les systèmes amorphes, en raison de l'absence de symétrie translationnel, il est difficile de définir un vecteur d'onde comme un bon nombre quantique. Ainsi, la méthode de Boltzmann n'est pas directement applicable pour le calcul de la conductivité thermique. Souvent, l'approche par dynamique moléculaire (en équilibre ou hors équilibre) est utilisée pour étudier les propriétés de transport thermique dans ces matériaux.
Cependant, Allen et Feldman [163] ont proposé pour la première fois un modèle quantique du transport de la chaleur, basé sur l'approximation harmonique de l'opérateur de flux de chaleur, ne reposant pas sur une approche par dynamique moléculaire. Ils ont montré que dans un matériau désordonné la conductivité thermique pouvait s'écrire

$$\kappa = \frac{1}{V}\sum_{j} C_j(T) D_j, \tag{4.20}$$

où V est le volume du système, $C_j$ est la chaleur spécifique du mode de vibration j et $D_j$ sa diffusivité. Cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$D_j = \frac{\pi V^2}{3\hbar^2 \omega_j^2} \sum_{j \neq j'} \left|S_{jj'}\right|^2 \delta\left(\omega_j - \omega_{j'}\right). \tag{4.21}$$

Dans cette équation $S_{jj'}$ sont les élements de matrice de l'opérateur flux de chaleur entre les modes j et j′. On comprend donc que la diffusion de chaleur s'effectue entièrement par les éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur flux de chaleur. Plus de détails seront donnés au paragraphe

4.6.1 où cette formule sera généralisée.
La diffusivité $D_j$ est purement harmonique et indépendante de la température. Elle peut être calculée en considérant une supercellule suffisamment grande pour que sa zone de Brillouin puisse être échantillonnée avec seulement un vecteur d'onde. Par ailleurs, pour que la formule 4.20 soit applicable, les vitesses de groupe doivent être nulles en ce point. Lorsque la supercellule devient très grande, les relations de dispersion deviennent plates, et donc cette condition est évidemment remplie. On comprend ainsi pourquoi la diffusion de la chaleur s'effectue à travers les éléments de matrice non diagonaux.
Cette approche a été appliquée au silicium amorphe [164] en utilisant une supercellule de 27.7 Å de coté, et contenant 1000 atomes. Une contribution importante due aux diffusons a été observée sur la conductivité thermique totale et plus particulièrement à haute température où le transport de chaleur est majoritairement dominé par les diffusons. Cependant, ce mécanisme de transport ne permet pas d'expliquer la conductivité à basse température. Dans ce cas la contribution des progagons doit également être considérée.

## 4.5 Amortissement des modes acoustiques

Il est généralement admis [164] que la contribution des propagons n'est pas prise en compte par la formule 4.20, à cause des effets de taille finie introduits par l'utilisation d'une supercellule. En effet, la taille $a$ de cette supercellule donne l'ordre de grandeur des plus petits vecteurs d'ondes accessibles, $2\pi/a$, et ainsi des plus petites fréquences obtenues, $\omega_0 \approx v2\pi/a$ ($\omega_0 \approx 8$ THz) pour [164]). Les propagons se trouvant à des fréquences inférieures ne sont donc pas inclus dans le calcul. De plus, la formule 4.20 est obtenue dans l'approximation harmonique. Cela signifie que l'amortissement des modes de vibration par les processus anharmoniques, générateur de la résistivité thermique, n'est pas prise en compte. Cependant cet amortissement est particulièrement important pour les propagons.
Afin de corriger ces limitations, un terme "de Boltzmann" (voir Eq. 4.15) est ajouté à l'équation 4.20 afin de prendre en compte les modes à basses fréquences, et leur amortissement. On obtient alors :

$$\kappa = \frac{1}{V}\sum_j C_j(T)D_j + \frac{1}{3\Omega}\int_0^{\omega_0} d\omega\, C(\omega)\tau(\omega).v^2\rho(\omega) \tag{4.22}$$

L'amortissement des modes propagatifs de basse fréquence, décrit par le temps de relaxation $\tau(\omega)$, peut dépendre de plusieurs phénomènes. Il a été montré que l'amortissement peut être dû à la diffusion Rayleigh, à l'interaction des phonons avec des systèmes à deux niveaux (Two Level Systems, TLS) [165], à l'interaction des phonons avec des relaxations activées thermiquement (Thermally Activated Relaxation, TAR) [166] ou aux processus anharmoniques [167, 168].

**Diffusion Rayleigh** : Lorsqu'une onde sonore arrive sur un obstacle sphérique de petite dimension, la section efficace de diffusion est proportionnelle à la quatrième puissance du vecteur d'onde de l'onde incidente. C'est la diffusion Rayleigh[169, 170]. On écrit ainsi

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_R^0}\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right)^4 \propto \omega^4 \tag{4.23}$$

Les préfacteurs, $T_0$ et $\tau_R^0$ dépendent de la taille du système[171].

**Modèle des systèmes quantiques à deux niveaux** : Dans ce modèle, introduit historiquement en 1972 par Phillips [172] et Anderson et al. [173], il est supposé que certains atomes ou groupes d'atomes peuvent avoir deux positions d'équilibre, à peu prés équivalentes en énergie, et séparées par une barrière de potentiel qui, à basse température, ne peut pas être franchie par activation thermique. Dans ce cas le passage d'un état d'équilibre à l'autre se fait par effet tunnel. Lors d'une transition, afin de conserver l'énergie, un phonon doit être émis ou absorbé. Mathématiquement, on peut modéliser ce système à partir d'un double puits de potentiel asymétrique. L'interaction de ces systèmes à deux niveaux avec un phonon de grande longueur d'onde s'effectue alors par la déformation de ce puits de potentiel sous l'effet d'une onde élastique. On obtient ainsi une perturbation hamiltonienne, qui peut s'exprimer comme un potentiel de déformation. En appliquant la règle d'or de Fermi à cette perturbation, on obtient finalement la fréquence à laquelle ces phonons de grande longueur d'onde sont absorbés par les systèmes à deux niveaux à la résonance,

$$\frac{1}{\tau_{res}} = \frac{1}{\tau_{res}^0} \frac{\hbar\omega}{k_B T_0} \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \tag{4.24}$$

On peut trouver une démonstration de ce résultat dans [174]. Les préfacteurs, $T_0$ et $\tau_{res}^0$ dépendent des paramètres du puits de potentiel, et de la densité des systèmes à deux niveaux présents dans le matériau.

**Absorption par relaxations structurales** : Dans un système, lorsqu'un groupe d'atomes change de configuration, la relaxation vers l'équilibre thermodynamique s'effectue via un échange de "phonons". Techniquement, on peut décrire cette relaxation à partir de deux équations de Boltzmann couplées, l'une pour la population des phonons, et l'autre pour la probabilité de trouver ce groupe d'atomes dans un état (structural) excité. On peut ainsi obtenir un temps de relaxation pour les phonons, correspondant au temps mis par le système des phonons pour rejoindre l'équilibre thermodynamique du fait des échanges d'énergie effectuées avec les groupes d'atomes lors de leurs changements de configuration.

Pour les systèmes à deux niveaux, Jackle a montré[174] que pour les basses fréquences ou hautes températures,

$$\tau_{rel} \propto \omega^{-1} \tag{4.25}$$

alors que pour les hautes fréquences ou basses température

$$\tau_{rel} \propto T^{-3} \tag{4.26}$$

On peut interpoler ces deux limites en écrivant [175]

$$\tau_{rel} = A\omega^{-1} + BT^{-3} \tag{4.27}$$

où encore

$$\frac{1}{\tau_{rel}} = \frac{1}{\tau_{rel}^0} \frac{\left(\frac{T}{T_0}\right)^3}{1 + \left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \frac{k_B T_0}{\hbar\omega}}, \tag{4.28}$$

avec A et B, ou $\tau_{rel}^0$ et $T_0$ des constantes empiriques.

## 4.6 Formulation de la conductivité thermique

Au paragraphe précédent nous avons vu que même lorsque nous utilisons des supercellules relativement grandes (1000 atomes), il est nécessaire de traiter l'amortissement des ondes acoustiques de grandes longueurs d'ondes analytiquement. En effet, les systèmes désordonnés sont le lieu de processus dynamiques pouvant opérer à des échelles beaucoup plus grandes, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Par exemple, à partir d'un calcul de dynamique moléculaire sur un système comptant $10^7$ atomes interagissant par un potentiel de Lennard-Jones, les auteurs de [176] ont pu observer un "softening" des vitesses acoustiques transverses et longitudinales. Ce softening génère un excès dans la densité d'états, le pic boson. Ces calculs prédisent également une transition d'une loi en $\omega^4$ vers une loi en $\omega^2$ pour la largeur spectrale des phonons. Cette transition a également été observée expérimentalement [177, 178], et s'effectue pour le même vecteur d'onde que le softening des vitesses acoustiques, $q \approx 1-2\ \mathrm{nm}^{-1}$.
Il n'est bien sûr pas possible d'effectuer le calcul de la conductivité thermique pour des systèmes de cette taille, ce qui nous contraint à utiliser des modèles analytiques aux basses fréquences. Dès lors que nous acceptons cette limitation, nous souhaitons utiliser des supercellules aussi petites que possibles, afin de calculer ces systèmes quantiquement, à partir de méthodes *ab initio*. Dans ce cas la zone de Brillouin ne peut plus être échantillonée avec un seul point q : il est donc nécessaire de généraliser l'approche de Allen et Feldman [163]. De plus l'amortissement des vibrations doit également être pris en compte, afin de retrouver la théorie cinétique, Eq. 4.15 comme cas limite.

### 4.6.1 Théorie de la réponse linéaire

La théorie quantique de la réponse linéaire donne pour la conductivité thermique [179],

$$\kappa_{xy} = \frac{V}{T}\mathrm{Re}\int_0^\beta d\lambda \int_0^{+\infty} dt e^{-\eta t}\langle \mathbf{J}_x(-i\hbar\lambda)\mathbf{J}_y(t)\rangle.. \tag{4.29}$$

Les opérateurs sont exprimés dans la représentation de Heisenberg,

$$O(\tau) = e^{\frac{i}{\hbar}H\tau} O e^{-\frac{i}{\hbar}H\tau} \tag{4.30}$$

et la moyenne thermodynamique est effectuée sur l'ensemble canonique.

$$\langle O\rangle = \frac{\mathrm{Tr} e^{-\beta H} O}{\mathrm{Tr} e^{-\beta H}}. \tag{4.31}$$

Dans l'approximation harmonique, l'opérateur flux d'énergie est

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{q}jj'} \mathbf{J}_{\mathbf{q}jj'} a^\dagger_{\mathbf{q}j} a_{\mathbf{q}j'} \tag{4.32}$$

$$\mathbf{J}_{\mathbf{q}jj'} = \frac{1}{V}\hbar\frac{\omega_{\mathbf{q}j}+\omega_{\mathbf{q}j'}}{2}\mathbf{v}_{\mathbf{q}jj'} \tag{4.33}$$

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}jj'} = \frac{1}{2\sqrt{\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}j'}}}\langle \mathbf{e}(\mathbf{q}j)|\frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}|\mathbf{e}(\mathbf{q}j')\rangle \tag{4.34}$$

$$\tag{4.35}$$

La démonstration de ces formules est effectuée dans [180, 179].
Dans l'approximation harmonique, $H \approx H_0 = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega_{\mathbf{q}j}(a^\dagger_{\mathbf{q}j}a_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{2})$, l'évolution temporelle des opé-

rateurs de création et d'anihilation est donnée par

$$a^{\dagger}_{\mathbf{qj}}(t) = a^{\dagger}_{\mathbf{qj}} e^{i\omega_{\mathbf{qj}} t} \tag{4.36}$$

$$a_{\mathbf{qj'}}(t) = a_{\mathbf{qj'}} e^{-i\omega_{\mathbf{qj'}} t} \tag{4.37}$$

De plus on a les valeurs moyennes,

$$\langle a^{\dagger}_{\mathbf{qj}} a_{\mathbf{qj'}} \rangle_0 = \delta_{\mathrm{jj'}} n^0_{\mathbf{qj}} \tag{4.38}$$

$$\langle a_{\mathbf{qj}} a^{\dagger}_{\mathbf{qj'}} \rangle_0 = \delta_{\mathrm{jj'}} (1 + n^0_{\mathbf{qj}}). \tag{4.39}$$

Cependant, lorsque l'hamiltonien n'est pas harmonique, nous supposons que l'évolution temporelle des opérateurs est amortie par un coefficient $\gamma_{\mathbf{qj}}$ et on écrit

$$a^{\dagger}_{\mathbf{qj}}(t) = e^{i(\omega_{\mathbf{qj}} + i\gamma_{\mathbf{qj}})t} a^{\dagger}_{\mathbf{qj}} \tag{4.40}$$

$$a_{\mathbf{qj}}(t) = e^{-i(\omega_{\mathbf{qj}} - i\gamma_{\mathbf{qj}})t} a_{\mathbf{qj}}. \tag{4.41}$$

En substituant dans Eq. 4.29, on obtient

$$\begin{aligned}
\kappa_{xy} &= \frac{V}{T} \mathrm{Re} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \sum_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2 \mathrm{j}'_2} \mathbf{J}^x_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \mathbf{J}^y_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2 \mathrm{j}'_2} \int_0^{\beta} d\lambda \int_0^{+\infty} dt e^{-\eta t} \langle a^{\dagger}_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1}(-i\hbar\lambda) a_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1}(-i\hbar\lambda) a^{\dagger}_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2}(t) a_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}'_2}(t) \rangle \\
&\approx \frac{V}{T} \mathrm{Re} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \sum_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2 \mathrm{j}'_2} \mathbf{J}^x_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \mathbf{J}^y_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2 \mathrm{j}'_2} \Big( \int_0^{\beta} d\lambda e^{i[\omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} - \omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1}](-i\hbar\lambda)} \Big) \Big( \int_0^{+\infty} dt e^{-\eta t} e^{i[(\omega_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} - \omega_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}'_2}) + i(\gamma_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} + \gamma_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}'_2})]t} \Big) \\
&\times \langle a^{\dagger}_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} a_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1} a^{\dagger}_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} a_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}'_2} \rangle_0 .
\end{aligned}$$

On a conservé l'approximation harmonique pour l'évolution en temps imaginaire. Cela signifie que l'on a ajouté un élargissement $\gamma_{\mathbf{qj}}$ au spectre des phonons, mais que les moyennes thermodynamiques, telles que les occupations ou les chaleurs spécifiques, sont calculées dans l'approximation harmonique. Les intégrales sont aisément calculées dans l'équation précédente. De plus la moyenne du produit d'opérateurs de création et d'anihilation est obtenue à partir du théorème de Wick,

$$\langle a^{\dagger}_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} a_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1} a^{\dagger}_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} a_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}'_2} \rangle_0 = \delta_{\mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \delta_{\mathrm{j}_2 \mathrm{j}'_2} n^0_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} n^0_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} + \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_2} \delta_{\mathrm{j}'_1 \mathrm{j}_2} n^0_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} (n^0_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1} + 1). \tag{4.42}$$

On obtient,

$$\begin{aligned}
\kappa_{xy} &\approx \frac{V\beta}{T} \mathrm{Re} \Big( \sum_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} \mathbf{J}^x_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}_1} n^0_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} \Big) \Big( \sum_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} \mathbf{J}^y_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2 \mathrm{j}_2} \frac{1}{2\gamma_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2}} n^0_{\mathbf{q}_2 \mathrm{j}_2} \Big) \\
&+ \frac{V}{T} \mathrm{Re} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \mathbf{J}^x_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1 \mathrm{j}'_1} \mathbf{J}^y_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1 \mathrm{j}_1} \Big( \frac{e^{\hbar\beta(\omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} - \omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1})} - 1}{\hbar(\omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} - \omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1})} \Big) \Big( \frac{i}{(\omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1} - \omega_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1}) + i(\gamma_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} + \gamma_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1})} \Big) n^0_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}_1} (n^0_{\mathbf{q}_1 \mathrm{j}'_1} + 1) \\
&\approx \frac{V}{T} \mathrm{Re} \sum_{\mathbf{q}\mathrm{j}\mathrm{j}'} \mathbf{J}^x_{\mathbf{q}\mathrm{j}\mathrm{j}'} \mathbf{J}^y_{\mathbf{q}\mathrm{j}'\mathrm{j}} \Big( \frac{e^{\hbar\beta(\omega_{\mathbf{q}\mathrm{j}} - \omega_{\mathbf{q}\mathrm{j}'})} - 1}{\hbar(\omega_{\mathbf{q}\mathrm{j}} - \omega_{\mathbf{q}\mathrm{j}'})} \Big) \Big( \frac{i}{(\omega_{\mathbf{q}\mathrm{j}'} - \omega_{\mathbf{q}\mathrm{j}}) + i(\gamma_{\mathbf{q}\mathrm{j}} + \gamma_{\mathbf{q}\mathrm{j}'})} \Big) n^0_{\mathbf{q}\mathrm{j}} (n^0_{\mathbf{q}\mathrm{j}'} + 1).
\end{aligned}$$

Dans l'équation précédente, la première contribution donnée par le théorème de Wick est une fonction de corrélation à temps égaux. Elle est nulle car il n'y a pas de courants à l'équilibre. On obtient,

$$\kappa = \frac{1}{3}\sum_x \kappa_{xx} \tag{4.43}$$

$$= \frac{V}{3T}\sum_{\mathbf{q}jj'}\Big(\sum_x |\mathbf{J}^x_{\mathbf{q}jj'}|^2\Big)\Big(\frac{e^{\hbar\beta(\omega_{\mathbf{q}j}-\omega_{\mathbf{q}j'})}-1}{\hbar(\omega_{\mathbf{q}j}-\omega_{\mathbf{q}j'})}n^0_{\mathbf{q}j}(n^0_{\mathbf{q}j'}+1)\Big)\Big(\frac{\gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'}}{(\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j})^2+(\gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'})^2}\Big). \tag{4.44}$$

Ce résultat est compatible avec ceux obtenus dans [181, 182]. En séparant les contributions inter et intra bandes, et en utilisant la définition des éléments de matrice des courants,

$$\kappa = \frac{1}{3V}\sum_{\mathbf{q}j}|\mathbf{v}_{\mathbf{q}j}|^2\Big(k_B\Big(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_BT}\Big)^2 n^0_{\mathbf{q}j}(n^0_{\mathbf{q}j}+1)\Big)\Big(\frac{1}{2\gamma_{\mathbf{q}j}}\Big)$$
$$+\frac{1}{3VT}\sum_{\mathbf{q}j}\sum_{j'\neq j}|\mathbf{v}_{\mathbf{q}jj'}|^2\Big(\hbar\frac{\omega_{\mathbf{q}j}+\omega_{\mathbf{q}j'}}{2}\Big)^2\Big(\frac{e^{\hbar\beta(\omega_{\mathbf{q}j}-\omega_{\mathbf{q}j'})}-1}{\hbar(\omega_{\mathbf{q}j}-\omega_{\mathbf{q}j'})}n^0_{\mathbf{q}j}(n^0_{\mathbf{q}j'}+1)\Big)\Big(\frac{\gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'}}{(\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j})^2+(\gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'})^2}\Big)$$

. Finalement, si on reconnaît que

$$\tau_{\mathbf{q}j} = \frac{1}{2\gamma_{\mathbf{q}j}}$$
$$C_{\mathbf{q}j} = C(\omega_{\mathbf{q}j}) = \frac{\partial}{\partial T}\hbar\omega_{\mathbf{q}j}n^0_{\mathbf{q}j} = k_B\Big(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_BT}\Big)^2 n^0_{\mathbf{q}j}(n^0_{\mathbf{q}j}+1) = \frac{(\hbar\omega_{\mathbf{q}j})^2}{T}\Big(-\frac{\partial n^0_{\mathbf{q}j}}{\partial\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}\Big)$$
$$(e^{\hbar\beta(\omega_{\mathbf{q}j}-\omega_{\mathbf{q}j'})}-1)n^0_{\mathbf{q}j}(n^0_{\mathbf{q}j'}+1) = n^0_{\mathbf{q}j'}-n^0_{\mathbf{q}j}$$

on obtient

$$\kappa = \frac{1}{3V}\sum_{\mathbf{q}j}|\mathbf{v}_{\mathbf{q}j}|^2 C_{\mathbf{q}j}\tau_{\mathbf{q}j}$$
$$+\frac{1}{3V}\sum_{\mathbf{q}j}\sum_{j'\neq j}|\mathbf{v}_{\mathbf{q}jj'}|^2\Big[\frac{1}{T}\Big(\hbar\frac{\omega_{\mathbf{q}j}+\omega_{\mathbf{q}j'}}{2}\Big)^2\Big(-\frac{n^0_{\mathbf{q}j'}-n^0_{\mathbf{q}j}}{\hbar(\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j})}\Big)\Big]\Big(\frac{\gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'}}{(\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j})^2+(\gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'})^2}\Big). \tag{4.45}$$

$$\tag{4.46}$$

Le résultat de la théorie cinétique, Eq. 4.15, apparaît comme la contribution intra bandes. La contribution inter bande est due à la diffusion. On le voit facilement si on suppose que $|\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j}| \ll \gamma_{\mathbf{q}j}+\gamma_{\mathbf{q}j'}$. Dans cette limite, qui est celle considérée par Allen et Feldman [163], la lorentzienne devient une fonction delta, et ainsi le crochet tend vers la chaleur spécifique du mode $\mathbf{q}j$. Cela s'écrit

$$\kappa = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}j}C_{\mathbf{q}j}\frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{q}j}|^2}{3}\tau_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}j}C_{\mathbf{q}j}\sum_{j'\neq j}\frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{q}jj'}|^2}{3}\pi\delta(\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j}) \tag{4.47}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}j}C_{\mathbf{q}j}\frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{q}j}|^2}{3}\tau_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}j}C_{\mathbf{q}j}D_{\mathbf{q}j} \tag{4.48}$$

où on définit la diffusivité du mode $\mathbf{q}j$

$$D_{\mathbf{q}j} = \sum_{j'\neq j}\frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{q}jj'}|^2}{3}\pi\delta(\omega_{\mathbf{q}j'}-\omega_{\mathbf{q}j}). \tag{4.49}$$

Il est important de réaliser que dans cette limite des faibles largeurs spectrales, la contribution intra bandes diverge comme $\gamma^{-1}$. Au contraire, la contribution inter bandes est indépendante de

γ. C'est l'argument qui est utilisé pour affirmer que la contribution inter bandes est moins sensible aux processus de diffusion que la contribution intra bande.
D'un point de vue calculatoire, il est utile de réécrire l'équation 4.48 comme

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{3\Omega}\int d\omega\, C(\omega)\Big[\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\tau_{\mathbf{qj}}|\mathbf{v_{qj}}|^2\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}})\Big]\\ &+\frac{1}{3\Omega}\int d\omega\, C(\omega)\Big[\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\Big[\sum_{j'\neq j}|\mathbf{v_{qjj'}}|^2\frac{\eta}{(\omega_{\mathbf{qj}}-\omega_{\mathbf{qj'}})^2+\eta^2}\Big]\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}})\Big]\\ &=\frac{1}{3\Omega}\int d\omega\, C(\omega)\tau(\omega)v^2\rho(\omega)+\frac{1}{3\Omega}\int d\omega\, C(\omega)D^{(nd)}\rho(\omega)\\ &\equiv \kappa^{(d)}+\kappa^{(nd)}\end{aligned}$$

A la seconde ligne nous avons supposé que le temps de vie est une fonction de la fréquence, et on définit :

$$\rho(\omega)=\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}}) \tag{4.50}$$

$$v^2\rho(\omega)=\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}|\mathbf{v_{qj}}|^2\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}}) \tag{4.51}$$

$$v^2(\omega)=\frac{\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}|\mathbf{v_{qj}}|^2\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}})}{\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}})} \tag{4.52}$$

$$D^{(nd)}\rho(\omega)=\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\Big[\sum_{j'\neq j}|\mathbf{v_{qjj'}}|^2\frac{\eta}{(\omega_{\mathbf{qj}}-\omega_{\mathbf{qj'}})^2+\eta^2}\Big]\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}}) \tag{4.53}$$

$$D^{(nd)}(\omega)=\frac{\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\Big[\sum_{j'\neq j}|\mathbf{v_{qjj'}}|^2\frac{\eta}{(\omega_{\mathbf{qj}}-\omega_{\mathbf{qj'}})^2+\eta^2}\Big]\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}})}{\frac{1}{N_q}\sum_{\mathbf{qj}}\delta(\omega-\omega_{\mathbf{qj}})} \tag{4.54}$$

$D^{(nd)}$ est la contribution non diagonale à la diffusivité, et $v^2(\omega)$ est le spectre des vitesses. Il est clair que $D^{(d)}(\omega)\equiv\tau(\omega)v^2$ joue le rôle de la diffusivité pour la contribution intra bandes, et donc on définit

$$D(\omega)=D^{(d)}(\omega)+D^{(nd)}(\omega)=\tau(\omega)v(\omega)^2+D^{(nd)}(\omega) \tag{4.55}$$

La séparation de la diffusivité en contributions diagonales et non diagonales (intra et inter bandes) est parfois utile pour comparer aux expériences qui n'ont pas accès aux éléments non diagonaux de l'opérateur courant.
On écrit finalement pour la conductivité,

$$\kappa=\frac{1}{3\Omega}\int d\omega\, C(\omega)D(\omega)\rho(\omega). \tag{4.56}$$

C'est l'approximation que nous utiliserons pour calculer la conductivité thermique.

### 4.6.2 Calculs numériques

Les différentes quantités nécessaires au calcul de la conductivité thermique à partir de l'Eq. 4.56 sont montrées sur la figure 4.4. La lorentzienne de l'équation 4.53 a été évaluée avec $\eta = \max(\omega_{\mathbf{qj}})/3N \approx 0.97$ THz. Les sommes sur la zone de Brillouin ont été calculées en représentant

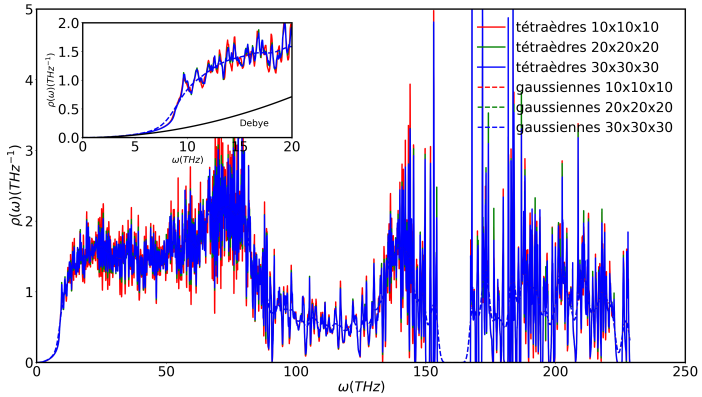


FIGURE 4.3 – Densité d'états

les fonctions de Dirac par des gaussiennes de largeur η, ou par la méthode des tétraèdres. Le résultat de ces calculs est montré sur la figure 4.4 pour différents échantillonnages de la zone de Brillouin. On peut observer que pour l'échantillonnage le plus dense ($30 \times 30 \times 30$), les deux méthodes donnent des résultats similaires pour $\omega > 15$ THz. La convergence est plus difficile aux basses fréquences à cause du faible nombre de points $\mathbf{q}$ à proximité de $\Gamma$. Aux très basses fréquences, $\omega < 5$ THz, on peut cependant utiliser l'approximation de Debye pour améliorer la qualité numérique des calculs. Celle-ci est représentée par une ligne noire dans les inserts de la figure 4.4. Aux fréquences intermédiaires, $5 < \omega < 15$ THz, nous utiliserons les résultats obtenus par la méthodes de tétraèdres pour l'échantillonnage le plus dense, $30 \times 30 \times 30$.
L'approximation de Debye, pour les branches acoustiques, est obtenue en supposant, que

$$\omega_{\mathbf{q}j} \approx q v_j. \tag{4.57}$$

On obtient alors

$$\rho(\omega) = \sum_{j=1}^{3} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3q \delta(\omega - v_j q) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \Big( \sum_{j=1}^{3} \frac{1}{v_j^3} \Big) \omega^2 = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{3}{v_D^3} \omega^2 \tag{4.58}$$

$$v^2 \rho(\omega) = \sum_{j=1}^{3} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3q v_j^2 \delta(\omega - v_j q) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \Big( \sum_{j=1}^{3} \frac{1}{v_j} \Big) \omega^2 = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{3}{v_K} \omega^2 \tag{4.59}$$

$$v^2(\omega) = \frac{v_D^3}{v_K} \tag{4.60}$$

avec $\Omega = 1176.91$ Å$^3$, $v_D = 46.46$ ÅTH$z$ et $v_K = 48.89$ ÅTH$z$. Pour obtenir le comportement aux basses fréquences de la contribution inter bandes de la diffusivité, il faut également connaître la valeur limite des éléments de matrice inter bandes de l'opérateur vitesse, $\mathbf{v}_{jj'}$. Cependant, même si nous calculons précisément ces valeurs, la valeur limite de la diffusivité reste mal définie car elle dépend de la valeur de η, la largeur de la lorentzienne utilisée pour représenter la fonction delta,

$$D^{(nd)} \rho(\omega) \xrightarrow[\omega \to 0]{} \frac{\Omega}{2\pi^2} \sum_{j=1}^{3} \sum_{j \neq j'=1}^{3} |\mathbf{v}_{jj'}|^2 \frac{1}{\eta} \frac{\omega^2}{v_j^3} \tag{4.61}$$

Cette incohérence vient de l'approximation des faibles largeurs spectrales que nous avons utilisée pour obtenir l'équation 4.47. Si à la place on utilise l'équation 4.45 ce problème n'apparaît pas.

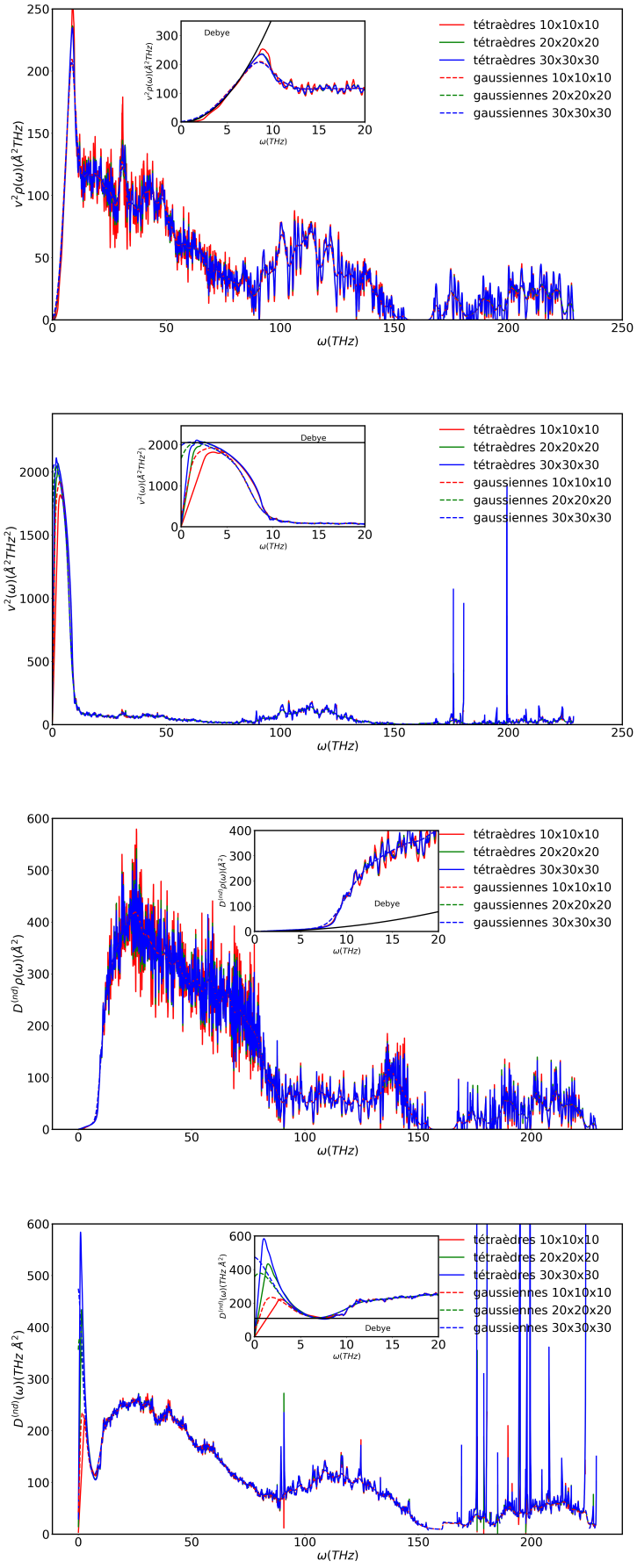


FIGURE 4.4 – Fonction spectrale des vitesses et des diffusivités

En effet, la largeur spectrale est elle même une fonction de la fréquence (ou même du vecteur d'onde) qui tend vers zéro avec $\omega$. Néanmoins, nos calculs numériques ne sont pas sensibles à la valeur limite précise de $D^{(nd)}\rho(\omega)$ lorsque $\omega \to 0$. Les contributions à la conductivité thermique de ces fréquences sont dominées par le terme intra bandes. Ainsi, nous supposons simplement que $D^{(nd)} = D_0$, avec $D_0 = 110$ Å$^2$THz lorsque $\omega < 5$ THz.

## 4.7 Les temps de vie de la silice amorphe

### 4.7.1 Basses fréquences

Nous avons décrit au paragraphe 4.5 les différents processus de diffusion qui peuvent contribuer au temps de vie des phonons de grandes longueurs d'onde. Si on suppose que ces processus sont indépendants, on peut les combiner en utilisant la règle de Matthiesen,

$$\frac{1}{\tau_{low}(\omega)} = \frac{1}{\tau_R^0}\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right)^4 + \frac{1}{\tau_{res}^0}\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \frac{1}{\tau_{rel}^0}\frac{\left(\frac{T}{T_0}\right)^3}{1+\left(\frac{T}{T_0}\right)^3\frac{k_B T_0}{\hbar\omega}}. \tag{4.62}$$

Pour la silice amorphe, les paramètres suivants ont été obtenus expérimentalement[77], $T_0 = 18.25$ K, $1/\tau_R^0 = 0.068$ THz, $1/\tau_{rel}^0 = 0.00134$ THz, $1/\tau_{res}^0 = 2/\tau_{rel}^0$.

Ce modèle de temps de vie ne décrit que les phonons de grandes longueurs d'onde. Aux plus grandes fréquences, $\omega > 10$ THz, sa valeur devient extrêmement faible. Ainsi, pour obtenir un modèle de temps de vie valide pour l'ensemble des fréquences du spectre, nous utilisons l'interpolation suivante

$$\tau = \tau_{low} + \tau_{high} \tag{4.63}$$

où $\tau_{high}$ est le temps de vie observé aux haute fréquences.

### 4.7.2 Hautes fréquences

#### 4.7.2.1 Décomposition en modes normaux

Dans cette partie, nous souhaitons obtenir les temps de vie des modes de vibration à hautes fréquences. Pour estimer ces derniers, nous allons effectuer des simulations par dynamique moléculaire et utiliser la technique de la décomposition en mode normal (en anglais, Normal mode decomposition) implémentée dans le code DynaPhopy [183]. L'estimation des temps de vie sera donc classique. Cette approche est utilisée dans plusieurs études pour le calcul des temps de vie des phonons dans des matériaux amorphes [11] mais aussi dans des matériaux cristallins [184, 185, 186]. Dans cette approche, on combine la dynamique moléculaire et la dynamique de réseau pour extraire des temps de vie incluant l'anharmonicité. Le principe consiste à projeter les positions ou les vitesses d'une trajectoire de dynamique moléculaire sur les vecteurs propres issus

d'un calcul de dynamique de réseau (harmonique). Ainsi, la coordonnée d'un mode normal peut être exprimée par :

$$\mathrm{Q}(\mathbf{qj},\mathrm{t}) = \sum_{l,\tau,\alpha}^{\mathrm{N}_c,\mathrm{N},3} \sqrt{\frac{m_\tau}{\mathrm{N}_c}} e_{\tau\alpha}(\mathbf{qj})\, u_{\tau\alpha}(l,t)\, e^{i\mathbf{q}.\mathbf{R}^0_{l\tau}} \tag{4.64}$$

où **q** est un vecteur d'onde, j est l'indice de polarisation, $\mathrm{N_c}$ le nombre de cellule unitaire, $e_{\tau\alpha}$ la composante du vecteur propre suivant la direction α et $u_{\tau\alpha}(l,t)$ le déplacement dans la direction α à l'instant $t$ de l'atome τ et de masse $m_\tau$ à l'intérieur de la cellule $l$.
En dérivant l'Eq.4.64 par rapport au temps nous obtenons la vitesse :

$$\dot{\mathrm{Q}}(\mathbf{qj},\mathrm{t}) = \sum_{l,\tau,\alpha}^{\mathrm{N}_c,\mathrm{N},3} \sqrt{\frac{m_\tau}{\mathrm{N}_c}} e_{\tau\alpha}(\mathbf{qj})\, \dot{u}_{\tau\alpha}(l,t)\, e^{i\mathbf{q}.\mathbf{R}^0_{l\tau}} \tag{4.65}$$

A partir de cette équation, on peut définir la fonction spectrale de l'énergie :

$$\mathrm{G}_{\mathbf{qj}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \dot{\mathrm{Q}}^*_{\mathbf{qj}}(0)\dot{\mathrm{Q}}_{\mathbf{qj}}(\tau) \right\rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \tag{4.66}$$

La fonction spectrale de l'énergie est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation $\left\langle \dot{\mathrm{Q}}^*_{\mathbf{qj}}(0)\dot{\mathrm{Q}}_{\mathbf{qj}}(\tau) \right\rangle$ qui est définie par :

$$\left\langle \dot{\mathrm{Q}}^*_{\mathbf{qj}}(0)\dot{\mathrm{Q}}_{\mathbf{qj}}(\tau) \right\rangle = \lim_{t'\to\infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} \dot{\mathrm{Q}}_{\mathbf{qj}}(t+\tau)\dot{\mathrm{Q}}^*_{\mathbf{qj}}(t)\, dt. \tag{4.67}$$

Connaissant les vecteurs propres et les vitesses des atomes de la trajectoire de dynamique moléculaire, la fonction $\mathrm{G}_{\mathbf{qj}}(\omega)$ peut être calculée. On extrait alors la largeur spectrale par un fit sur une fonction lorentzienne :

$$\mathrm{G}_{\mathbf{qj}}(\omega) \approx \frac{\left\langle \left|\dot{\mathrm{Q}}_{\mathbf{qj}}(0)\right|^2 \right\rangle}{\frac{1}{2}\Gamma_{\mathbf{qj}}\pi\left(1+\left(\frac{\omega-\tilde{\omega}_{\mathbf{qj}}}{\frac{1}{2}\Gamma_{\mathbf{qj}}}\right)^2\right)} \tag{4.68}$$

où $\tilde{\omega}_{\mathbf{qj}}$ est le centre de la lorentzienne et $\Gamma_{\mathbf{qj}}$ sa largeur à mi hauteur.

#### 4.7.2.2 Calcul de la fonction spectrale de l'énergie

Pour calculer la fonction spectrale de l'énergie, nous avons besoin des vitesses atomiques le long d'une trajectoire de dynamique moléculaire. Pour cela nous avons effectué un calcul de dynamique moléculaire classique en utilisant le potentiel BKS pour une supercellule 2×2×2 comportant 624 particules. Celle-ci est relaxée à différentes températures durant 700 ps dans l'ensemble NVE. Nous avons collecté les vitesses atomiques toutes les 0.7 fs (correspondant au pas de temps utilisé) pendant les 900000 derniers pas de temps (630 ps), afin d'être à l'équilibre (figure 4.5).

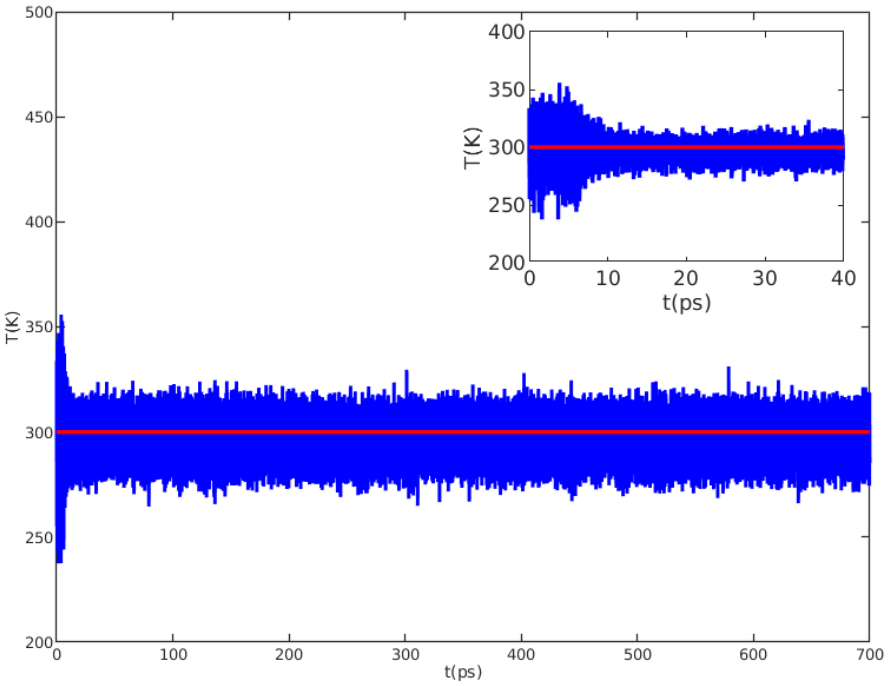


FIGURE 4.5 – Profil de la température au cours de la relaxation

Les vitesses atomiques obtenues, ainsi que les constantes de forces du second ordre (calculées avec le code Phonopy [144]) sont utilisées comme données d'entrée au code DynaPhopy [183] qui est utilisé pour extraire les largeurs spectrales. Nous avons réalisé ces calculs pour les vecteurs d'onde $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ $q_i = 0$ et 0.5 . Les résultats de ces calculs sont montrés sur la figure 4.6 pour différentes températures. Ils peuvent être ajustés par un modèle très simple, montré sur cette figure par des lignes noires. Ce modèle est défini par les équations suivantes :

$$\gamma(\omega) = \begin{cases} a_0(T) + a_1(T)\omega & \text{au dessus du gap} \\ b_1(T)\omega + b_2(T)\omega^2 & \text{en dessous du gap} \end{cases} \tag{4.69}$$

avec

$$a_0(T) = 3.15\,10^{-1} - 2.51\,10^{-4}T + 4.37\,10^{-6}T^2 \tag{4.70}$$

$$a_1(T) = -1.86\,10^{-4} + 9.24\,10^{-6}T - 8.24\,10^{-9}T^2 \tag{4.71}$$

$$b_1(T) = 5.45\,10^{-3} + 6.71\,10^{-5}T + 1.67\,10^{-8}T^2 \tag{4.72}$$

$$b_2(T) = -2.62\,10^{-5} - 3.50\,10^{-7}T - 6.371\,0^{-11}T^2 \tag{4.73}$$

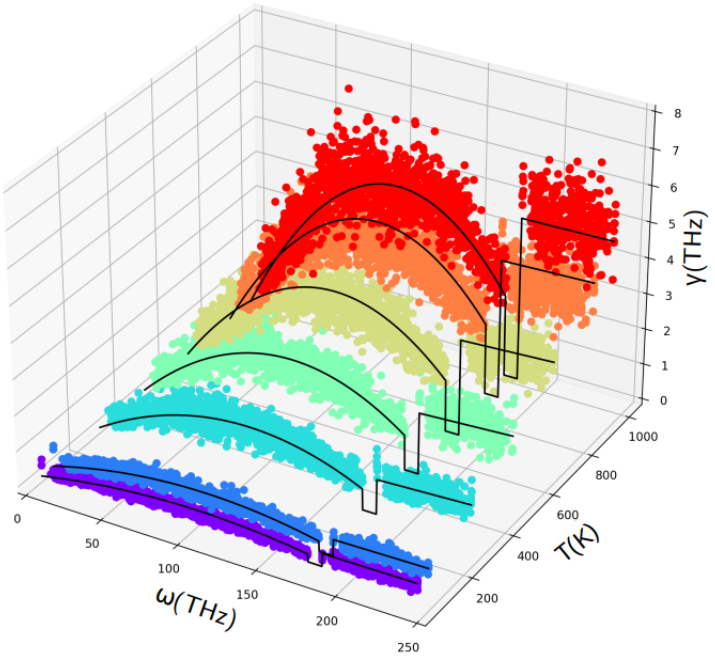


FIGURE 4.6 – Largeurs spectrales obtenues par dynamique moléculaire

### 4.7.3 Comparaisons avec l'expérience

En utilisant $\tau_{high} = \frac{1}{2\gamma}$, cette interpolation est combinée avec $\tau_{low}$ à partir de l' Eq. 4.63 pour obtenir le temps de vie sur toute la largeur du spectre. Le résultat de ce calcul est montré avec des points bleus sur la figure 4.7, à T = 300 K. Nous pouvons voir que nos résultats sont en bon accord avec d'autres calculs de dynamique moléculaire [11], montrés par des points bleus clairs, et effectués sur une supercellule plus grande, contenant 4608 atomes. Sur cette figure on trouve également, en rouge, les résultats expérimentaux obtenus par IXS, et une méthode de jonction tunnel [178]. Malheureusement, aucun des calculs par dynamique moléculaire n'est en bon accord avec les expériences. En revanche, le modèle analytique basses fréquences est excellent entre 1 et 5 THz, c'est-à-dire l'intervalle où la diffusion Rayleigh est dominante.

### 4.7.4 Conductivité thermique

Sur la figure 4.8, on montre la conductivité thermique calculée à partir des Eqs. 4.56 et 4.55. Dans ces calculs, en dessous de $\omega = 5$ THz, $v^2\rho$ et $D^{(nd)}\rho$ ont été remplacés par leur approximation de Debye. Pour le temps de vie, on utilise $\tau = \tau_{low} + \tau_{high}$, avec $\tau_{low}$ donné par l' Eq. 4.62. Pour $\tau_{high}$ nous utilisons différentes approximations.

Tout d'abord, nous utilisons l'interpolation obtenue à partir de nos calculs de dynamique moléculaire et l'équation Eq. 4.69. La conductivité thermique totale obtenue de cette façon est montrée par une ligne bleue sur la figure 4.8. Les contributions intra et inter bandes sont montrées par des lignes bleues en traits interrompus, et en pointillés. Les résultats expérimentaux obtenus par Zeller et al. [3] sont représentés par des points noirs. Clairement, nos calculs ne permettent pas de reproduire le plateau observé autour de 10 K. Cependant, la partie basse température est correctement décrite par la contribution intra bandes.

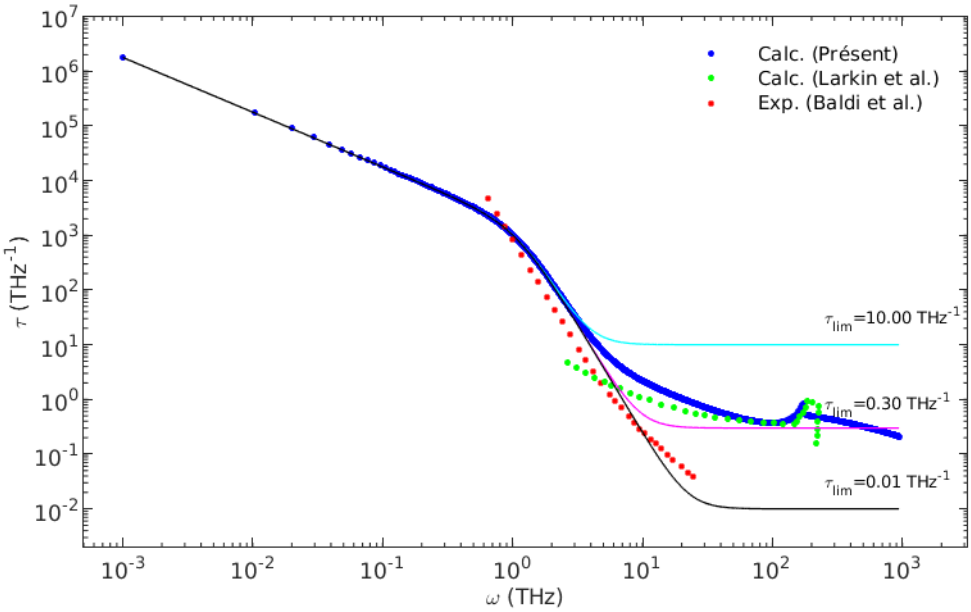


FIGURE 4.7 – Temps de vie de la silice amorphe. Les résultats expérimentaux sont tirés de la référence [10], et les résultats de dynamique moléculaire de la référence [11].

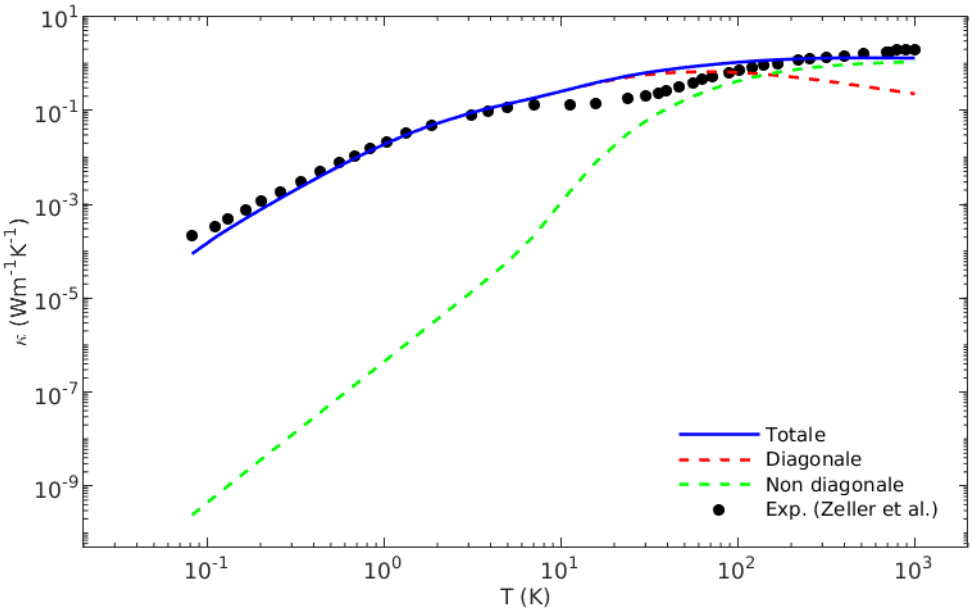


FIGURE 4.8 – Conductivité thermique. Les résultats expérimentaux sont tirés de la référence [3]

Nous voyons sur la figure 4.7 que notre modèle de temps de vie (points bleus) n'est pas réaliste aux hautes fréquences. Pour comprendre l'impact sur la conductivité thermique des processus de diffusion à ces fréquences, nous avons répété nos calculs en considérant $\tau_{high}$ comme un paramètre ajustable. Les résultats de ces calculs sont montrés sur la figure 4.9 pour $\tau_{high}$ = 10, 0.3, 0.01 THz$^{-1}$. Les temps de vie correspondants sont montrés sur la figure 4.7. $\tau_{high}$ = 10 THz$^{-1}$ ne permet pas de reproduire le plateau de la conductivité thermique. Cependant, pour $\tau_{high}$ = 0.3 et 0.01 THz$^{-1}$, l'accord avec les résultats expérimentaux est presque parfait. Pour ces valeurs de $\tau_{high}$ (figure 4.7), un bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux est obtenu pour les fréquences $5 < \omega < 10$ THz. Pour ces fréquences, le temps de vie était surestimé par nos calculs de dynamique moléculaire. En conséquence, la contribution intra bandes était trop grande au dessus de $T = 5 - 10$ K. Avec ces valeurs de $\tau_{high}$, la contribution intra bandes est réduite aux hautes températures. Nous pouvons nous en rendre compte en comparant les courbes en traits interrompus rouges de la figure 4.9. Il résulte de cette diminution que c'est maintenant la contribution inter bandes qui domine aux hautes températures, alors que la contribution intra bandes domine à basses températures. C'est ce croisement qui peut être à l'origine du plateau observé autour de 10 K pour la conductivité thermique.
Les raisons des mauvais résultats obtenus par dynamique moléculaire ne sont pas clairs. Nos calculs, et ceux de [11], sont effectués en utilisant le potentiel BKS. Il est possible que celui-ci ne soit pas suffisamment précis pour obtenir les temps de vie. Il est à noter cependant que des calculs de NEMD avec le même potentiel ont permis de reproduire les résultats expérimentaux (y compris le plateau autour de 10 K) entre 5 et 1000 K avec des tailles de systèmes équivalentes [110]. Pour trancher définitivement cette question, il faudrait effectuer des calculs par dynamique moléculaire *ab initio*. Une autre possibilité, déjà évoquée, est que nos supercellules ne soient pas suffisamment grandes. Sur la figure 4.7, il semble que la cellule la plus grande [11] permette d'obtenir des résultats plus proches des expériences autour de $\omega = 10$ THz, mais l'accord est loin d'être parfait.

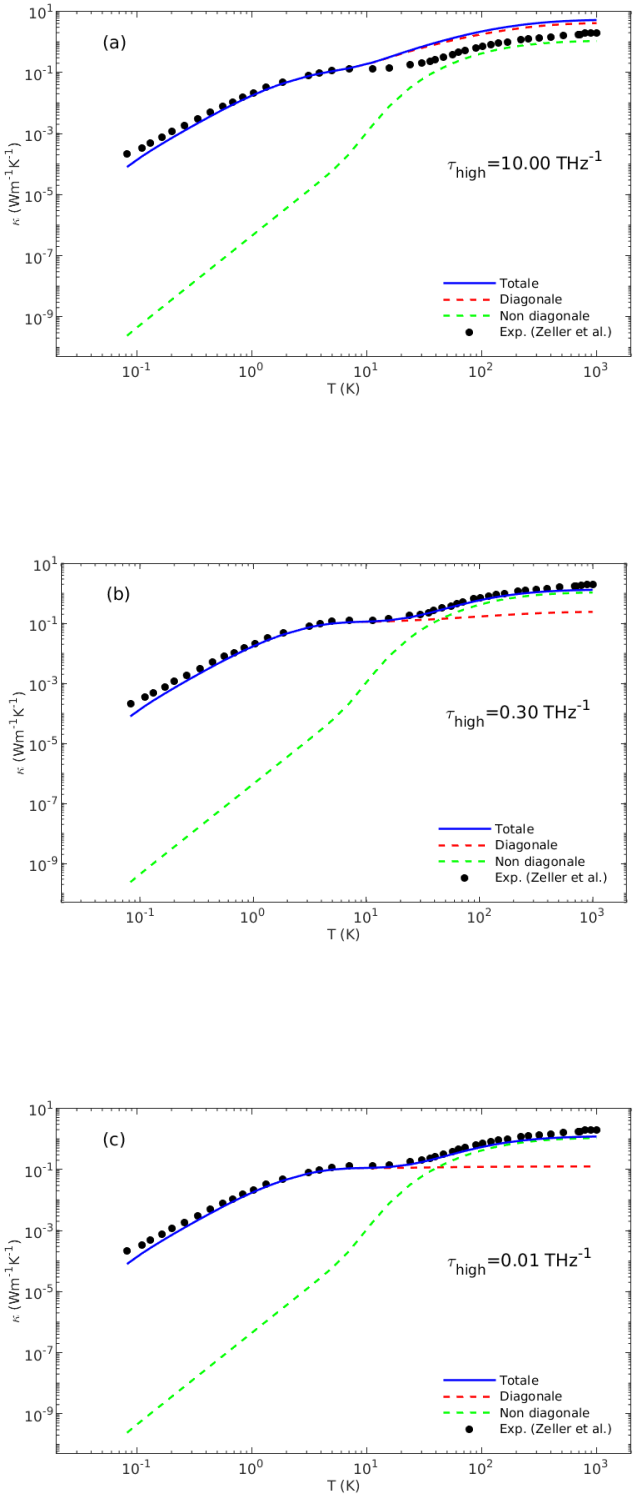


FIGURE 4.9 – Conductivité thermique calculée en considérant des temps de vie paramétrés à hautes fréquences : (a) $\tau_{high}$ = 10.00 THz$^{-1}$, (b) $\tau_{high}$ = 0.30 THz$^{-1}$ et (c) $\tau_{high}$ = 0.01 THz$^{-1}$ comparée avec l'expérience [3]

# Conclusion générale et perspectives

Malgré les développements théoriques réalisés ces dernières années afin d'améliorer la compréhension des propriétés thermiques des matériaux désordonnés, le problème du transport de chaleur dans ces matériaux reste ouvert. La complexité de l'étude des propriétés physiques de ces matériaux découlent de leur structure désordonnée.
Au chapitre 1, nous avons expliqué que la structure de ces systèmes n'est pas parfaitement définie bien qu'il existe de nombreuses tentatives pour décrire l'ordre à courte et à moyenne portée. En dehors des aspects structuraux, la nature de l'excès de modes vibrationnels à basses fréquences est toujours controversée, ainsi que les anomalies thermiques observées à basses températures pour la conductivité thermique et la capacité calorifique.
Au chapitre 2, nous avons présenté les méthodes de calcul que nous avons utilisées pour décrire les matériaux désordonnés. Nous avons combiné des calculs de dynamique moléculaire classique, basés sur l'intégration numérique des équations de Newton, et des calculs quantiques, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour générer et étudier 10 modèles structuraux de $SiO_2$. Les structures ont été créées par trempe d'un liquide jusqu'à 300 K avec le potentiel développé par van Beest, Kramer et van Santen (BKS). Ces structures ont ensuite été relaxées jusqu'à annulation des forces exercées sur les atomes, d'une part en utilisant le potentiel BKS et d'autre part en utilisant la DFT. Les calculs quantiques ont été réalisés à l'aide du code de calcul VASP alors que les calculs de dynamique moléculaire classique ont été effectués avec un code développé localement.
Les propriétés structurales des structures optimisées ont été analysées à partir de la distribution des angles de liaisons, des fonctions de corrélation de paires, et du facteur de structure statique. Les propriétés dynamiques calculées ont été analysées à partir des déplacements quadratiques moyens, de la densité d'états vibrationnels et du facteur de structure dynamique. Nos résultats ont montré un bon accord avec les données théoriques et expérimentales de la littérature. La comparaison de ces propriétés structurales et dynamiques obtenues dans les structures optimisées par les deux approches, a montré des différences non négligeables dans la densité d'états vibrationnels. En dessous de ~160 THz, les pics expérimentaux sont reproduits par les calculs *ab initio* mais pas par le potentiel BKS. De manière générale nous avons observé que pour l'ensemble des propriétés analysées, les calculs *ab initio* donnent un meilleur accord avec l'expérience que le potentiel BKS. A l'issue de cette étude, nous avons conclu que les modèles de structure de $SiO_2$ amorphe obtenus sont représentatifs des matériaux réels, et peuvent donc être utilisés pour étudier la conductivité thermique. Ce résultat est relativement intéressant, car nos modèles sont plus petits que ceux habituellement utilisés. Cela nous permettra à terme de réaliser des calculs quantiques pour étudier la conductivité thermique.
Celle-ci a été étudiée au chapitre 4. Nous avons formulé une méthode de calcul découlant de la

théorie de la réponse linéaire, et généralisant la méthode proposée par Allen et Feldman. Comme dans ce formalisme, notre calcul de la conductivité thermique repose sur le flux de chaleur dans l'approximation harmonique. Celui-ci dépend des éléments de matrice intra et inter bandes des opérateurs vitesses, au contraire du formalisme de Boltzmann qui ne dépend que des vitesses de groupe. Cependant, au contraire du formalisme proposé par Allen et Feldman, notre formalisme dépend du temps de vie des phonons, et utilise tous les points de la zone de Brillouin. Sur ces points, il est en accord avec les dernières théories disponibles dans la littérature. Pour obtenir ces temps de vie, plusieurs approximations ont été utilisées. Les modes de très basse fréquence opèrent à des échelles beaucoup plus grandes que celles accessibles par les calculs. Leur temps de vie a donc été décrit analytiquement. Nous avons calculé les temps de vie des modes de plus hautes fréquences à partir d'une décomposition des modes normaux de nos résultats de dynamique moléculaire. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les calculs effectués dans la littérature, mais pas avec les résultats expérimentaux. Ils ne peuvent donc pas être utilisés pour calculer la conductivité. Néanmoins, une interpolation extrêmement simple, ou les temps de vie aux hautes fréquences sont supposés constants, nous permet de calculer la conductivité en utilisant notre formalisme. Un excellent accord avec les résultats expérimentaux est obtenu si ce temps de vie "hautes fréquences" est suffisamment faible. Cela nous permet de comprendre l'origine du plateau observé autour de 10 K pour la conductivité thermique. En effet, nous obtenons que le transport de la chaleur via les éléments de matrice intra bandes domine aux très basses températures. Cependant, si le temps de vie aux hautes fréquences est suffisamment faible, aux plus hautes températures le transport de la chaleur est effectué via les éléments de matrice inter bandes. Le plateau dans la conductivité thermique est alors la simple conséquence du croisement de ces deux contributions.

Dans ce travail de thèse, nous avons donc montré qu'il est possible de calculer la conductivité thermique de systèmes amorphes avec des cellules de calcul relativement petites. Néanmoins, ce calcul repose toujours sur quelques paramètres. En effet le temps de vie utilisé pour décrire les modes basses fréquences est issu d'un modèle analytique. Nous pensons que cette approximation est inexorable car ces temps de vie correspondent à des processus de diffusion prenant place à des échelles bien plus grandes que celles accessibles par les calculs atomiques. En revanche, il est relativement surprenant que nous ne puissions pas correctement décrire les temps de vie des modes de fréquences $\nu \approx 1.5$ THz, même lorsque les calculs de dynamique moléculaire sont effectués dans des cellules relativement grandes. Cette difficulté devra être levée dans le futur, afin d'obtenir un modèle sans paramètres ajustables pour les hautes fréquences.

# Résumé


**Résumé en français**

Les milieux désordonnés présentent la caractéristique de l'absence d'ordre à longue distance. Ceci leur confère une complexité beaucoup plus élevée que les cristaux correspondants et des propriétés physico-chimiques particulières impliquées dans de nombreux domaines d'application. Ces systèmes font l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques allant de la détermination de leur structure à leurs propriétés fonctionnelles. Ainsi la détermination numérique de la conductivité thermique dans ces systèmes est au carrefour de multiples approches dont la plus répandue est celle de la dynamique moléculaire classique. A contrario dans cette étude, nous proposons un modèle de calcul de la conductivité thermique basée sur la formule de Kubo, le temps de vie des phonons, et des calculs *ab initio*. Cela nécessite d'abord l'obtention de structures désordonnées thermodynamiquement stables pour lesquelles l'étude de la conductivité thermique est possible. Dans le cadre de ce travail, la silice amorphe a été choisie comme archétype de structure désordonnée.

Ainsi, en combinant des simulations numériques de dynamique moléculaire classique avec un potentiel éprouvé (BKS) et des optimisations structurales dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dix modèles de $SiO_2$ désordonné contenant 78 particules ont été générés. Ces échantillons ont montré une stabilité dynamique (spectres de phonons sans modes imaginaires) après calculs de leur spectre de vibration. Les propriétés structurales et dynamiques étudiées et moyennées sur un certain nombre d'échantillons représentatifs ont montré un bon accord avec les données expérimentales et théoriques connues dans la littérature.

Après l'obtention de ces structures représentatives, nous avons développé un modèle de calcul de la conductivité thermique à partir du formalisme de Kubo et de Allen-Feldman. Ce modèle implémenté dans un code de calcul et appliqué aux échantillons de silice amorphe obtenus précédemment a donné de bons résultats sur une large gamme de température. De tels résultats sont prometteurs afin d'accéder aux propriétés thermiques complexes des matériaux désordonnés à partir d'échantillons numériques de petite taille.

**Résumé en anglais**

Disordered systems are characterized by the absence of long-range structural order. This gives them a high complexity in comparison to the corresponding cristalline structures and special physical and chemical properties involved in many applications. These complex systems are the subject of numerous theoretical and experimental studies ranging from the determination of their structure to functional properties. Several models and approaches have been developed to estimate the thermal conductivity in disordered materials (mostly based on classical molecular dynamics simulations) but the modeling is complicated and remains a challenge. In this study, we propose a model based on the Kubo formula involving harmonic eigenstates and phonons lifetimes calculations together with *ab initio* calculations. This requires first obtaining thermodynamically stable disordered structures for which it is possible to carry out the study of the thermal conductivity. In the framework of this study, amorphous silica is used as prototype of disordered structure. Ten models of amorphous silica containing 78 atoms have been generated by combining classical molecular dynamics simulations using the BKS potential and density functional theory (DFT). The obtained structures show a dynamical stability (no imaginary phonon modes) after the determination of their vibrational spectrum. The structural and dynamical properties investigated and averaged over a certain number of representative samples are in good agreement with experimental and theoretical data from the literature.
After obtaining these representative structures, we developed a formulation of the thermal conductivity inspired by the Kubo and Allen-Feldman formalisms. This model has been implemented in a computer code and applied on the previously obtained silica samples and has given good results over a wide temperature range. These results are therefore promising to access the complex thermal properties of disordered materials using small numerical samples.

# Bibliographie


[1] A. C. Hannon, M. Arai, R. N. Sinclair, and A. C. Wright. A dynamic correlation function for amorphous solids. Journal of non-crystalline solids, 150(1-3) :239–244, 1992. ix, 13, 20, 22

[2] A. Wischnewski, U. Buchenau, A. J. Dianoux, W. A. Kamitakahara, and J. L. Zarestky. Sound-wave scattering in silica. Physical Review B, 57(5) :2663, 1998. ix, 16, 21

[3] R. C. Zeller and R. O. Pohl. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids. Physical Review B, 4(6) :2029, 1971. ix, x, 17, 18, 19, 23, 89, 90, 92

[4] ix, 20

[5] A. Hiramatsu, M. Arai, H. Shibazaki, M. Tsunekawa, T. Otomo, A. C. Hannon, S. M. Bennington, N. Kitamura, and A. Onodera. Investigation on permanently densified vitreous silica by means of neutron scattering. Physica B : Condensed Matter, 219 :287–289, 1996. ix, x, 21, 66, 67

[6] A. Pasquarello, J. Sarnthein, and R. Car. Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles : Comparison to neutron-inelastic-scattering experiments. Physical Review B, 57(22) :14133, 1998. x, 58, 66, 69

[7] M. Nakamura, M. Arai, Y. Inamura, T. Otomo, and S. M. Bennington. Effect of low-energy dynamics on anomalous vibrational amplitudes in vitreous silica. Physical Review B, 66(2) :024203, 2002. x, 57, 65

[8] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips. Low-frequency modes in vitreous silica. Physical Review B, 34(8) :5665, 1986. x, 66, 67

[9] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka. Distributions of phonon lifetimes in brillouin zones. Physical Review B, 91(9) :094306, 2015. x, 77

[10] G. Baldi, V. M. Giordano, and G. Monaco. Elastic anomalies at terahertz frequencies and excess density of vibrational states in silica glass. Physical Review B, 83(17) :174203, 2011. x, 90

[11] J. M. Larkin and A. J. H. McGaughey. Thermal conductivity accumulation in amorphous silica and amorphous silicon. Physical Review B, 89(14) :144303, 2014. x, 86, 89, 90, 91

[12] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien. Model of silica glass from combined classical and *ab initio* molecular-dynamics simulations. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 13(4) :631–636, 2000. 1, 15, 39, 52, 53, 55, 57

[13] B. Bhattarai and D. A. Drabold. Vibrations in amorphous silica. Journal of Non-Crystalline Solids, 439 :6–14, 2016. 1, 20, 52, 53, 55

[14] R. M. Van Ginhoven, H. Jónsson, and L. R. Corrales. Silica glass structure generation for *ab initio* calculations using small samples of amorphous silica. Physical Review B, 71(2) :024208, 2005. 1, 15, 52, 53

[15] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, and I. Ebbsjö. Interaction potential for $SiO_2$ : A molecular-dynamics study of structural correlations. Physical Review B, 41(17) :12197, 1990. 1, 52, 53, 55

[16] R. L. Mozzi and B. E. Warren. The structure of vitreous silica. Journal of Applied Crystallography, 2(4) :164–172, 1969. 1, 52, 53, 55, 57

[17] D. I. Grimley, A. C. Wright, and R. N. Sinclair. Neutron scattering from vitreous silica iv. time-of-flight diffraction. Journal of Non-Crystalline Solids, 119(1) :49–64, 1990. 1, 52, 53

[18] J. R. G. Da Silva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee. A refinement of the structure of vitreous silica. The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 31(3) :713–717, 1975. 1, 53, 55, 57

[19] X. Yuan and A. N. Cormack. $Si-O-Si$ bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses. Journal of non-crystalline solids, 319(1-2) :31–43, 2003. 1, 20, 39, 55, 57

[20] F. Mauri, A. Pasquarello, B. G. Pfrommer, Y-G. Yoon, and S. G. Louie. $Si-O-Si$ bond-angle distribution in vitreous silica from first-principles 29 $Si$ $NMR$ analysis. Physical Review B, 62(8) :R4786, 2000. 1, 20, 55, 57

[21] R. F. Pettifer, R. Dupree, I. Farnan, and U. Sternberg. $NMR$ determinations of $Si-O-Si$ bond angle distributions in silica. Journal of Non-Crystalline Solids, 106(1-3) :408–412, 1988. 1, 55, 57

[22] J. Neuefeind and K. D. Liss. Bond angle distribution in amorphous germania and silica. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 100(8) :1341–1349, 1996. 1, 55, 57

[23] R. Brüning and K. Samwer. Glass transition on long time scales. Physical Review B, 46(18) :11318, 1992. 7

[24] C. A. Angell. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. Journal of non-crystalline solids, 102(1-3) :205–221, 1988. 7

[25] C. A. Angell. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals-strong/fragile patterns and problems. Journal of Non-Crystalline Solids, 131 :13–31, 1991. 7

[26] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. Journal of the American Ceramic Society, 8(6) :339–355, 1925. 7

[27] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, 54(10) :3841–3851, 1932. 8, 10, 20, 49

[28] J. Zarzycki. Les verres et l'état vitreux. 1982. 10

[29] E. A. Porai-Koshits. Genesis of concepts on structure of inorganic glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 123(1-3) :1–13, 1990. 11

[30] C. L. Goodman. The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model. Physics and chemistry of glasses, 26(1) :1–10, 1985. 11

[31] G. N. Greaves. EXAFS and the structure of glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 71(1-3) :203–217, 1985. 11

[32] M. D. Ingram. Ionic conductivity and glass structure. Philosophical Magazine B, 60(6) :729–740, 1989. 11

[33] S. R. Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature, 354(6353) :445–452, 1991. 11

[34] P. H. Gaskell and D. J. Wallis. Medium-range order in silica, the canonical network glass. Physical review letters, 76(1) :66, 1996. 13

[35] S. Susman, D. L. Price, K. J. Volin, R. J. Dejus, and D. G. Montague. Intermediate-range order in binary chalcogenide glasses : The first sharp diffraction peak. Journal of Non-Crystalline Solids, 106(1-3) :26–29, 1988. 13

[36] D. L. Price, S. C. Moss, R. Reijers, M-L. Saboungi, and S. Susman. Intermediate-range order in glasses and liquids. Journal of Physics C : Solid State Physics, 21(32) :L1069, 1988. 13

[37] S. R. Elliott. Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses. Physical review letters, 67(6) :711, 1991. 14

[38] J. Blétry. Sphere and distance models for binary disordered systems. Philosophical Magazine B, 62(5) :469–508, 1990. 14

[39] M. Arai, A. C. Hannon, T. Otomo, A. Hiramatsu, and T. Nishijima. Dynamic correlation function studies of the medium-range order in materials. Journal of non-crystalline solids, 192 :230–237, 1995. 14

[40] H. F. Poulsen, J. Neuefeind, H. B. Neumann, J. R. Schneider, and M. D. Zeidler. Amorphous silica studied by high energy $X-\mathrm{ray}$ diffraction. Journal of Non-Crystalline Solids, 188(1-2) :63–74, 1995. 14

[41] A. C. Wright. Neutron scattering from vitreous silica. v. the structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies? Journal of non-crystalline solids, 179 :84–115, 1994. 14

[42] S. Kohara and K. Suzuya. High-energy $X-\mathrm{ray}$ diffraction studies of disordered materials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 199 :23–28, 2003. 14

[43] C. Rousselot, M. Tachez, J. P. Malugani, R. Mercier, and P. Chieux. Characterization of intermediate-range order in superionic $\mathrm{AgPO_3}-\mathrm{AgX}$ $(\mathrm{X}=\mathrm{I},\ \mathrm{Br},\ \mathrm{Cl})$ glasses by neutron diffraction. Solid State Ionics, 44(3-4) :151–158, 1991. 14

[44] C. Weigel, L. Cormier, G. Calas, L. Galoisy, and D. T. Bowron. Intermediate-range order in the silicate network glasses $NaFe_xAl_{1-x}Si_2O_6$ (x= 0, 0.5, 0.8, 1) : A neutron diffraction and empirical potential structure refinement modeling investigation. Physical Review B, 78(6) :064202, 2008. 14

[45] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, and D. L. Price. The structure of vitreous and liquid $GeSe_2$ : a neutron diffraction study. Journal of non-crystalline solids, 125(1-2) :168–180, 1990. 14

[46] L. Cormier, P. H. Gaskell, and S. Creux. Comparison of the $low-Q$ features in diffraction data for silicate glasses and crystals containing $Sr$ or $Ba$. Journal of non-crystalline solids, 248(1) :84–91, 1999. 14

[47] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels. The structure of borate glasses studied by raman scattering. Journal of Non-Crystalline Solids, 18(3) :307–331, 1975. 14

[48] D. E. Day and G. E. Rindone. Properties of soda aluminosilicate glasses : coordination of aluminum ions. Journal of the American Ceramic Society, 45(12) :579–581, 1962. 14

[49] G. Tricot, L. Alpysbay, and B. Doumert. Solid state $NMR$ : A powerful tool for the characterization of borophosphate glasses. Molecules, 25(2) :428, 2020. 15

[50] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. J. Gurman. Local structure of silicate glasses. Nature, 293(5834) :611–616, 1981. 15

[51] G. Giuli, G. Pratesi, C. Cipriani, and E. Paris. Iron local structure in tektites and impact glasses by extended $X-ray$ absorption fine structure and high-resolution $X-ray$ absorption near-edge structure spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(24) :4347–4353, 2002. 15

[52] M. Le Grand, A. Y. Ramos, G. Calas, L. Galoisy, D. Ghaleb, and F. Pacaud. Zinc environment in aluminoborosilicate glasses by $Zn$ K-edge extended $X-ray$ absorption fine structure spectroscopy. Journal of Materials Research, 15(9) :2015–2019, 2000. 15

[53] A. N. Cormack and Y. Cao. Molecular dynamics simulation of silicate glasses. Molecular Engineering, 6(1-2) :183–227, 1996. 15

[54] J. Du and A. N. Cormack. The medium range structure of sodium silicate glasses : a molecular dynamics simulation. Journal of Non-Crystalline Solids, 349 :66–79, 2004. 15, 35

[55] Z-C. Xie, T-H. Gao, X-T. Guo, X-M. Qin, and Q. Xie. Network connectivity in icosahedral medium-range order of metallic glass : A molecular dynamics simulation. Journal of non-crystalline solids, 406 :31–36, 2014. 15, 35

[56] H. Zhao-Yang, L. Rang-Su, T. Ze-An, and W. Jin-Guo. Icosahedral medium-range order formed in $Mg_{70}Zn_{30}$ metallic glass : a larger-scale molecular dynamics simulation. Chinese Physics B, 20(6) :066102, 2011. 15

[57] J. Sarnthein, A. Pasquarello, and R. Car. Structural and electronic properties of liquid and amorphous $sio_2$ : An ab initio molecular dynamics study. Physical review letters, 74(23) :4682, 1995. 15, 20

[58] S. Le Roux and P. Jund. On the influence of the initial liquid configuration on the structure of a glass obtained using *ab-initio* molecular dynamics simulations. Journal of non-crystalline solids, 355(37-42) :1807–1810, 2009. 15

[59] S. Blaineau, S. Le Roux, and P. Jund. Ab initio molecular dynamics study of $GeS_2$ : from the crystal to the glass. Journal of Physics : Condensed Matter, 19(45) :455207, 2007. 15

[60] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, and R. Jullien. Structural and electronic properties of the sodium tetrasilicate glass $Na_2Si_4O_9$ from classical and *ab initio* molecular dynamics simulations. Physical Review B, 64(21) :214206, 2001. 15, 35

[61] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue. Hyper-raman scattering observation of the boson peak in vitreous silica. Physical review letters, 84(23) :5355, 2000. 16

[62] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, and D. Quitmann. Dynamics of strong and fragile glass formers : Differences and correlation with low-temperature properties. Physical review letters, 71(13) :2062, 1993. 16

[63] U. Buchenau, N. Nücker, and A. J. Dianoux. Neutron scattering study of the low-frequency vibrations in vitreous silica. Physical Review Letters, 53(24) :2316, 1984. 16

[64] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips. Low-frequency modes in vitreous silica. Physical Review B, 34(8) :5665, 1986. 16

[65] G. Baldi, V. M. Giordano, G. Monaco, and B. Ruta. Sound attenuation at terahertz frequencies and the boson peak of vitreous silica. Physical review letters, 104(19) :195501, 2010. 16, 21, 22

[66] P. Jund and R. Jullien. Densification effects on the boson peak in vitreous silica : a molecular-dynamics study. The Journal of Chemical Physics, 113(7) :2768–2771, 2000. 16, 22

[67] M. Bauchy. Structural, vibrational, and thermal properties of densified silicates : Insights from molecular dynamics. The Journal of chemical physics, 137(4) :044510, 2012. 16

[68] U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nucker, K. S. Gilroy, and W. A. Phillips. Structural relaxation in vitreous silica. Physical review letters, 60(13) :1318, 1988. 16

[69] B. Guillot and Y. Guissani. Boson peak and high frequency modes in amorphous silica. Physical review letters, 78(12) :2401, 1997. 16

[70] C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, T. Scopigno, F. Sette, P. Benassi, A. Cunsolo, A. Fontana, M. Krisch, et al. Acoustic nature of the boson peak in vitreous silica. Philosophical Magazine B, 79(11-12) :2013–2020, 1999. 16

[71] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober. Theory of low-energy raman scattering in glasses. Physical Review B, 48(22) :16318, 1993. 16

[72] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober. Anharmonicity, vibrational instability, and the boson peak in glasses. Physical Review B, 67(9) :094203, 2003. 16

[73] D. A. Parshin, H. R. Schober, and V. L. Gurevich. Vibrational instability, two-level systems, and the boson peak in glasses. Physical Review B, 76(6) :064206, 2007. 16

[74] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. Nature of vibrational excitations in vitreous silica. Physical Review B, 56(14) :8605, 1997. 16, 21, 39, 66

[75] N. Jakse, A. Nassour, and A. Pasturel. Structural and dynamic origin of the boson peak in a $Cu-Zr$ metallic glass. Physical Review B, 85(17) :174201, 2012. 17

[76] D-M. Zhu. Thermal conductivity of densified a-$SiO_2$ from 15 K to room temperature. Physical Review B, 50(9) :6053, 1994. 19

[77] J. E. Graebner, B. Golding, and L. C. Allen. Phonon localization in glasses. Physical Review B, 34(8) :5696, 1986. 19, 86

[78] B. E. Warren. The diffraction of $X-ray$ in glass. Physical Review, 45(10) :657, 1934. 20

[79] B. E. Warren, H. Krutter, and O. Morningstar. Fourier analysis of $X-ray$ patterns of vitreous $SiO_2$ and $B_2O_2$. Journal of the American Ceramic Society, 19(1-12) :202–206, 1936. 20

[80] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, and K. Trachenko. Refinement of the $Si-O-Si$ bond angle distribution in vitreous silica. Journal of Physics : Condensed Matter, 17(5) :S67, 2005. 20

[81] Y. Inamura, M. Arai, M. Nakamura, T. Otomo, N. Kitamura, S. M. Bennington, A. C. Hannon, and U. Buchenau. Intermediate range structure and low-energy dynamics of densified vitreous silica. Journal of non-crystalline solids, 293 :389–393, 2001. 20

[82] A. Pasquarello and R. Car. Identification of raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. Physical Review Letters, 80(23) :5145, 1998. 20

[83] A. Pasquarello, J. Sarnthein, and R. Car. Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles : Comparison to neutron-inelastic-scattering experiments. Physical Review B, 57(22) :14133, 1998. 22

[84] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson. Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids. Reviews of Modern Physics, 74(4) :991, 2002. 22

[85] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927. 28

[86] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B) :B864, 1964. 28

[87] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A) :A1133, 1965. 28

[88] E. Wigner. On the interaction of electrons in metals. Physical Review, 46(11) :1002, 1934. 30

[89] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical review letters, 45(7) :566, 1980. 30

[90] G. Ortiz and P. Ballone. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. Physical Review B, 50(3) :1391, 1994. 30

[91] J. P. Perdew and Y. Wang. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. Physical Review B, 46(20) :12947, 1992. 31

[92] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical review B, 46(11) :6671, 1992. 31, 50

[93] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18) :3865, 1996. 31, 50

[94] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical review B, 41(11) :7892, 1990. 33

[95] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. Physical review B, 50(24) :17953, 1994. 34

[96] L. Andrea. Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques. PhD thesis, Paris 6, 2016. 34

[97] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Physical review B, 47(1) :558, 1993. 34, 50

[98] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical review B, 54(16) :11169, 1996. 34, 50

[99] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational materials science, 6(1) :15–50, 1996. 34, 50

[100] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. Physical review B, 13(12) :5188, 1976. 35

[101] E. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. J. Comput. Phys, 17 :87–94, 1975. 35

[102] R. P. Feynman. Forces in molecules. Physical review, 56(4) :340, 1939. 35

[103] P. Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. Chemical Physics Letters, 73(2) :393–398, 1980. 35

[104] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. Numerical recipes : the art of scientific computing : Fortran version, volume 702. 1986. 35

[105] M. Ndour, L. Chaput, and P. Jund. Classical molecular dynamics study of small samples of amorphous silica : structural and dynamical properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 569 :120995, 2021. 35, 39

[106] W. Jin, P. Vashishta, R. K. Kalia, and J. P. Rino. Dynamic structure factor and vibrational properties of $SiO_2$ glass. Physical Review B, 48(13) :9359, 1993. 35, 39, 66

[107] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos, and F. S. Khan. Dynamical properties of au from tight-binding molecular-dynamics simulations. Physical Review B, 63(19) :195101, 2001. 35

[108] R. Fernández-Perea, F. J. Bermejo, and E. Enciso. Molecular dynamics on a realistic model for a strong glass. Physical Review B, 53(10) :6215, 1996. 35

[109] H. R. Schober. Vibrations and relaxations in a soft sphere glass : boson peak and structure factors. Journal of Physics : Condensed Matter, 16(27) :S2659, 2004. 35

[110] P. Jund and R. Jullien. Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica. Physical review B, 59(21) :13707, 1999. 35, 39, 74, 91

[111] Y. H. Lee, R. Biswas, C. M. Soukoulis, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. Physical Review B, 43(8) :6573, 1991. 35

[112] S. G. Volz and G. Chen. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. Applied Physics Letters, 75(14) :2056–2058, 1999. 35

[113] S. G. Volz and G. Chen. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals. Physical Review B, 61(4) :2651, 2000. 35, 74

[114] Z. Zhong, X. Wang, and J. Xu. Equilibrium molecular dynamics study of phonon thermal transport in nanomaterials. Numerical Heat Transfer, Part B : Fundamentals, 46(5) :429–446, 2004. 35

[115] M. Pavone, G. Brancato, G. Morelli, and V. Barone. Spectroscopic properties in the liquid phase : Combining high-level ab initio calculations and classical molecular dynamics. ChemPhysChem, 7(1) :148–156, 2006. 35

[116] C. W. Gear. The numerical integration of ordinary differential equations of various orders. Technical report, Argonne National Lab., Ill., 1966. 36

[117] J. C. Butcher. Numerical methods for ordinary differential equations. John Wiley & Sons, 2016. 36

[118] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. Physical review, 159(1) :98, 1967. 36

[119] F. Y. Fraige and P. A. Langston. Integration schemes and damping algorithms in distinct element models. Advanced Powder Technology, 15(2) :227–245, 2004. 36

[120] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. The Journal of chemical physics, 76(1) :637–649, 1982. 36, 37

[121] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. Physical review, 34(1) :57, 1929. 39

[122] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. Empirical three-body potential for vitreous silica. The Journal of chemical physics, 89(9) :5818–5824, 1988. 39

[123] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. Physical Review Letters, 61(7) :869, 1988. 39

[124] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. Physical Review Letters, 64(16) :1955–1958, April 1990. 39, 49

[125] A. Roder, W. Kob, and K. Binder. Structure and dynamics of amorphous silica surfaces. The Journal of Chemical Physics, 114(17) :7602–7614, 2001. 39

[126] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. High frequency sound and the boson peak in amorphous silica. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 19(4) :531–543, 2001. 39

[127] M. Benoit and W. Kob. The vibrational dynamics of vitreous silica : Classical force fields vs. first principles. EPL (Europhysics Letters), 60(2) :269, 2002. 39, 66

[128] T. Coquil, J. Fang, and L. Pilon. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica. International Journal of Heat and Mass Transfer, 54(21-22) :4540–4548, 2011. 39

[129] Y. Tian, J. Du, W. Han, X. Zu, X. Yuan, and W. Zheng. Thermal conductivity of vitreous silica from molecular dynamics simulations : The effects of force field, heat flux and system size. The Journal of chemical physics, 146(5) :054504, 2017. 39

[130] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. Specific heat of amorphous silica within the harmonic approximation. The Journal of Physical Chemistry B, 103(20) :4104–4108, 1999. 39, 66

[131] P. Jund and R. Jullien. The glass transition in a model silica glass : evolution of the local structure. Philosophical Magazine A, 79(1) :223–236, 1999. 40

[132] J. Guazzagaloppa. Matériaux super-isolants thermiques à propriétés thermoélectriques intégrées. PhD thesis, 2019. 41

[133] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. The Journal of chemical physics, 72(4) :2384–2393, 1980. 45

[134] H. J. Berendsen, J. P. M. van Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. The Journal of chemical physics, 81(8) :3684–3690, 1984. 45

[135] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. Molecular physics, 52(2) :255–268, 1984. 45

[136] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. The Journal of chemical physics, 81(1) :511–519, 1984. 45

[137] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. Physical review A, 31(3) :1695, 1985. 45

[138] G. Bussi and M. Parrinello. Stochastic thermostats : comparison of local and global schemes. Computer Physics Communications, 179(1-3) :26–29, 2008. 45

[139] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. The Journal of chemical physics, 126(1) :014101, 2007. 45

[140] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. Physical review letters, 55(22) :2471, 1985. 47

[141] S. Le Roux. Étude par dynamique moléculaire *ab-initio* des verres de chalcogénures $GeS_2$ et $(M_2S)_{0.33}$ $(GeS_2)_{0.66}$ M=Na, Ag. PhD thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. 51

[142] N. M. Trease, T. M. Clark, P. J. Grandinetti, J. F. Stebbins, and S. Sen. Bond length-bond angle correlation in densified silica—results from 17o NMR spectroscopy. The Journal of Chemical Physics, 146(18) :184505, 2017. 57

[143] D. L. Price and J. M. Carpenter. Scattering function of vitreous silica. Journal of non-crystalline solids, 92(1) :153–174, 1987. 57, 66, 68, 69

[144] A. Togo and I. Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. Scripta Materialia, 108 :1–5, 2015. 62, 88

[145] A. C. Wright and R. N. Sinclair. Neutron scattering from vitreous silica : Iii. elastic diffraction. Journal of non-crystalline solids, 76(2-3) :351–368, 1985. 65, 66

[146] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. Nature of vibrational excitations in vitreous silica. Physical Review B, 56(14) :8605, 1997. 66

[147] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. Cooling-rate effects in amorphous silica : A computer-simulation study. Physical Review B, 54(22) :15808, 1996. 66

[148] K. Mizokami, A. Togo, and I. Tanaka. Lattice thermal conductivities of two $SiO_2$ polymorphs by first-principles calculations and the phonon boltzmann transport equation. Physical review B, 97(22) :224306, 2018. 67

[149] P. B. Allen, J. L. Feldman, J. Fabian, and F. Wooten. Diffusons, locons and propagons : Character of atome vibrations in amorphous Si. Philosophical Magazine B, 79(11-12) :1715–1731, 1999. 72

[150] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. Reports on progress in physics, 29(1) :255, 1966. 73

[151] M. S. Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. The Journal of Chemical Physics, 22(3) :398–413, 1954. 73

[152] R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. ii. response to thermal disturbance. Journal of the Physical Society of Japan, 12(11) :1203–1211, 1957. 73

[153] S. S. Mahajan, G. Subbarayan, and B. G. Sammakia. Estimating thermal conductivity of amorphous silica nanoparticles and nanowires using molecular dynamics simulations. Physical Review E, 76(5) :056701, 2007. 74

[154] Y. He, D. Donadio, and G. Galli. Heat transport in amorphous silicon : Interplay between morphology and disorder. Applied Physics Letters, 98(14) :144101, 2011. 74

[155] A. J. H. McGaughey and M. Kaviany. Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations. part i. lennard-jones argon. International Journal of Heat and Mass Transfer, 47(8-9) :1783–1798, 2004. 74

[156] D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon. Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. Physical Review B, 81(21) :214305, 2010. 74

[157] M. Omini and A. Sparavigna. An iterative approach to the phonon boltzmann equation in the theory of thermal conductivity. Physica B : Condensed Matter, 212(2) :101–112, 1995. 75

[158] D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, and D. A. Stewart. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. Applied Physics Letters, 91(23) :231922, 2007. 75

[159] G. Deinzer, G. Birner, and D. Strauch. Ab initio calculation of the linewidth of various phonon modes in germanium and silicon. Physical Review B, 67(14) :144304, 2003. 75

[160] G. Fugallo, M. Lazzeri, L. Paulatto, and F. Mauri. Ab initio variational approach for evaluating lattice thermal conductivity. Physical Review B, 88(4) :045430, 2013. 75

[161] L. Chaput. Direct solution to the linearized phonon boltzmann equation. Physical review letters, 110(26) :265506, 2013. 75

[162] L. Chaput, A. Togo, I. Tanaka, and G. Hug. Phonon-phonon interactions in transition metals. Physical Review B, 84(9) :094302, 2011. 76

[163] P. B. Allen and J. L. Feldman. Thermal conductivity of disordered harmonic solids. Physical Review B, 48(17) :12581, 1993. 77, 80, 82

[164] J. L. Feldman, M. D. Kluge, P. B. Allen, and F. Wooten. Thermal conductivity and localization in glasses : Numerical study of a model of amorphous silicon. Physical Review B, 48(17) :12589, 1993. 78

[165] R. Vacher, J. Pelous, and E. Courtens. Mean free path of high-frequency acoustic excitations in glasses with application to vitreous silica. Physical Review B, 56(2) :R481, 1997. 78

[166] D. Tielbürger, R. Merz, R. Ehrenfels, and S. Hunklinger. Thermally activated relaxation processes in vitreous silica : An investigation by brillouin scattering at high pressures. Physical review B, 45(6) :2750, 1992. 78

[167] E. Rat, M. Foret, G. Massiera, R. Vialla, M. Arai, R. Vacher, and E. Courtens. Anharmonic versus relaxational sound damping in glasses. i. brillouin scattering from densified silica. Physical Review B, 72(21) :214204, 2005. 78

[168] G. Baldi, V. M. Giordano, B. Ruta, R. Dal Maschio, A. Fontana, and G. Monaco. Anharmonic damping of terahertz acoustic waves in a network glass and its effect on the density of vibrational states. Physical review letters, 112(12) :125502, 2014. 78

[169] J.W.S.B. Rayleigh. The Theory of Sound. Number v. 2 in The Theory of Sound. Macmillan, 1896. 78

[170] J. M. Ziman. Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids. International series of monographs on physics. Clarendon Press, Oxford, 1960. 78

[171] 1992. 79

[172] W. A. Phillips. Tunneling states in amorphous solids. Journal of Low Temperature Physics, 7(3) :351–360, 1972. 79

[173] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. Philosophical Magazine, 25(1) :1–9, 1972. 79

[174] J. Jäckle. On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures. Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, 257 :212–223, 1972. 79

[175] P. Sheng and M. Zhou. Heat conductivity of amorphous solids : Simulation results on model structures. Science, 253(5019) :539–542, 1991. 79

[176] G. Monaco and S. Mossa. Anomalous properties of the acoustic excitations in glasses on the mesoscopic length scale. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(40) :16907–16912, 2009. 80

[177] G. Baldi, V. M. Giordano, G. Monaco, and B. Ruta. Sound attenuation at terahertz frequencies and the boson peak of vitreous silica. Phys. Rev. Lett., 104 :195501, 2010. 80

[178] G. Baldi, V. M. Giordano, and G. Monaco. Elastic anomalies at terahertz frequencies and excess density of vibrational states in silica glass. Phys. Rev. B, 83 :174203, 2011. 80, 89

[179] L. Chaput. NANOSTRUCTURED SEMICONDUCTORS : AMORPHIZATION AND THERMAL PROPERTIES, chapter Thermal Conductivity of Disordered Systems. 2017. 80

[180] R. J. Hardy. Energy-flux operator for a lattice. Phys. Rev., 132 :168–177, 1963. 80

[181] L. Isaeva, G. Barbalinardo, D. Donadio, and S. Baroni. Modeling heat transport in crystals and glasses from a unified lattice-dynamical approach. Nature communications, 10(1) :1–6, 2019. 82

[182] M. Simoncelli, N. Marzari, and F. Mauri. Unified theory of thermal transport in crystals and glasses. Nature Physics, 15(8) :809–813, 2019. 82

[183] A. Carreras, A. Togo, and I. Tanaka. Dynaphopy : A code for extracting phonon quasiparticles from molecular dynamics simulations. Computer Physics Communications, 221 :221–234, 2017. 86, 88

[184] A. S. Henry and G. Chen. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 5(2) :141–152, 2008. 86

[185] B. Qiu, H. Bao, X. Ruan, G. Zhang, and Y. Wu. Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity and spectral phonon mean free path of $\mathrm{PbTe}$ : Bulk and nanostructures. In Heat Transfer Summer Conference, volume 44779, pages 659–670, 2012. 86

[186] J. A. Thomas, J. E. Turney, R. M. Iutzi, Cristina H. Amon, and A. J. H. McGaughey. Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density. Physical Review B, 81(8) :081411, 2010. 86