



**HAL**  
open science

## Construction de structures non-cristallines

Daniel Mercier

► **To cite this version:**

Daniel Mercier. Construction de structures non-cristallines. Chimie. Université de Picardie, 1984. Français. NNT: . tel-04574805

**HAL Id: tel-04574805**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04574805>**

Submitted on 14 May 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

**T H E S E**

**présentée à**

**L'UNIVERSITE DE PICARDIE**

**U.E.R. DE SAINT-QUENTIN**

**pour obtenir le grade de  
Docteur en Sciences Physiques**

**par**

**Daniel MERCIER**

---

**CONSTRUCTION DE STRUCTURES NON-CRISTALLINES**

**Soutenue le 27 Juin 1984 devant la Commission d'examen**

<b>MM.</b>	<b>Jacques</b>	<b>FRIEDEL</b>	<b>Président</b>
	<b>André</b>	<b>DEFRAIN</b>	
	<b>Gérard</b>	<b>LAMBERT</b>	
	<b>Jean</b>	<b>FARGES</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>Michel</b>	<b>FROMENT</b>	
	<b>Jean-Claude</b>	<b>LEVY</b>	
	<b>Claude</b>	<b>HENRY</b>	

## R E M E R C I E M E N T S

---

Je remercie Monsieur le Professeur Jacques FRIEDEL de s'être intéressé à mon travail et d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma thèse. Les discussions que nous avons eues ensemble m'ont permis d'en améliorer le contenu.

Ce travail a trouvé son origine dans des expériences menées au laboratoire de physique des liquides et d'électrochimie, Groupe 4 du CNRS, et les calculs ont été effectués au laboratoire de Magnétisme des surfaces de l'Université Paris VII. Je suis reconnaissant à Messieurs Michel FROMENT et Jean-Loup MOTCHANE de m'avoir accueilli dans le laboratoire qu'ils dirigent, et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens disponibles. Je remercie également tous les chercheurs et personnels de ces deux laboratoires, pour l'ambiance de travail amicale et constructive qu'ils maintiennent dans leurs groupes; en particulier Georges MAURIN, animateur de l'équipe 'dépôts électrolytiques' du GR 4, et DIEP THE HUNG, qui m'a beaucoup aidé lors de mes débuts en programmation. Je dois mentionner tout spécialement Jean-Claude LEVY, avec qui j'ai collaboré tout au long de ce travail. Sa compétence en mathématiques m'a été très utile.

Je dois aussi beaucoup à tous les expérimentateurs qui m'ont fait bénéficier de leurs avis; en particulier Jean FARGES, Professeur à l'Université Paris-Sud, avec qui j'ai eu de très nombreuses discussions, ainsi que ses collaborateurs, notamment Marie-Françoise de FERAUDY, et Claude HENRY, du CRMCC de Marseille. Qu'ils trouvent ici, ainsi que ceux que je ne peux nommer, l'expression de ma gratitude.

Enfin, je remercie Messieurs les Professeurs de Physique de l'Université de Picardie à Saint-Quentin, André Defrain, directeur de thèse, et Gérard Lambert, pour leurs encouragements et leur participation au jury.

CONSTRUCTION ET ANALYSE DE MODELES  
DE STRUCTURES NON-CRISTALLINES

---

	<u>Pages</u>
1 - INTRODUCTION	1
2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT DES STRUCTURES NON CRISTALLINES	4
2.1 PETITS GERMES	4
211 Obtenus électrolytiquement	4
212 Obtenus en phase vapeur	7
2.2 FILMS OU ECHANTILLONS MASSIFS	8
221 Dépôts électrolytiques	8
222 Dépôts chimiques	8
223 Dépôts en phase vapeur	8
224 Matériaux obtenus par trempe rapide	10
2.3 CONCLUSION	10
3 - MODELES EXISTANTS DE STRUCTURES NON CRISTALLINES	12
3.1 INTRODUCTION	12
3.2 MODELES GEOMETRIQUES	14
3.3 MODELES EXPERIMENTAUX	18
3.4 MODELES CONSTRUITS PAR ALGORITHME SEQUENTIEL	20
3.5 MODELES ALEATOIRES ET REARRANGEMENTS COLLECTIFS	23
3.6 MODELES OBTENUS PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE	23
4 - ELABORATION ET CONSTRUCTION DU MODELE	25
4.1 INTRODUCTION	25
4.2 IDEES DIRECTRICES	26
4.3 CALCUL THEORIQUE	27
4.4 PROCESSUS DE CALCUL	31
4.5 CONSTRUCTION DE STRUCTURES UNIDIMENSIONNELLES	31
451 Structures de départ compatibles avec un réseau cristallin	32
452 Structures de départ incompatibles avec un réseau cristallin	34

4.6 CONSTRUCTION DE STRUCTURES TRIDIMENSIONNELLES	36
461 Choix d'un potentiel d'interaction	36
462 Choix d'une structure de départ	37
463 Transformée de Fourier du potentiel	41
464 Transformée de Fourier de la structure de départ.	42
Exploration de l'espace réciproque	
465 Choix d'un ensemble de points dans l'espace réciproque	44
466 Construction du modèle	45
467 Cas des structures de départ compatibles avec un réseau	47
4.7 CONCLUSION	49
5 - ANALYSE DU MODELE	50
5.1 VISUALISATION DE LA STRUCTURE	50
5.2 FONCTIONS DE DISTRIBUTION	53
5.3 DENSITE	56
5.4 ENERGIE D'INTERACTION	58
5.5 ANALYSE LOCALE. COEFFICIENTS D'ELASTICITE	59
551 Introduction	59
552 Coefficients élastiques locaux : C.E.L.-Définition	60
553 CEL - Résultats numériques	63
5.6 LIMITES DE LA METHODE DE CONSTRUCTION	70
6 - CONSTRUCTION D'UN MODELE DE STRUCTURE MONOATOMIQUE TETRACOORDONNEE	74
6.1 INTRODUCTION	74
6.2 PROCEDES D'OBTENTION DE Si ET Ge NON CRISTALLIN	75
6.3 MODELES EXISTANT POUR Si ET Ge NON CRISTALLIN	76
6.4 CONSTRUCTION D'UN MODELE	79
6.5 ANALYSE DU MODELE	83
6.6 CONCLUSION	85
7 - CONCLUSION	86

## INTRODUCTION

### Types de structures des corps solides

Les corps solides peuvent être subdivisés, d'après leur structure, en deux catégories principales : les corps cristallins et les corps non-cristallins.

Les corps cristallins sont très coordonnés, aussi bien à courte distance qu'à grande distance. Cela signifie que si on connaît les positions d'un petit nombre d'atomes du corps, on peut déterminer avec une grande précision la position de presque tous les autres atomes. Certes, dans les cristaux réels, cet ordre n'est pas parfait et il existe des défauts, joints de grains ou défauts ponctuels, mais ceux-ci n'impliquent qu'une faible proportion de matière.

La périodicité des réseaux cristallins et leur propriétés de symétrie permet un développement très poussé des calculs; et l'élaboration de théories performantes aboutissant à l'explication et à la prévision de la plupart des propriétés physiques et électroniques : théorème de Bloch, théorie des bandes d'énergie électroniques, analyse de la diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons, et détermination des structures. Les structures cristallines sont maintenant bien connues, et peuvent être classées en un nombre restreint de types de réseau.

Il en va tout autrement des corps non cristallins. Les méthodes d'investigation dont nous disposons actuellement ne permettent pas d'en déterminer la structure, qui n'est pas périodique. Ces corps sont généralement dits "amorphes", terme qui signifie "dépourvu de forme" et qui, employé dans ce contexte signifie "dépourvu de structure", ce qui est pour le moins abusif. Le terme "amorphe" est donc impropre, et nous emploierons le plus souvent les termes "non cristallin". Cependant, le terme amorphe étant très répandu, nous l'emploierons quelquefois dans la suite de ce travail, principalement lorsque nous ferons la revue de travaux publiés par d'autres auteurs. La question qui se pose est donc de savoir quelle sorte d'ordre existe dans les matériaux solides non cristallins. Le fait que les moyens d'investigation ne nous donnent que des renseignements incomplets sur la structure laisse le choix entre deux sortes de concepts. Pour certains, ces structures sont désordonnées, c'est-à-dire

qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance, mais seulement un ordre à très courte distance, le plus souvent un ordre statistique.

Pour d'autres, dont nous sommes, il existe un ordre, bien que moins rigide et plus facilement perturbé que dans le cas des structures cristallines. On peut concevoir qu'il existe des "structures non cristallines de base", appelées parfois "structures amorphes parfaites", un grand nombre de structures réelles découlant de chacun de ces types principaux par l'introduction de défauts. On peut facilement admettre que cette introduction de défauts, ou variations par rapport à la structure de base, se fait beaucoup plus facilement que dans le cas des cristaux, où la périodicité rigoureuse de la structure maintient l'ordre à grande distance. Nous pensons que la voie à suivre, dans l'étude des structures non cristallines, est de dégager des concepts et des principes les plus simples possibles, afin de construire des modèles se répartissant entre un nombre restreint de types principaux et rendant compte de la grande variété de résultats expérimentaux par l'introduction de perturbations mineures.

La compréhension de la structure des solides non cristallins est très importante. La connaissance de la structure est indispensable pour calculer, prévoir et éventuellement savoir comment modifier les propriétés d'un matériau, notamment les propriétés électroniques.

Depuis quelques années, de nombreux matériaux nouveaux font leur apparition et trouvent des applications industrielles de plus en plus grandes. Or, très souvent, ces matériaux nouveaux ont des structures non cristallines.

De plus, même dans le cas des matériaux cristallins, la structure est largement déterminée par ce qui se passe aux premiers stades de l'élaboration (nucléation homogène ou hétérogène) (1-2). Or, l'étude de ces premiers stades fait souvent apparaître des structures non cristallines. C'est pourquoi les structures non cristallines sont actuellement l'objet d'un intérêt croissant.

Intervenant à la suite de nos travaux expérimentaux sur les structures des très petits germes, les buts de ce travail ont été :

1) L'élaboration et le choix de concepts généraux et d'une méthode de calcul permettant l'obtention de structures de base non cristallines.

2) La construction numérique d'une de ces structures, dans un cas particulier choisi pour sa fréquence expérimentale (3).

3) L'analyse la plus précise et la plus complète possible des caractéristiques de cette structure, et leur comparaison avec les résultats expérimentaux, et avec les principaux autres modèles.

Dans le chapitre 2, nous examinerons succinctement les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus au sujet de structure non cristallines, ainsi que ceux publiés par d'autres auteurs, qui nous ont conduits à développer une nouvelle méthode de construction de modèle de structures non cristallines.

Dans le chapitre 3, nous examinerons les concepts mis en oeuvre jusqu'à présent pour la construction de modèles de structures non cristallines monoatomiques, classés en types principaux.

Dans le chapitre 4, nous décrirons l'élaboration et la méthode de construction d'une structure de base non cristalline pour des assemblages et monoatomiques dont les atomes interagissent sous un potentiel approximativement sphérique.

Dans le chapitre 5, nous ferons la description et l'analyse détaillée de la structure obtenue par les méthodes géométriques et numériques les plus adaptées, de façon à comparer avec les modèles antérieurs et avec l'expérience. Nous indiquerons comment cette structure peut rendre compte d'une variété de résultats expérimentaux.

Dans le chapitre 6, nous verrons dans quelle mesure cette méthode peut être adaptée à des assemblages d'atomes tétravalents.



## CHAPITRE 2

### RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT DES STRUCTURES NON CRISTALLINES

#### 2.1 PETITS GERMES

##### 211 Petits germes obtenus par voie électrolytique

L'électrocristallisation des métaux a fait l'objet de nombreuses recherches au groupe 4 du C.N.R.S., et a constitué le point de départ de ce travail. Cette technique d'élaboration des matériaux métalliques est très intéressante du fait que par l'intermédiaire de la surtension on peut contrôler avec une grande précision la cinétique du dépôt. Elle présente aussi l'inconvénient de se produire en milieu liquide, ce qui rend difficile le contrôle des impuretés et de l'oxydation, ainsi que l'observation des très petits germes.

Les qualités d'un dépôt électrolytique sont étroitement liées à sa structure, et cette structure est déterminée, ou en tout cas largement influencée par la structure des germes aux tout premiers stades de la nucléation.

C'est ainsi que nous avons été conduits à étudier un certain nombre de structures cristallographiquement anormales et à tenter de comprendre leur origine.

Les expériences d'électrocristallisation ont été menées avec un appareillage maintenant classique, qui a été décrit en détail par ailleurs (1) (5), et sur lequel nous ne reviendrons pas ici.

Ces expériences consistent à créer des germes métalliques sur une cathode immergée dans une solution d'un sel du métal concerné par une impulsion de tension cathodique de hauteur  $\eta$  et de durée  $\tau$ ,  $\eta$  et  $\tau$  étant des grandeurs contrôlées et réglables.

Parmi les petits germes observés au début du dépôt de plusieurs métaux, (Argent, Zinc, Plomb, Cobalt, etc.) on a pu observer deux principaux types de structures anormales : les cristallites présentant un ou plusieurs axes de symétrie quinaires, et les cristallites plats présentant un joint de torsion dans leur épaisseur.

#### Cristallites pentagonaux :

On peut distinguer deux catégories parmi les germes de ce type selon qu'ils présentent un ou plusieurs axes quinaires .

Les cristallites monopentagonaux sont formés le plus souvent de cinq individus monocristallins de structure C.F.C. maclés par rapport à des plans (111) et possédant un axe  $\langle 110 \rangle$  commun. Leur faciès est constitué par une pyramide ou une bipyramide pentagonale et des faces prismatiques d'indice (100), parallèles à l'axe pentagonal. Exemple : FigP1. On voit plus rarement des germes monopentagonaux de structure plus complexe, chacun des cinq individus n'étant pas lui-même monocristallin. Exemple : FigP2.

Les cristallites multipentagonaux ont une forme proche de celle de l'icosaèdre parfait. L'icosaèdre est l'un des polyèdres platoniciens. Il possède 12 sommets, 20 faces triangulaires et 30 arêtes, et présente la symétrie du groupe 532, c'est-à-dire 6 axes quinaires passant par les sommets, 10 axes ternaires passant par les centres de gravité des faces, et 15 axes binaires passant par les milieux des arêtes. Cette structure est centrosymétrique. Les cristallites multipentagonaux sont constitués de 20 individus tétraédriques en position de macle par rapport à des plans (111) et limités par des plans (111). Exemples : FigP3 et Fig P4.

Les cristallites pentagonaux ont une grande importance pratique du fait qu'ils ont tendance à initier la croissance de dendrites (6). De telles dendrites sont visibles sur les FigP5 et P6.

#### Cristallites plats minces

Ces cristallites ont un contour généralement dodécagonal et sont constitués de deux cristaux C.F.C. plats accolés suivant un plan (111), mais avec une désorientation équivalente à une rotation relative autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$

commun, désorientation différente de celle de la macle ( $60^\circ$ ). Leur épaisseur est relativement plus faible que celle d'autres germes plats qui peuvent apparaître dans les mêmes conditions. Les figures P7 et P8 montrent des exemples de tels cristallites.

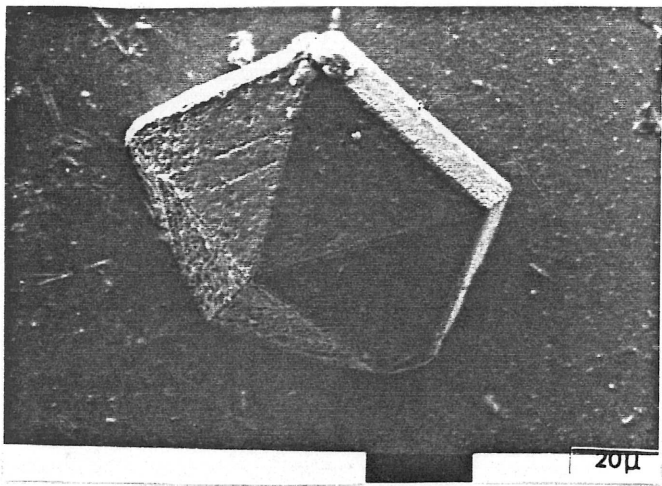
Ces germes sont particulièrement importants, car ils ont une croissance linéaire beaucoup plus rapide que les autres, phénomène encore accentué leurs dimensions devenues plus grandes leur permettent de capter préférentiellement les lignes de courant. De ce fait, ils sont à l'origine d'une croissance dendritique, qui peut-être néfaste, par exemple dans le cas des accumulateurs au plomb, où de telles dendrites peuvent court-circuiter les plaques.

Il est facile d'étudier les dendrites lorsqu'elles atteignent une taille de quelques millimètres. On peut notamment mesurer sans difficultés l'angle de désorientation par un diagramme de Laue. Jusqu'à ces dernières années, les valeurs de l'angle de désorientation étaient expliqués par la théorie des réseaux de coïncidences, introduite par G. FRIEDEL (7): les angles sont tels que certains noeuds du réseau de l'un des monocristaux appartiennent aussi au réseau de l'autre, et un angle a d'autant plus de chances d'apparaître que le réseau de coïncidences correspondant est plus dense.

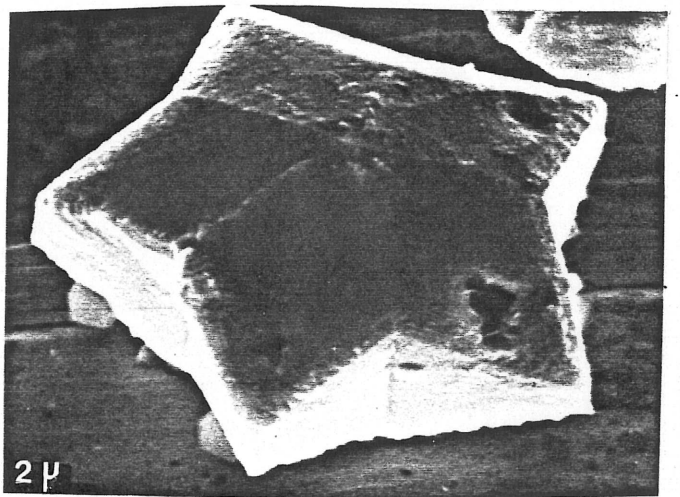
Nous avons effectué des mesures d'angles au moyen de diagrammes de Lave sur des dendrites de Plomb (1). Certains angles mesurés correspondaient effectivement à des valeurs données par la théorie des réseaux de coïncidence, mais une proportion non négligeable d'entre eux ne pouvait être justifiée ainsi.

Nous avons été amenés à rechercher une autre explication, fondée sur la structure du germe aux premiers stades de la nucléation. Pour étayer cette hypothèse, des calculs d'énergie d'interaction ont été effectués avec des modèles très simples (3). Ces calculs ont donné des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

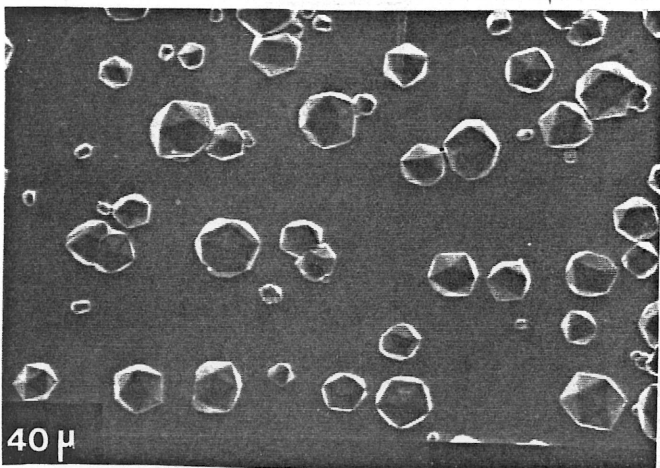
Des structures de ce type ont été également observées par PRICE (8) sur des dendrites de cadmium, et par MINKOFF et MYRON (9) sur des dendrites de graphite.



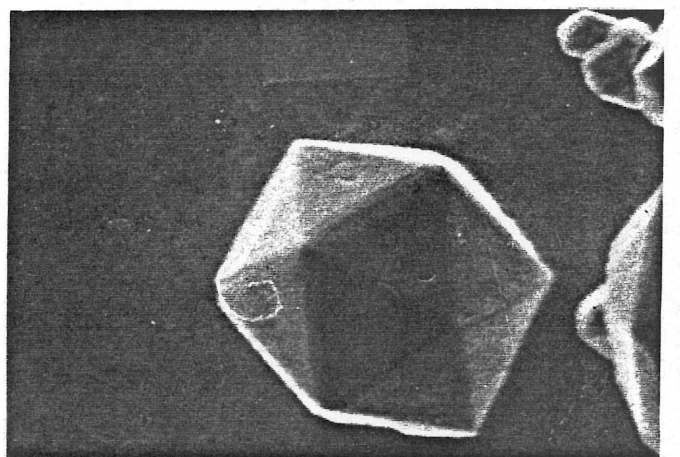
P1



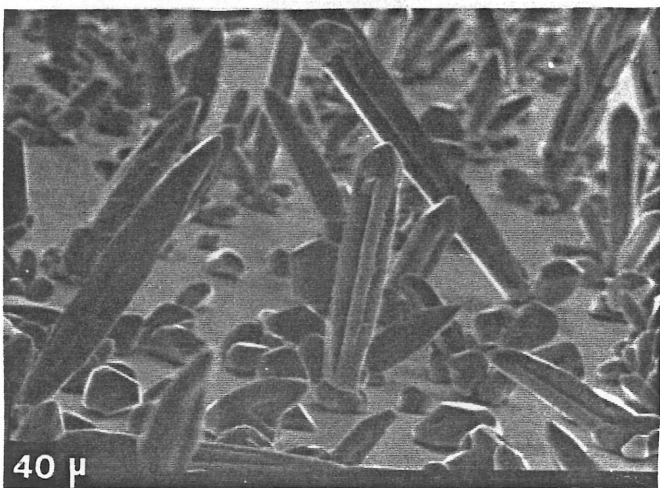
P2



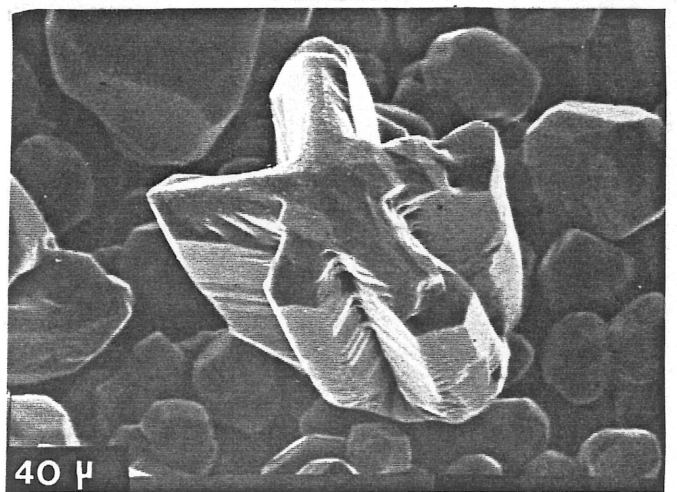
P3



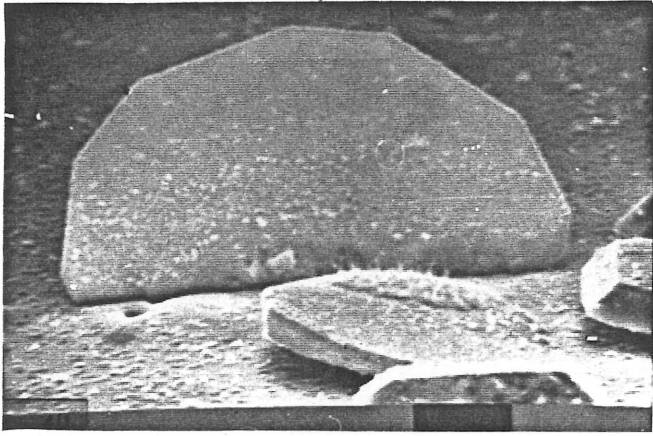
P4



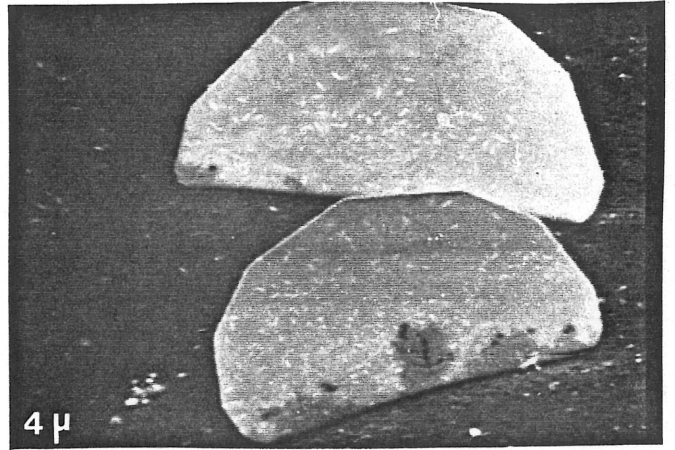
P5



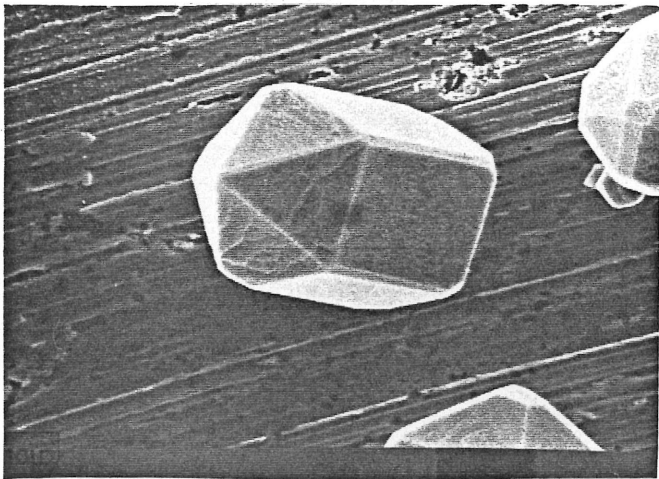
P6



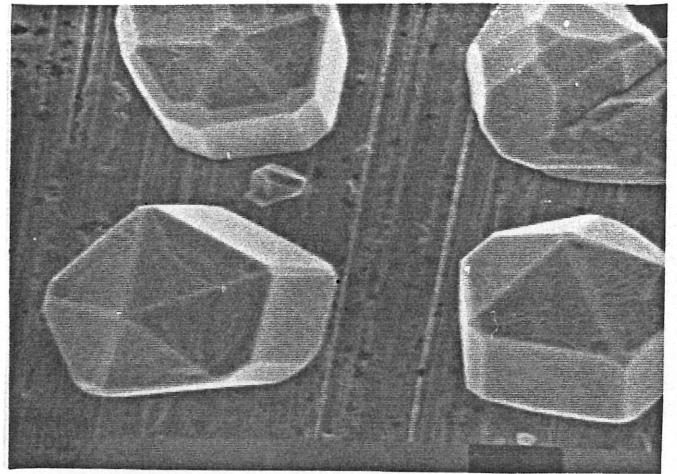
P7



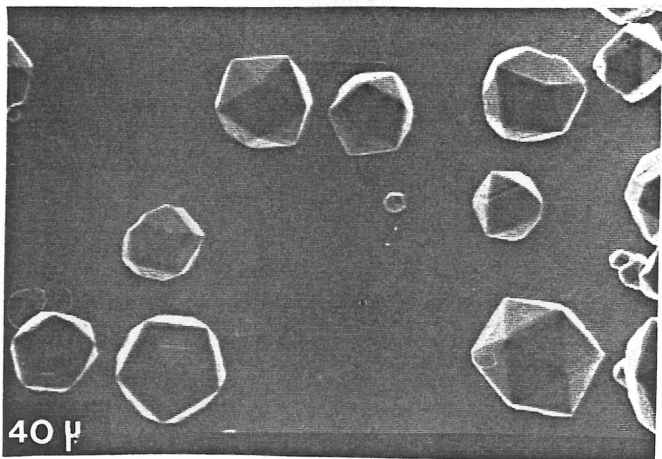
P8



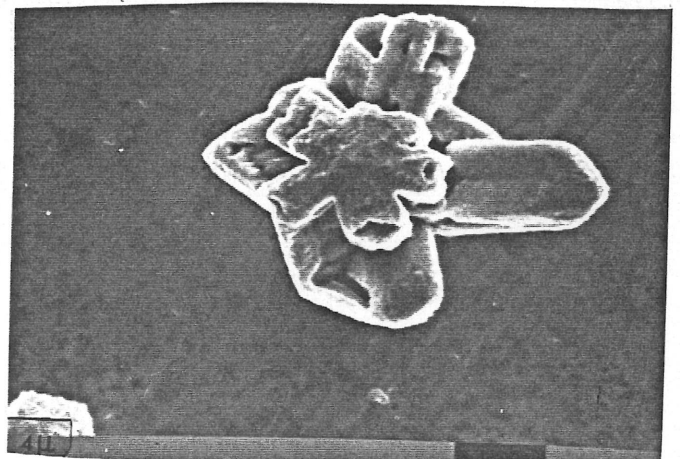
P9



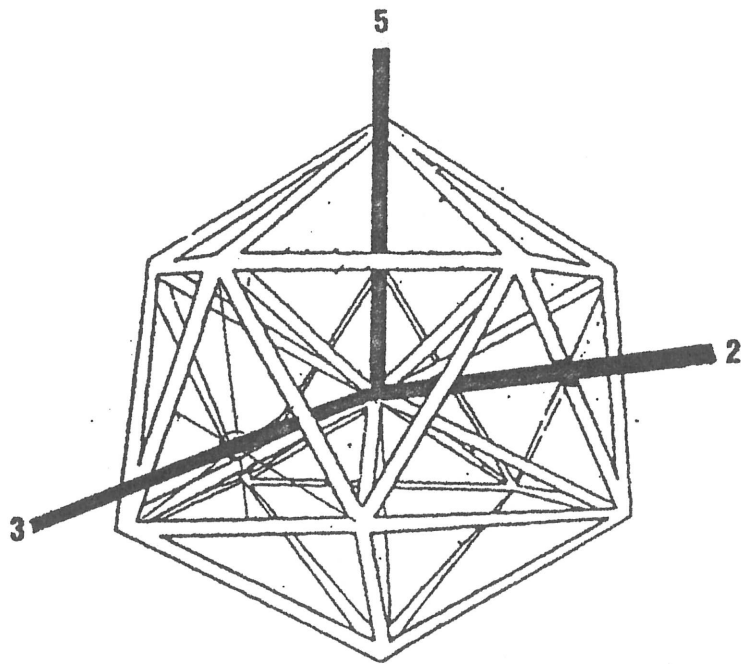
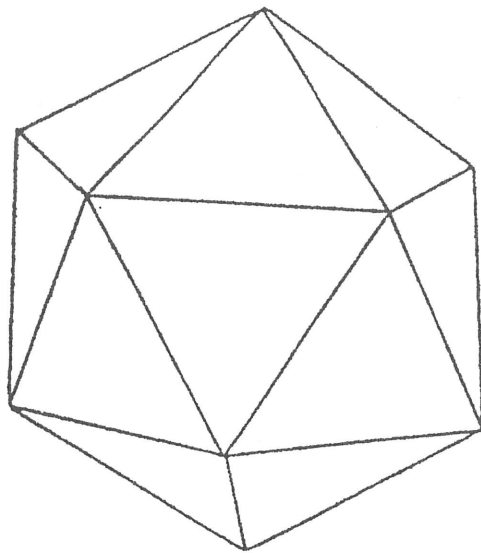
P10



P11



P12



En haut : vue externe d'un icosaèdre

En bas : représentation des arêtes et des axes quinaires d'un icosaèdre

En noir : axe quinaire passant par un sommet  
 axe ternaire passant par le centre d'une face  
 axe binaire passant par le milieu d'une arête

Des dendrites analogues ont été observées par LIAW et FAUST (10), ITOH et coll (11), WRANGLER (12), OGBURN et coll (13). Elles peuvent être, selon les conditions, aciculaires ou plates. Les dendrites plates, étudiées par diffraction X, peuvent présenter un joint de torsion dans leur plan, et leur existence avait été expliquée à taille macroscopique, par la théorie de l'angle rentrant, appliquée par PRICE (8) aux dendrites de cadmium.

## 212 Germes obtenus par médiation en phase vapeur

### Formes pentagonales

En 1959, MELMED et HAYWARD (14) observent des "Whiskers", ou dendrites aciculaires, par croissance en phase vapeur de Nickel, Platine et Fer. Sous certaines conditions, ces Whiskers possèdent un axe de symétrie quinaire.

En 1965, E. GILLET, J.F. ROUX et M. GILLET (15) observent des particules pentagonales, et De BLOIS (16) observe également des Whiskers de Nickel obtenus par réduction du bromure et présentant une section pentagonale.

En 1966, SCHWOEBEL (17) observe aussi une morphologie avec un axe pentagonal.

Des particules multimaclées de faciès icosaédrique par dépôt d'or sur un substrat de NaCl ont été décrites en détail par INO (18) et INO et OGAWA (19).

De nombreux auteurs ont par suite développé l'étude des particules de formes icosaédrique. Citons en particulier ALLPRESS et SANDERS (20), KIMOTO et NISHIDA (21) et E. et M. GILLET (22), ainsi que FARGES et coll (87-88) qui ont produit de petits agrégats d'Argon de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes.

### Formes plates minces

Quoique plus rarement signalés que les germes de symétrie pentagonale, des germes plats ont été observés lors de la croissance en phase vapeur de divers métaux, en particulier du Cobalt, notamment par KIMOTO et coll (23) en 1963 et par TAKAHASHI (24) en 1975.

## 2.2 FILMS OU ECHANTILLONS MASSIFS

### 221 Dépôts électrolytiques

A notre connaissance, le premier spécimen de structure dite "amorphe" fut obtenu en 1950, par dépôt électrolytique d'un alliage Nickel. Phosphore, par BRENNER, COUCH et WILLIAMS (25).

De nombreux dépôts électrolytiques d'alliages amorphes furent obtenus par la suite (26). L'une des études les plus connues est celle de BAGLEY et TURNBULL (27), concernant également un alliage Ni-P.

### 222 Dépôts chimiques

Il semble que des matériaux amorphes aient été obtenus par cette méthode dès le 19<sup>e</sup> siècle. Toutefois, en raison de l'absence à l'époque de technique précise d'étude de la structure, on ne peut en être absolument sûr.

A l'époque actuelle, les premiers dépôts amorphes furent obtenus et étudiés par BRENNER et RIDDELL (28), en 1947, puis par DIXMIER et Coll (29).

De nombreux alliages furent ensuite obtenus par cette technique. Signalons en particulier le très intéressant travail de KUHNAST, MACHIZAUD et FLECHON (4) qui ont observé des symétries quinaires dans des alliages de Nickel-Bore.

### 223 Dépôts en phase vapeur

La technique de dépôts en phase vapeur fut chronologiquement la seconde utilisée pour la production de matériaux dits amorphes, après la technique électrolytique. De plus, elle semble la plus apte à produire des matériaux monoatomiques sous forme non cristalline, du fait que la température du substrat peut être maintenue à très basse température.

En 1951, RICHTER et Coll (30) obtinrent ainsi des dépôts de Ge, Si, As, Se. Quelques années plus tard BUCKEL et HILSCH (31) (32) effectuèrent des dépôts d'étain.



FUJIME étudie la structure de divers métaux et alliages (Pb-Bi notamment) (33) (34). Toutefois, certains auteurs ont reproché à ces travaux un mauvais contrôle de la quantité d'impuretés et un manque de précision dans les mesures de rayons X.

On peut citer également les travaux de CARGILL (35) (36) qui étudie la structure d'alliages Ni-P.

En 1971, DAVIES et GRUNDY (37) fabriquent des films non cristallins par dépôt de vapeur de Ni, Co, et Co-P, sur des substrats maintenus à la température de l'azote liquide. Ces dépôts sont effectués dans un vide de  $10^{-5}$  Torr. et sont étudiés in-situ par diffraction électronique. DAVIES et GRUNDY aboutissent à la conclusion que leurs résultats sont incompatibles avec un modèle microcristallin, non plus qu'avec un modèle de sphères dures.

Tous les travaux cités jusqu'à présent ont été effectués dans des vides relativement médiocres, et on a pu invoquer le rôle stabilisateur des impuretés. En 1972, BENNETT et WRIGHT (38), ont déposé des films de Fe, Co, Ni, Mn, et Cr de 120 à 1500 Å d'épaisseur, sous une pression maintenue à  $10^{-9}$  Torr, sur des substrats maintenus à la température de l'hélium liquide. Ces auteurs aboutissent à la conclusion qu'il existe bien un état amorphe pour les métaux. Parmi les métaux de transition étudiés, seul le Co a pu être obtenu à l'état amorphe et pur. L'état amorphe n'est pas stable pour le Fe et le Ni, mais peut être stabilisé par la présence d'une petite quantité d'impuretés.

ICHIKAWA (40) dépose également des films non-cristallins de Fe et de Ni, sous vide de  $10^{-6}$  Torr, sur des substrats à 4°K. Ces films ont une épaisseur de quelques dizaines d'Å. Il aboutit à la conclusion qu'un modèle de sphères dures rend bien compte de la structure de ses films. LAZAREV et Coll (41) étudient également des films de métaux de transition.

LEUNG et WRIGHT étudient des films de Co (42) puis de Cr, Mn, et Ni (43), toujours en ultra-vide ( $10^{-8}$  Torr pendant le dépôt) et sur des substrats à basse température. Ces films sont étudiés in-situ par diffraction électronique, au cours d'un réchauffement de 4°K à 800°K. Ces auteurs estiment avoir des mesures de diffraction beaucoup plus précises que celles de leurs prédécesseurs. Du point de vue structural, leurs résultats ne sont pas tout à fait en accord avec les modèles de sphères dures.

Par la suite de nombreux auteurs ont publié des résultats concernant des dépôts en phase vapeur, concernant le plus souvent des alliages. Parmi tous ces résultats citons ceux publiés par MANGIN et Coll (48) concernant les alliages Fe-Au, et Fe-Si (49).

#### 224 Matériaux obtenus par trempe rapide

Cette technique est l'une des plus répandues, et permet d'obtenir actuellement facilement de grandes quantités de matériau non-cristallin. Elle concerne surtout les alliages, et fut développée à l'origine par DUWEZ, KLEMENT et Coll (44) (45) qui fabriquèrent des échantillons non-cristallins par trempe rapide de petites gouttelettes, avec une vitesse de refroidissement estimée à  $10^6$  °C/s. Ces expériences concernaient des alliages Métal noble-métalloïde en Métal de transition-métalloïde. Les matériaux obtenus pouvaient atteindre une épaisseur de 1 à  $10\mu$ .

Cette technique fut adaptée à la production en continu de fils et de rubans non cristallins par CHEN et MILLER (46). Le matériau est produit par l'introduction du liquide à refroidir entre 2 rouleaux tournant très rapidement.

Il existe de nombreuses variantes à ces techniques.

Parmi les innombrables résultats publiés sur le sujet, nous retiendrons ceux de WASEDA et CHEN (47) concernant les alliages Fe-B, Ni-B et Co-B.

### 2.3 CONCLUSION

Nous n'avons pas cherché à faire une revue complète de tous les résultats expérimentaux concernant l'existence des structures non cristallines. Toutefois, les exemples cités sont suffisamment nombreux et variés pour montrer que les structures non-cristallines, loin d'être exceptionnelles, sont au contraire très répandues.

Que ce soit dans le cas des petites quantités de matière, agrégats de quelques centaines ou milliers d'atomes, ou des quantités de matière plus importantes, on retrouve très souvent, ou du moins on est conduit à soupçonner l'existence de structures non-cristallines.

On peut douter que ces structures soient analogues pour les agrégats et pour des échantillons plus massifs. Cependant, le stade de l'agrégat étant l'étape obligée avant l'état massif, on peut supposer l'existence d'une certaine parenté, de certaines relations entre les structures.

Etant donné la diversité des corps utilisés, monoatomiques ou alliages et la diversité des techniques de production utilisées, il est vraisemblable qu'il peut y avoir plusieurs types de structures non-cristallines, et que la construction de modèles expliquant les résultats expérimentaux ne doit pas être toujours fondée sur les mêmes principes. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Nous reviendrons également sur certains des résultats expérimentaux cités dans ce chapitre au cours du chapitre 5, pour comparer avec eux les résultats de l'analyse du modèle proposé ici.

C H A P I T R E 3

MODELES PROPOSES POUR LES STRUCTURES NON CRISTALLINES  
DE PETITS AGREGATS ET MATERIAUX AMORPHES

3.1 INTRODUCTION

Le problème à résoudre pour construire un modèle est de trouver une structure non-cristalline qui puisse satisfaire un certain nombre de conditions :

- a) Etre constituée d'un certain nombre de particules (quelques centaines à quelques milliers)
- b) Ces particules seront supposées interagir par l'intermédiaire d'un potentiel simulant assez bien l'interaction effective.
- c) Eventuellement, certaines conditions aux limites seront imposées.
- d) la structure sera en équilibre métastable.
- e) La structure devra simuler aussi bien que possible les résultats des mesures expérimentales.

Si la structure comporte  $N$  particules, et si l'on ne tient pas compte des mouvements collectifs, il y a  $3N-6$  coordonnées internes. Même pour les valeurs de  $N$  faibles, le problème est donc extrêmement compliqué.

Si le potentiel d'interaction est  $V(\vec{r})$ , l'énergie potentielle d'interaction de l'ensemble de la structure est  $U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  et dépend de la position du point représentatif de la configuration dans l'espace des phases. Pour minimiser cette énergie d'interaction, l'emploi du formalisme habituel donne lieu à des développements intéressants, mais ne fournit que peu de résultats. Une excellente revue de ce qu'il est possible de faire dans ce domaine a été faite par HOARE (51) qui a effectué des travaux intéressants au sujet de modèles de structure de très petits agrégats. (jusqu'à quelques dizaines de

particules). Mais les calculs deviennent tout à fait inextricables pour des agrégats de plus grande taille. En effet, la recherche des minimums d'une fonction dans un espace de haute dimensionalité est un problème incomplètement résolu ; les méthodes employées dans les espaces à trois dimensions deviennent alors inutilisables. La méthode la plus couramment employée est la méthode des gradients conjugués. Comme les autres méthodes, elle permet de trouver, pour la fonction énergie potentielle, un minimum local correspondant à une configuration voisine de la configuration de départ.

Le problème est donc de trouver, plus ou moins intuitivement, une configuration de départ correcte, c'est-à-dire voisine d'une configuration correspondant à un minimum de la fonction énergie potentielle d'interaction, minimum devant être le plus faible possible, sans pour autant correspondre à la structure cristalline, qui pour les grands nombre d'atomes est, bien sûr, la structure d'énergie minimale. On aura ainsi des chances d'obtenir une structure non cristalline métastable qui soit satisfaisante.

Ce problème n'a jamais été résolu. De très nombreux auteurs ont tenté de contourner la difficulté de diverses manières. Le nombre de modèles construits est considérable, et il est presque impossible d'en faire une revue complète. Le fait que les tentatives se recouvrent en partie, chaque auteur ayant mis en oeuvre un plus ou moins grand nombre de concepts, certains communs à d'autres auteurs, d'autres plus ou moins originaux, ne facilite pas l'analyse et la comparaison.

Nous allons simplement tenter de décrire les principales caractéristiques des modèles existants, et, dans la mesure du possible, de classer les concepts développés jusqu'ici, en suivant à peu près l'ordre chronologique d'apparition dans la littérature de chaque type principal.

Les premiers modèles furent construits à partir de concepts géométriques. On chercha à construire des structures non cristallines comme on avait construit des structures cristallines. Puis vinrent les modèles construits en laboratoires, qui peuvent simuler les potentiels dits "de sphères dures".

L'apparition des ordinateurs en allégeant grandement le travail de construction et d'analyse des modèles, a permis de multiplier les expériences numériques. L'ordinateur permet aussi d'introduire des potentiels plus sophistiqués et plus réalistes que les potentiels de sphères dures, et de faciliter, par un algorithme de construction approprié, l'apparition de tel ou tel type d'ordre local; il peut aussi, par la relaxation numérique, perfectionner les modèles obtenus par toute autre méthode en les amenant à la configuration métastable la plus proche. Enfin, les ordinateurs de grande puissance permettent d'aborder la simulation par dynamique moléculaire et par les méthodes de Monte-Carlo.

### 3.2 MODELES GEOMETRIQUES

Depuis très longtemps, des chercheurs ont essayé de faire l'inventaire des structures que l'on peut obtenir en empilant des sphères, représentant des atomes. Les premiers travaux datent du développement de la cristallographie. On peut citer par exemple BARLOW (52) qui a cherché les symétries des empilements de sphères. Mais à cette époque, on s'intéressait surtout aux structures pouvant se développer en réseaux.

En ce qui concerne les structures non cristallines, les travaux les plus intéressants sont ceux de WEFELMEIER (53) vers 1937. Celui-ci chercha les arrangements monoatomiques les plus compacts possibles, c'est-à-dire présentant la coordinence maximum, sans se restreindre aux symétries cristallines. Il trouve ainsi le diamètre ( $N=2$ ) le triangle équilatéral ( $N=3$ ), le tétraèdre régulier ( $N=4$ ), la bipyramide triangulaire ( $N=5$ ), l'octaèdre ( $N=6$ ), le décaèdre régulier ( $N=7$ ), l'hémièdre tétragonal ( $N=8$ ), une sphère sur chaque face du tétraèdre et l'icosaèdre ( $N=13$ ).

WEFELMEIER souligna la grande stabilité du décaèdre et de l'icosaèdre. Le premier est constitué de cinq tétraèdres ayant une arête en commun. Si ces tétraèdres sont compacts, chaque sphère étant tangente aux trois autres, ils sont réguliers et laissent un défaut de fermeture de 9 degrés. On peut facilement admettre que dans le cas d'atomes réels ce défaut de fermeture se répartit entre les liaisons et qu'ainsi le décaèdre bénéficie d'une coordinence meilleure que ses isomères, avec une symétrie d'ordre cinq, qui lui interdit de constituer un germe possible de grossissement cristallin.

L'icosaèdre (N=13) peut être considéré comme un ensemble de 20 tétraèdres compacts, ou encore de deux décaèdres coaxiaux tournés de  $2 / 10$  et ayant un atome en commun. Construit avec des sphères en contact, l'icosaèdre comporte lui aussi quelques défauts de fermeture, et on peut admettre également que dans un agrégat d'atomes réels ces défauts se répartissent entre les liaisons.

Cet agrégat présente alors 6 axes de symétrie quinaire passant par ses douze sommets, et 10 axes de symétrie ternaire passant par le centre de ses 20 faces équilatérales et 15 axes binaires passant par le milieu de ses 30 arêtes (groupe 532). WEFELMEIER note que la structure icosaédrique bénéficie d'une coordinence supérieure à celle des structures cubiques à faces centrées ou hexagonales compactes de 13 atomes et que sa stabilité doit donc être meilleure.

Malgré l'intérêt de ses modèles, WEFELMEIER n'est pas parvenu à y intéresser les cristallographes de l'époque, faute d'éléments expérimentaux permettant de les appuyer. Il a publié ses travaux dans le domaine de la physique nucléaire, en proposant une structure des noyaux atomiques constituée par un empilement compact de particules  $\alpha$ .

EN 1952, BOERDIJKE (54) se pose la question de la possibilité de l'existence, dans la matière massive, de régions dans lesquelles la densité atomique serait plus grande que dans le cristal. Dans ce but il construit des agrégats en s'efforçant lui aussi de maximiser la densité. Il est amené à poser le principe selon lequel les structures localement les plus compactes sont celles qui présentent le plus grand nombre de tétraèdres de plus proches voisins. Il remarque que lorsque cela se produit, les sphères forment des anneaux de cinq et non de six comme dans la structure C.F.C. Evidemment les agrégats de BOERDIJKE ne peuvent croître tridimensionnellement en conservant leur compacité. Il ne peut s'agir que d'agrégats de l'ordre de quelques dizaines d'atomes. Toutefois, en empilant des tétraèdres en spirale autour d'un axe, BOERDIJKE obtient un agrégat très dense qui peut s'étendre indéfiniment sur une dimension. Ce type d'empilement est connu depuis sous le nom de "spirale de BOERDIJKE", signalons qu'une structure microscopique multimaclée a été observée récemment, pour la

première fois, dans des dépôts électrolytiques par G. MAURIN et J. AMBLARD, (39) structure qu'on peut interpréter comme initiée par une spirale de BOERDIJKE. Il est donc très probable que ce type de structure, jusqu'ici purement théorique, joue effectivement un rôle dans certains phénomènes de croissance des matériaux.

A la même époque, FRANK (55) remarque la grande stabilité de l'empilement icosaédrique. Il se livre à un calcul d'énergie et estime que la configuration icosaédrique présente, pour un agrégat de 13 atomes, une amélioration de 8,4% par rapport à l'empilement C.F.C. Il en déduit que dans les liquides des agrégats icosaédriques doivent se former naturellement en grand nombre, et explique les phénomènes de surfusion par le fait que pour produire le réarrangement cristallin et passer à l'état solide, il faut d'abord rompre les arrangements icosaédriques, d'où l'existence d'une barrière de potentiel.

Un peu plus tard, FRANK et KASPER (56) développent une tentative d'explication des structures des alliages complexes fondées sur les exigences géométriques des empilements sphériques. Ils pensent que les atomes se groupent préférentiellement en tétraèdres et que les polyèdres de coordination ont ainsi des faces triangulaires.

En 1962 MACKAY (57) considère des agrégats de structure C.F.C., le plus petit est constitué d'une sphère, entourée de ses plus proches voisins dans la structure C.F.C., c'est-à-dire douze sphères situées aux sommets d'un cuboctaèdre. Il obtient ainsi un premier cuboctaèdre de 13 atomes. Il obtient un second cuboctaèdre en ajoutant une couche périphérique de 42 sphères selon le même empilement, soit un cuboctaèdre de 55 sphères. Il peut obtenir des agrégats de même forme de plus en plus gros, la  $n$ ème couche étant constituée de  $(10n^2 + 2)$  sphères. MACKAY et BUCKMINSTER FULLER remarquent que chacun de ces cuboctaèdres peut être déformé pour former un icosaèdre régulier. Dans le cuboctaèdre de 13 sphères, les arêtes peuvent rester égales, tandis que les distances entre le centre et les sommets sont contractées de 5%. Dans la couche suivante, les sphères périphériques ne seront pas tangentes, mais éloignées de 1.05 fois leur diamètre. Au cours de la transformation, une des diagonales de chaque face carrée 100 du cuboctaèdre se contracte jusqu'à atteindre la longueur de l'arête du cuboctaèdre primitif. Dans le même temps, la face se plie



suivant cette diagonale jusqu'à former deux faces équilatérales (111). Les sphères se déplacent sans se gêner. Il est ainsi facile de passer d'une structure cuboctaédrique C.F.C. à une structure icosaédrique ayant le même nombre de couches, et vice-versa. Il est remarquable qu'on puisse passer ainsi d'un empilement cristallographique à un empilement non cristallographique par une transformation continue sans rencontrer aucune barrière de potentiel importante.

MACKAY calcule ensuite la densité atomique de l'icosaèdre, qu'il considère comme formé de 20 tétraèdres identiques possédant un sommet commun et reliés entre eux par des faces adjacentes qui constituent autant de plans de macles. Ces tétraèdres ne sont pas parfaitement réguliers, les arêtes de surfaces étant de 5% plus longues que les arêtes radiales. MACKAY fait le calcul pour un icosaèdre de sphères dures, les distances radiales étant égales au diamètre des sphères. Il trouve une densité de 0,72, pour les icosaèdres de grande taille, il trouve une densité de 0,69 plus faible que la densité de la structure C.F.C. 0.74. Il lui semble donc peu probable qu'un grand nombre d'atomes puisse adopter naturellement la structure icosaédrique multicouches, d'autant que la transition vers la structure C.F.C. semble facile.

Un peu plus tard, BAGLEY (58) décrit une autre structure non cristallographique. Il s'agit du décaèdre multicouches constitué de 5 tétraèdres identiques légèrement déformés, accolés et ayant une arête commune le long de l'axe quinaire. Il calcule une densité de 0,72, un peu plus faible que celle de la structure C.F.C.

A partir de 1966, les progrès de la microscopie électronique à haute résolution permettent à plusieurs chercheurs de mettre en évidence l'existence de petites particules présentant des symétries quinaires, décaèdres ou icosaèdres. Il s'agit en particulier des travaux de INO (18), ALLPRESS et SANDERS (20) et GILLET (22), qui observent des particules de quelques dizaines d'Å de diamètre. Ces travaux relancent l'intérêt pour les modèles à symétrie quinaire et de nombreux chercheurs essaient de construire des modèles autour de l'icosaèdre. Une des idées directrices consiste à empiler le mieux possible des unités structurales appelées "amorphons", d'après le terme utilisé par GRIGOROVICI

(129) sur le travail de qui nous reviendrons dans le chapitre 6, terme repris par HOARE (59). Cette idée est notamment suivie par PAULING (60), qui, comme WEFELMEIER construit une théorie nucléaire, ALLPRESS et SANDERS (61), SADO, DIXMIER et GUINIER (62), KOMODA (63), etc.

La combinaison d'unités de symétrie icosaédrique (icosaèdres, dodécaèdres, etc.) en structures centrosymétriques de grande taille, comme les structures de MACKAY, conduit à la notion de "réseau radial", structures pouvant comporter des centaines de sphères.

BRIANT et BURTON (64) ont donné de nombreuses justifications théoriques et expérimentales pour la construction d'un modèle à partir d'unités icosaédriques. Malheureusement, leur travail n'aboutit pas à la construction d'un modèle précis.

HAMADA et FUJITA (65) proposent également un modèle constitué d'embryons icosaédriques, c'est-à-dire de petits agrégats d'une cinquantaine d'atomes de structure icosaédrique noyés dans une matrice aléatoire. Ils obtiennent ainsi un modèle qui simule évidemment à peu près les principales caractéristiques de la diffraction d'une structure amorphe. Il s'agit là d'une application de la remarque de FRANK (55).

KLEMAN et SADO (66) ont développé une méthode géométrique de construction de modèle de structure non cristalline. Ils remarquent que les structures de symétrie quinaire apparaissent dans la matière non cristalline, et que si on ne peut paver un plan avec des pentagones, par contre on peut en paver la sphère. D'où l'idée que si on ne peut paver l'espace à 3 dimensions avec des icosaèdres, on peut paver un espace de dimension supérieure avec des configurations de symétries quinaires. Ils construisent donc des polyèdres réguliers d'un grand nombre de sommets dans un espace courbe de dimension 4, et les projettent dans un espace à 3 dimensions pour obtenir un modèle de structure non cristalline.

### 3.3 MODELES CONSTRUITS EXPERIMENTALEMENT

Les premiers travaux importants concernant la construction matérielle de structures non cristallines comportant un grand nombre d'atomes est due à BERNAL (67) à partir de 1959.

BERNAL pense que la structure d'un liquide simple, constitué de molécules sphériques ayant un potentiel d'interaction indépendant de l'angle, est déterminée par le volume libre. Comme la densité du liquide n'est généralement inférieure que de quelques pour cent à celle du cristal, les atomes doivent avoir des nombres de coordination de 8 à 12.

Les atomes et les molécules sphériques des gaz rares et des métaux simples ont longtemps été assimilés à des sphères dures lorsqu'on a cherché à représenter leurs structures, ce qui a conduit aux empilements denses et cristallins C.F.C. et hexagonal compact. BERNAL cherche à partir des mêmes principes à construire un modèle de liquide, pour lesquels l'expérience montre qu'il n'y a pas de structure cristalline. Son but est de construire un empilement de sphères dures en minimisant le volume résiduel entre les sphères, mais sans permettre l'établissement d'un ordre cristallin, tout en conservant une certaine homogénéité.

Cette idée fut mise en oeuvre indépendamment par BERNAL (68), FINNEY (69) et SCOTT (70). Les modèles de BERNAL furent construits en introduisant des milliers de billes d'acier dans un récipient flexible, en contact avec une surface irrégulière pour prévenir l'éventualité d'une cristallisation. L'ensemble est comprimé par des liens élastiques, et ensuite agité de façon à faciliter les réarrangements en vue de maximiser la densité. La structure est rigidifiée en faisant couler dans les interstices un genre de colle, et après fixation, les enveloppes extérieures sont enlevées. Les coordonnées des billes sont alors mesurées.

Les résultats obtenus dans les deux laboratoires sont en excellent accord. Ils trouvent tous les deux une densité maximum de  $0.6366 \pm 0.1\%$ . Les fonctions de distribution radiale et de distribution de paire sont en bon accord avec l'expérience. Notons qu'il s'agit de modèles statiques, c'est-à-dire représentant un assemblage d'atomes au zéro absolu, et qu'il faut être prudent lorsqu'on les compare avec des résultats expérimentaux obtenus à température non nulle.

La fonction de distribution de paire est la projection sur une dimension d'une information à 3 dimensions. Elle est donc très incomplète. L'absence de

périodicité ne permet pas d'employer les méthodes utilisées avec succès pour les cristaux. Pour ces raisons, BERNAL (71) a cherché à développer une géométrie statistique fondée sur l'analyse de la forme des cavités, le volume résiduel étant une des notions directrices de BERNAL. Celui-ci a ainsi constaté que l'ensemble des cavités de son modèle pouvait être réparti en 5 formes polyédriques seulement : le tétraèdre et le demi-octaèdre, qui apparaissent aussi dans les empilements cristallins, et le prisme triangonal, l'antiprisme archimédien et le dodécadeltaèdre, qui n'existent pas dans les empilements cristallins. Cette géométrie statistique comporte aussi l'étude de la forme des polyèdres de Vororoi, ou région de Dirichlet, équivalent pour les corps non ordonnés de ce qu'est la zone de Brillouin pour les corps cristallins. Un travail considérable a été effectué dans cette voie par BERNAL et FINNEY (72) et poursuivi par FINNEY (73) et plusieurs autres auteurs, parmi lesquels on peut citer par exemple WHITTAKER (74) et FROST (75) qui ont analysé divers modèles dans cette optique.

Tous ces auteurs ont profité des ordinateurs modernes, qui ont fait défaut à BERNAL au début des années 60 pour développer complètement ses idées. C'est ainsi, notamment, que le modèle original de BERNAL a pu être relaxé sous un potentiel de LENNARD-JONES par BARKER, HOARE et FINNEY (76) en 1975. Il a été possible d'étudier plus finement des modèles plus réalistes, et d'avoir par exemple des renseignements sur les corrélations locales et la connection des interstices (77).

Notons que BERNAL cherchait un modèle de liquide simple et non de matière amorphe, et qu'il n'a jamais prétendu que ses configurations sont des configurations d'énergie minimale.

### 3.4 ALGORITHMES SEQUENTIELS

La méthode de construction d'un modèle de matériau la plus simple est d'ajouter les objets représentatifs des atomes ou des molécules un à un, à la place qui semble être la plus convenable.

Cette méthode devient fastidieuse lorsqu'on atteint un certain nombre d'atomes, à cause du temps nécessaire pour répertorier et classer toutes les possibilités qui se présentent à l'intégration d'un élément de plus.

Cependant, les capacités de calcul des ordinateurs ont rendu à nouveau opérationnelle cette méthode d'empilement, qui est sans doute la plus ancienne.

Les atomes sont ajoutés un à un, dans un site à la surface de la structure existante, ce qui paraît simuler de façon réaliste la croissance du matériau, du moins dans certains cas. Il y a donc deux choix arbitraires à effectuer : le choix de la structure de départ, et celui du critère de détermination du site d'addition parmi l'ensemble de sites possibles. D'où différents modèles construits par cette méthode.

Le second critère est le plus déterminant. Il vise le plus souvent à satisfaire des conditions géométriques d'ordre local de façon à simuler au mieux les données expérimentales de diffraction, et à maximiser la densité du modèle.

Les premiers travaux sont ceux de HOARE et PAL (78). Pour contourner la difficulté, signalée dans l'introduction de ce chapitre, de trouver les configurations stables ou métastables directement par le calcul, ils procèdent en quelque sorte expérimentalement. Pour chaque isomère, on passe à un isomère de taille supérieure en ajoutant un atome dans un des sites possibles. L'ensemble est ensuite relaxé sous un potentiel de LENNARD-JONES. On peut ainsi espérer trouver toutes les configurations métastables et calculer leur énergie pour les comparer. En procédant ainsi, jusqu'à 13 atomes, HOARE et PAL retrouvent la série d'agrégats décrits par WEFELMEIER, et notamment l'icosaèdre qui est nettement la configuration la plus stable pour 13 atomes.

En partant des structures tétraédriques pour  $N=4$  et octaédriques pour  $N=6$ , qu'on peut facilement admettre comme étant les plus stables à cette taille, il y a déjà 988 configurations métastables possibles pour 13 atomes. Il est donc difficile, au-delà, de continuer à examiner toutes les possibilités. Au-delà de 13 atomes, HOARE et al poursuivent donc le grossissement de leur modèle en ajoutant les atomes dans le puits du potentiel le plus profond qu'on puisse trouver à la surface de l'agrégat précédemment obtenu. Ils obtiennent ainsi une centaine d'agrégats possédant jusqu'à 64 atomes, tous possédant une énergie de liaison supérieure à leurs isomères C.F.C. Ils vérifient

également les remarques de BOERDIJKE, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de tétraèdres de premiers voisins accolés par une face (d'où le qualificatif de 'polytétraédrique' que HOARE leur attribue) et que les plus stables d'entre eux présentent de nombreux pentagones de premiers voisins. Ils retrouvent également un modèle de MACKAY comportant 55 atomes.

L'étude des caractéristiques de ces modèles a ensuite été poursuivie et développée par BARKER, HOARE et MACINNES (79)

Le premier modèle de grande taille construit séquentiellement l'a été par BENNETT (80) et comporte plusieurs milliers de sphères dures. La structure initiale comporte 3 sphères tangentes, dont les centres sont aux sommets d'un triangle équilatéral. BENNETT a essayé 2 critères d'addition. Le premier est un critère global, consistant à ajouter la nouvelle sphère sur le site le plus proche du centre de la structure initiale, ce qui revient à peu près à choisir le site de plus basse énergie dans le cas d'un potentiel à longue distance. Le second est un critère local, qui consiste à ajouter la nouvelle sphère sur le site le plus proche du plan formé par les centres de ses 3 plus proches voisines, ce qui revient à la placer dans la poche tétraédrique la plus profonde, c'est-à-dire à se rapprocher du cas d'un potentiel à courte distance.

Le critère global a été utilisé indépendamment par ADAMS et MATHESON (81) et NORMAN et Coll (82). Une variante est due à ICHIKAWA (83) qui restreint le nombre de sites possibles en définissant un critère de 'perfection tétraédrique minimale'.

BENNETT aboutit à une simulation satisfaisante de la fonction de distribution de paire déduite de la diffraction des films d'amorphes simples ou d'alliages, et à une densité de 0,60 à 0,62 selon le critère utilisé, de même qu'ADAMS et MATHESON.

ICHIKAWA (83) construisit aussi de tels modèles à partir d'une structure initiale tétraédrique, et en faisant varier un paramètre qui fixe le degré de tétraédralité, c'est-à-dire la perfection géométrique qu'on exige pour accepter un nouvel atome dans un site tétraédrique. SADOE (84) a également

construit un modèle de sphères dures, en favorisant l'apparition d'arrangements icosaédriques. Chaque nouvelle sphère est ajoutée dans un site où elle est en contact avec trois autres. Cet algorithme de recherche des arrangements tétraédriques favorise aussi l'apparition d'arrangements icosaédriques. Le modèle obtenu donne une bonne simulation de la diffraction, mais sa densité est faible. Cet algorithme permet aussi de construire des modèles de sphères dures ayant deux tailles différentes.

D'une façon générale, tous les modèles séquentiels ont une densité qui tend à diminuer lorsqu'on s'éloigne du centre.

### 3.5 MODELES ALEATOIRES ET REARRANGEMENTS COLLECTIFS

La première tentative en ce sens fut effectuée par BERNAL, peu avant 1960. (Voir réf.71) La méthode était la suivante : un certain nombre de points sont choisis au hasard dans un volume donné, et une sphère est centrée en chaque point. Quand 2 sphères s'interpénètrent, elles sont éloignées l'une de l'autre suivant la ligne des centres, jusqu'à ce qu'elles soient tangentes. Le diamètre de toutes les sphères est alors augmenté, et le cycle recommence. BERNAL, faute d'un ordinateur suffisamment performant, ne put mener à bien cette tentative, qui fut réussie par MASON (85) qui construisit ainsi des modèles de 500 sphères, dont la densité varie entre 0.57 et 0.67. Il obtient ainsi certains modèles dont la densité dépasse celle des modèles de sphères dures construits expérimentalement; toutefois, leur fonction de distribution de paire n'est pas satisfaisante. De plus, il semble que MASON n'ait pas réussi à construire des modèles performants d'une taille supérieure.

Un modèle a été construit selon des principes voisins par MAEDA et TAKEUCHI (86). Des sphères sont placées dans un volume cubique, de façon à obtenir une densité maximum sans recouvrement. Le modèle est ensuite relaxé, sous un potentiel d'interaction simulant le comportement d'atomes de fer, en maintenant une pression macroscopique nulle.

### 3.6 MODELES CONSTRUITS PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Le but de cette méthode est de construire des modèles plus réalistes que ceux précédemment évoqués en simulant le comportement d'une petite quantité de matériau liquide qui se solidifie au cours du refroidissement.

Dans ce domaine, les travaux ayant abouti à l'obtention de modèles de structures les plus intéressantes sont ceux de l'équipe d'Orsay de FARGES, de FERAUDY, RAOULT et TORCHET (87) (88). Le but était de rendre compte de la structure d'agrégats d'argon formés lors de la détente d'un jet gazeux.

La méthode consiste à partir d'une configuration initiale, chaque atome ayant une vitesse initiale, et interagissant avec les autres sous un potentiel donné. On peut donc calculer la force qui s'exerce sur chaque atome, c'est-à-dire son accélération. Il est alors possible de calculer la position qu'aura chacun des atomes au bout d'un temps  $I$  appelé pas, si  $I$  est suffisamment petit. On peut alors calculer à nouveau l'ensemble des accélérations et des vitesses, et ainsi de suite.

La connaissance des vitesses permet de déterminer la température. Si celle-ci est suffisamment élevée, l'agrégat est liquide, c'est-à-dire que chaque atome ne conserve pas constamment les mêmes plus proches voisins. Le modèle peut-être refroidi en multipliant toutes les vitesses par un coefficient inférieur à 1, à des intervalles assez éloignés pour qu'entre deux refroidissements un nouvel équilibre dynamique puisse s'établir. A un moment donné, le modèle devient solide et évolue vers une configuration métastable.

FARGES et Coll ont ainsi obtenu des modèles comprenant quelques dizaines à quelques centaines d'atomes. Ces modèles rendent bien compte des résultats expérimentaux de diffraction électronique, surtout pour les agrégats de taille inférieure à 50 atomes. Les plus petits possèdent une structure 'polyicosaédrique' c'est-à-dire qu'ils sont formés d'icosaèdres de 13 atomes imbriqués les uns dans les autres. Au dessus de 55 atomes ils évoluent vers la structure de l'icosaèdre multicouche. Ces résultats sont proches de ceux décrits par MACKAY (57) et HOARE (59).



C H A P I T R E 4

ELABORATION ET CONSTRUCTION DU MODELE

4.1 INTRODUCTION

La plupart des modèles, classés au chapitre 3 dans les catégories 'géométriques', 'expérimentaux', ou 'séquentiels' visent à l'obtention de configurations locales particulières, généralement tétraédriques. De ce fait, il est évident que les premiers pics de diffraction seront convenablement simulés. L'obtention d'une fonction de distribution de paire approximativement concordante avec l'expérience est artificielle, et n'a donc pas beaucoup de valeur probatoire.

En ce qui concerne les modèles comportant des configurations icosaédriques, type de configuration à laquelle nous nous intéresseront plus particulièrement par la suite, il faut remarquer que plusieurs auteurs, cités au chapitre 3 (MACKAY, SADO, BRIANT et BURTON) ont élaboré des modèles fondés sur l'icosaèdre ou des extensions de l'icosaèdre. Ces tentatives ont donné des résultats intéressants, mais ce sont des modèles limités, à la jonction desquels l'arrangement n'est pas satisfaisant, et quelquefois même non décrit.

Comme nous l'avons vu précédemment, le problème de la minimisation de l'énergie pour une configuration atomique n'a été résolu que pour un petit nombre d'atomes. Dans les modèles évoqués ci-dessus, la minimisation de l'énergie d'interaction n'est pas prise en compte. Lorsqu'on fait relaxer de tels modèles, on peut tomber sur un minimum local d'énergie, plus ou moins éloigné de la structure initiale, d'autant plus que le nombre d'atomes est élevé et qu'on a respecté quelques conditions locales, sans qu'on puisse dire si ce minimum local a des propriétés particulières.

En ce qui concerne les modèles aléatoires ou de dynamique moléculaire, on a une approche plus générale. Toutefois, le poids des calculs est important, et augmente très vite lorsque le nombre d'atomes s'élève, et il y a là une limitation. De plus, on peut très bien tomber de façon aléatoire dans un puits local de l'énergie potentielle d'interaction et y rester.

Malgré le grand nombre de modèles construits à ce jour, il est donc intéressant de chercher à construire un modèle nouveau par une méthode différente, comportant un grand nombre d'atomes et ayant une structure métastable, tout en se guidant sur les résultats expérimentaux pour choisir entre les structures métastables possibles.

#### 4.2 PRINCIPE DE LA METHODE DE CONSTRUCTION

Pour un matériau solide, les méthodes d'investigation expérimentales peuvent fournir des renseignements sur la structure locale de certaines zones du matériau. C'est évidemment le cas pour les matériaux cristallins, puisque leur structure peut être entièrement déduite des mesures expérimentales. C'est aussi le cas de certains matériaux non cristallins, pour lesquels les observations expérimentales conduisent à penser que leur structure est localement icosaédrique.

Il faut alors se demander quelle relation existe entre la structure totale et la structure locale, et comment on peut se servir de la structure locale pour connaître la structure globale.

A ce propos, on peut évoquer une analogie : Etant donné un hologramme, un fragment de cet hologramme permet de reconstituer l'ensemble de l'image, bien que de façon imparfaite, car il contient des 'renseignements' concernant l'ensemble de l'image.

Etant donné un fragment d'un matériau, on peut espérer pouvoir en tirer suffisamment de renseignements, notamment un certain nombre de fréquences spatiales (ici à 3 dimensions) pour pouvoir en déduire une structure globale dans laquelle il sera intégré.

C'est le cas, sans problème, des matériaux cristallins, si on connaît les positions de quelques atomes voisins, constituant une petite zone tridimensionnelle, on peut en déduire l'ensemble de la structure, puisque la périodicité est parfaite, et peut être déduite de la structure locale (nous pensons ici à des réseaux monoatomiques à maille simple; sinon le fragment doit être plus gros).

Pour des configurations locales de quelques atomes, dont la structure ne présente pas une symétrie cristalline, nous allons essayer d'en extraire des renseignements limités mais suffisants pour pouvoir construire, par une méthode simple consistant à utiliser certaines fréquences spatiales de la configuration en question, une structure globale contenant la structure de départ, et en quelque sorte la propageant dans l'espace.

Les questions qui se posent maintenant sont :

- Peut-on effectivement déduire une structure globale d'une structure de départ limitée ?
- Peut-on construire cette structure de telle façon qu'elle soit métastable ?
- Cette structure est-elle intéressante ? Quelles sont ses caractéristiques ? Peut-elle constituer un modèle acceptable de matériau non-cristallin ?

#### 4.3 MINIMISATION DE L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION

Un calcul de minimisation d'énergie a été effectué par J.C. LEVY à propos du réarrangement des couches superficielles de films magnétiques (89) et appliqué également aux édifices métastables (90), permettant de définir des conditions à remplir par une structure pour qu'elle soit métastable, l'interaction étant représentée par un potentiel de paire donné.

Nous reprenons ici ce calcul dans le cas d'une distribution de densité continue. Le calcul dans le cas d'une distribution de densité discontinue est donné en annexe.

Soit  $V(r)$  le potentiel d'interaction de deux masses unitaires situées à une distance  $r$ , et soit  $n(I)$  la densité au voisinage du point  $I$ , fonction continue. L'énergie potentielle d'interaction s'écrit alors :

$$\epsilon = \frac{1}{2} \int_{\text{vol}} \int_{\text{vol}} v(|\vec{M}-\vec{N}|) n(\vec{M}) \times n(\vec{N}) d\vec{M}.d\vec{N} \quad , \text{ les points M et N varient}$$

indépendamment sur tout le volume occupé par la structure considérée.

Soient  $x_i, y_i, z_i$  les coordonnées d'un point  $i$  dans l'espace direct  
 et  $X_I, Y_I, Z_I$  les coordonnées d'un point  $I$  dans l'espace réciproque

$$\epsilon = \frac{1}{2} \iiint \iiint v(M-N) \times n(x_M, y_M, z_M) \times n(x_N, y_N, z_N) dx_N dy_N dz_N dx_M dy_M dz_M$$

Soient  $n(\vec{K}), n(\vec{Q})$  et  $V(\vec{P})$  les transformées de Fourier respectives de  $n(\vec{M}), n(\vec{N})$  et  $V(M-N)$

Elles satisfont aux relations :

$$\begin{aligned} (2\pi)^3 n(\vec{M}) &= \int_{\text{vol}} n(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{M}) d\vec{K} \\ &= \iiint n(X_K, Y_K, Z_K) \exp [i(X_K x_M + Y_K y_M + Z_K z_M)] dx_K dy_K dz_K \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2\pi)^3 n(\vec{N}) &= \int_{\text{vol}} n(\vec{Q}) \exp[(i\vec{Q} \cdot \vec{N})] d\vec{Q} \\ &= \iiint n(X_Q, Y_Q, Z_Q) \exp [i(X_Q x_N + Y_Q y_N + Z_Q z_N)] dx_Q dy_Q dz_Q \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2\pi)^3 v(\vec{M}-\vec{N}) &= \int_{\text{vol}} V(\vec{P}) \exp [i \vec{P} \cdot (\vec{M}-\vec{N})] d\vec{P} \\ &= \iiint V(X_P, Y_P, Z_P) \exp i[X_P(x_M-x_N)+Y_P(y_M-y_N)+Z_P(z_M-z_N)] dx_P dy_P dz_P \end{aligned}$$

Reportons ces expressions dans l'expression  $\epsilon$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \iiint \iiint \iiint V(X_P, Y_P, Z_P) \exp i[X_P(x_M-x_N)+Y_P(y_M-y_N)+Z_P(z_M-z_N)] \\ &\quad dx_P dy_P dz_P) \times \left( \iiint n(X_K, Y_K, Z_K) \exp [i(X_K x_M + Y_K y_M + Z_K z_M)] dx_K dy_K dz_K \right) \\ &\quad \times \left( \iiint n(X_Q, Y_Q, Z_Q) \exp i(X_Q x_N + Y_Q y_N + Z_Q z_N)] dx_Q dy_Q dz_Q \right) dx_M dy_M dz_M \\ &\quad \underline{dx_N dy_N dz_N} \end{aligned}$$

Si on suppose que toutes ces fonctions sont intégrables, on peut changer l'ordre des intégrations.

$$\begin{aligned} \epsilon = C & \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint V(X_P, Y_P, Z_P) \times n(X_K, Y_K, Z_K) \times n(X_a, Y_a, Z_a) \\ & \times \exp i [X_P(x_M - x_N) + Y_P(y_M - y_N) + Z_P(z_M - z_N) + Y_K x_M + Y_K y_M + Z_K z_M \\ & + X_a x_N + Y_a y_N + Z_a z_N] dx_M dy_M dz_M dx_N dy_N dz_N dX_P dY_P dZ_P dX_K dY_K dZ_K dX_Q dY_Q dZ_Q \end{aligned}$$

En regroupant les termes en  $x_M, y_M, z_M$  pour intégrer d'abord sur ces variables on écrit sous la forme

$$\begin{aligned} \epsilon = C & \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint V(X_P, Y_P, Z_P) \times n(X_Q, Y_Q, Z_Q) \exp i [x_M(X_P + X_K) \\ & + y_M(Y_P + Y_K) + z_M(Z_P + Z_K) + x_N(X_Q - X_P) + y_N(Y_Q - Y_P) + z_N(Z_Q - Z_P)] dx_M dy_M dz_M \\ & dx_N dy_N dz_N dX_P dY_P dZ_P dX_K dY_K dZ_K dX_Q dY_Q dZ_Q \end{aligned}$$

En utilisant la relation suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A \exp i x_M (X_P + X_K) dx_M = A \delta(X_P + X_K) \quad (\text{cf (91)})$$

ainsi que les expressions homologues pour  $y_M, z_M, x_N, y_N, z_N$

l'expression de  $\epsilon$  devient :

$$\begin{aligned} \epsilon = C & \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint V(X_P, Y_P, Z_P) \times n(X_K, Y_K, Z_K) + n(X_Q, Y_Q, Z_Q) \delta(X_P + X_K) \\ & \times \delta(Y_P + Y_K) \times \delta(Z_P + Z_K) \times \delta(X_Q - X_P) \times \delta(Y_Q - Y_P) \times \delta(Z_Q - Z_P) dX_P dY_P dZ_P \\ & dX_K dY_K dZ_K dX_Q dY_Q dZ_Q \end{aligned}$$

étant donné la relation

$$\int f(x) \delta(x-x_0) dx = f(x_0) \quad (\text{cf}(91))$$

$$\iiint n(X_K, Y_K, Z_K) \delta(X_P + X_K) \delta(Y_P + Y_K) \delta(Z_P + Z_K) dX_K dY_K dZ_K = n(-X_P, -Y_P, -Z_P)$$

Et l'expression de  $\epsilon$  devient, après intégration sur  $X_K, Y_K, Z_K, X_Q, Y_Q, Z_Q$  :

$$\epsilon = C \iiint V(X_P, Y_P, Z_P) \cdot N(X_P, Y_P, Z_P) \times n(-X_P, -Y_P, -Z_P) dX_P dY_P dZ_P$$

ou

$$\epsilon = \iiint V(\vec{P}) \cdot n(\vec{P}) \cdot n^*(\vec{P}) d\vec{P}$$

Le calcul variationnel est maintenant direct, pour la partie réelle et la partie imaginaire de  $n(P)$ , et conduit au résultat simple :

$$n(\vec{P}) V(\vec{P}) = 0$$

Cette équation est classique en théorie des distributions (91) et peut être appelée 'équation de propagation de la structure'.

Si les  $P_j$  sont les noeuds de  $V(\vec{P})$ , cette équation a pour solutions :

$$n(P) = \sum_j C_j \delta(\vec{P} - \vec{P}_j)$$

ou

$$n(M) = \sum_j C_j \exp(i\vec{P}_j \cdot \vec{M})$$

J.C. LEVY (90) a également publié une démonstration appliquée à une distribution discontinue et conduisant au même résultat (cf. Annexe).

On peut donc dire que la structure sera métastable si les maximums de la transformée de Fourier coïncident avec les noeuds de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction.

Cela signifie que les structures métastables ont des transformées de Fourier qui sont des distributions de Dirac, correspondant aux noeuds de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction.

#### 4.4 PROCESSUS DE CALCUL

D'après les paragraphes précédents, ce calcul va consister à :

1. Choisir un potentiel d'interaction de paire.
2. Choisir une structure de départ.
3. Chercher les noeuds de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction choisi.
4. Parmi le nombre infini des maximums de la transformée de Fourier de la structure de départ, en choisir un nombre aussi petit que possible, en respectant autant que possible les conditions établies au § 4.3 pour avoir une structure métastable.
5. Utiliser les points choisis pour construire, par transformation de Fourier une structure globale dans l'espace réel.

Ce processus est schématisé à 1 dimension Fig.3.

#### 4.5 CONSTRUCTION DE STRUCTURES UNIDIMENSIONNELLES

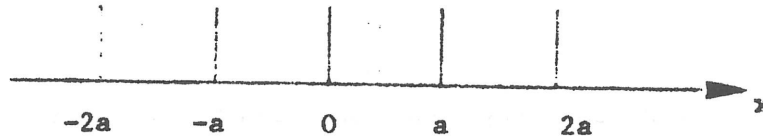
Nous allons commencer par appliquer le processus à des structures de départ unidimensionnelles, de façon à montrer le fonctionnement du processus dans le cas le plus simple possible.

Dans la suite de ce paragraphe, nous utiliserons les notations suivantes :

- $n(x)$  Fonction densité de la structure de départ
- $n(k)$  Transformée de Fourier de la structure de départ
- $n'(k)$  Structure composée d'un ensemble de points choisis parmi les maximums de  $n(k)$
- $n'(x)$  Transformée de Fourier de  $n'(k)$ , dont les maximums, après sélection sur critères géométriques, doivent constituer la structure cherchée, extension de la structure de départ et incluant celle-ci.

451 Structures compatibles avec un réseau cristallin

Considérons une structure de départ qui soit un morceau de réseau 1D:



Le pas du réseau étant a, les positions des points de la structure de départ sont  $x = 0, a, 2a, \dots, \pm \alpha a$   $\alpha$  étant un nombre entier quelconque.

La fonction densité de cette structure est donc

$$n(x) = \delta(x) + \delta(x \pm a) + \delta(x \pm 2a) + \dots + \delta(x \pm \alpha a)$$

La Transformée de Fourier de  $\delta(x-a)$  est  $e^{-2i\pi ka}$

$$\text{donc TF } [\delta(x-a) + \delta(x+a)] = e^{-2i\pi ka} + e^{+2i\pi ka} = 2 \cos (2\pi ka)$$

La transformée de Fourier de la distribution  $n(x)$  est donc

$$n(k) = 1 + 2\cos (2\pi ka) + 2\cos (4\pi ka) + \dots + 2\cos (2\alpha\pi ka)$$

Le 2ème terme de  $n(k)$  présente un maximum lorsqu'est réalisée la relation  $2\pi ka = 1 \times 2\pi$  avec 1 entier

$$\text{soit } k = 1 \times \frac{1}{a}$$

De même le 3ème terme présente un maximum si  $k = m \times \frac{1}{2a}$ ,  $m$  entier

Le  $i$ ème terme présente un maximum si  $k = n \times \frac{1}{\alpha a}$ ,  $n$  entier

On constate immédiatement que, quel que soit le nombre de mailles de la structure de départ  $n(x)$ , les plus grands maximums correspondent à  $k = \frac{1}{a}$  avec  $1$  entier, positif, négatif ou nul; ces plus grands maximums étant séparés par des maximums secondaires, de nombre et de tailles diverses, selon le nombre de mailles de la structure initiale.



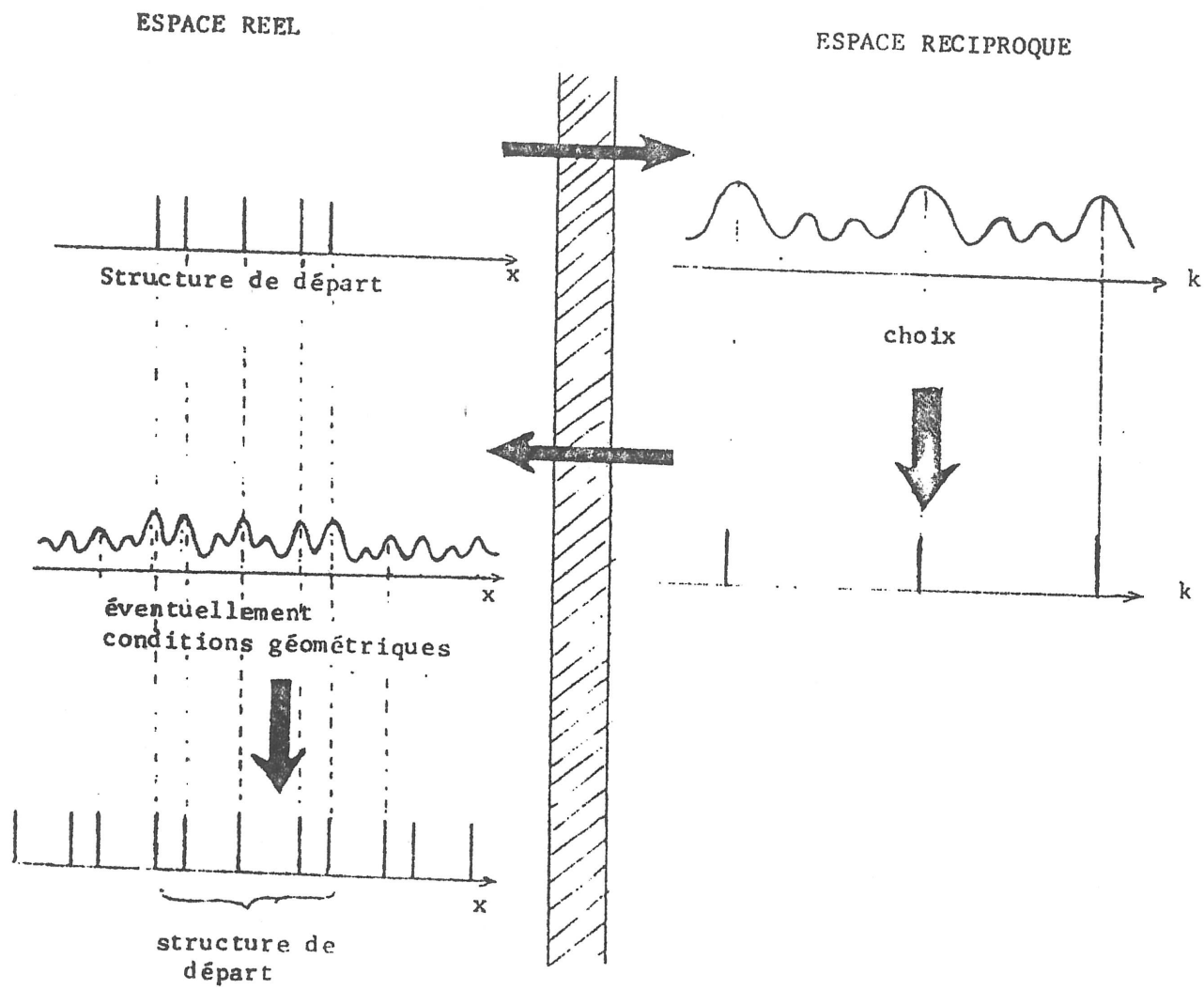


FIGURE 3 - PROCESSUS DE CALCUL

représenté à une dimension

Les positions de ces plus grands maximums constituent donc un réseau 1D de pas  $\frac{1}{a}$  (Voir Fig 1D a, b et c).

Si on sélectionne les plus grands maximums situés dans une certaine zone autour de l'origine, on est conduit à prendre, en appliquant le processus défini précédemment, à définir dans l'espace réciproque une structure  $n'(k)$

$$n'(k) = \delta(k) + \delta(k \pm \frac{1}{a}) + \delta(k \pm \frac{2}{a}) + \dots + \delta(k \pm \frac{\beta}{a})$$

dont la Transformée de Fourier donne, dans l'espace réel,

$$n'(x) = 1 + 2 \cos(2\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(4\pi \frac{x}{a}) + \dots + 2 \cos(2\pi \frac{\beta x}{a})$$

le 2ème terme présentant des maximums pour  $2\pi \frac{x}{a} = 2\pi n$ , n entier

3ème terme présentant des maximums pour  $x = m \cdot \frac{a}{2}$ , m entier

lème terme présentant des maximums pour  $x = l \cdot \frac{a}{\beta}$ , l entier

La fonction  $n'(x)$  présentera donc des maximums plus grands pour  $x = na$ , avec n entier négatif, positif ou nul, séparés par des maximums locaux de plus faible amplitude, en nombre et de tailles diverses selon le nombre de termes retenus pour  $n'(k)$  (Voir Fig 1D d, e et f).

Le réseau 1D ainsi obtenu comprend bien la structure de départ, dont il constitue l'extension dans tout l'espace 1D.

Supposons maintenant que, pour une raison quelconque, on n'ait pas pris dans  $n'(k)$  les plus grands maximums au voisinage de l'origine, mais seulement certains d'entre eux répartis au hasard; par exemple, ceux correspondant aux termes

$$\text{en } \delta(k \pm \frac{\alpha}{a}), \delta(k \pm \frac{\beta}{a}), \delta(k \pm \frac{\gamma}{a}), \text{ etc.}$$

Les plus grands maximums seront atteints pour les valeurs de  $x = n \frac{a}{p}$ , n prenant toutes les valeurs entières, négatives, positives ou nulles, et p étant le plus grand commun diviseur des nombres  $\alpha, \beta, \gamma$ .

Si  $p > 1$ , la structure  $n'(x)$  obtenue en prenant les points correspondant aux plus grands maximums de la T.F. de  $n'(k)$  comprend bien la structure de départ  $n(x)$ , mais avec des points supplémentaires.

La structure de départ va alors nous servir de 'condition' pour sélectionner les points que nous retiendrons dans  $n'(x)$ , nous admettrons tout d'abord les points coïncidant avec ceux de  $n(x)$ , puis les autres, calculés selon un ordre correspondant à des distances croissantes autour de l'origine, s'ils respectent une condition géométrique permettant d'éliminer les points parasites situés à l'intérieur de la structure de départ. Par exemple,  $D > ra$ , avec  $r < 1$ ,  $D$  étant la distance entre le point calculé et l'un quelconque des points déjà admis dans la structure. On obtiendra ainsi une structure  $n'(x)$  comportant la structure de départ et son extension, en l'occurrence le réseau 1D de pas  $\underline{a}$ , c'est-à-dire ce qu'on cherche.

Dans le cas où la structure de départ ne comporte qu'une seule maille, ou bien un nombre impair de mailles, de sorte que son centre de symétrie n'est pas sur un de ses points, en prenant l'origine au centre de symétrie, on aura des termes de la forme  $\delta(x \pm \frac{a}{2})$ ,  $\delta(x \pm (n+1) \frac{a}{2})$ .

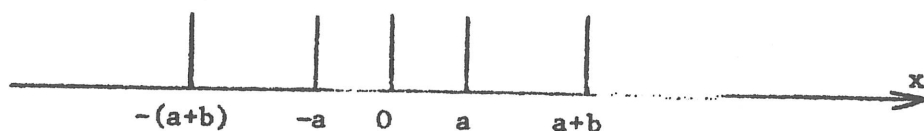
En suivant le même processus que précédemment, on aboutira à un réseau de pas  $\frac{a}{2}$ , dont on extraiera la solution cherchée, en appliquant la condition géométrique  $D > ra$  avec  $\frac{1}{2} < r < 1$ .

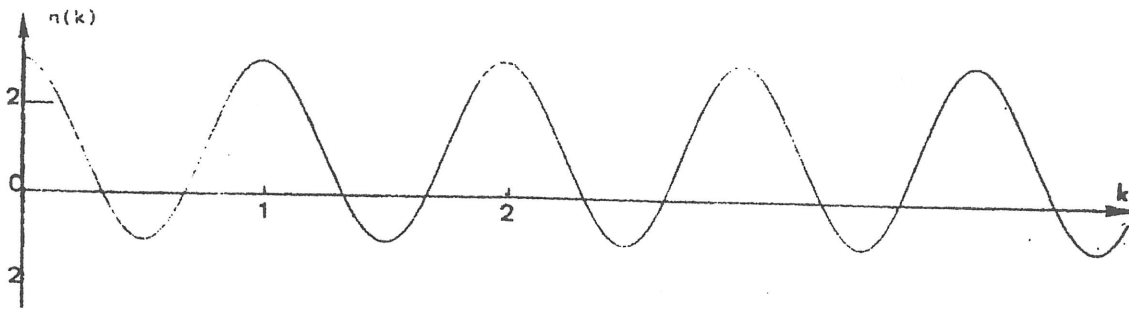
Enfin, si  $n'(k)$  n'était pas symétrique par rapport à l'origine, le résultat serait atteint en utilisant la partie réelle de sa Transformée de Fourier.

#### 452 Structure de départ incompatible avec un réseau

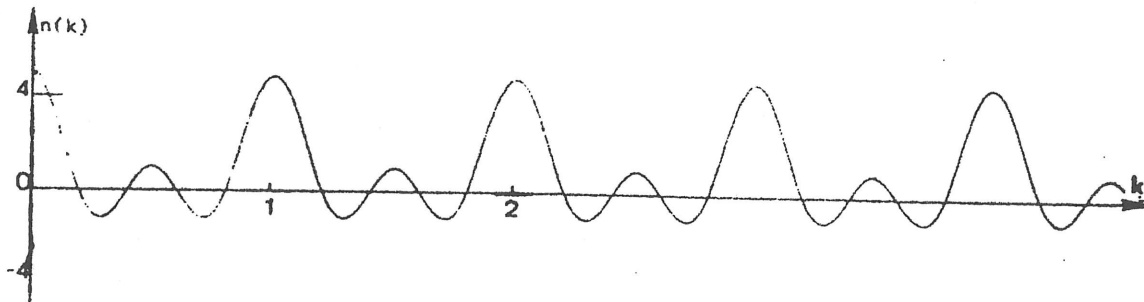
Considérons une structure la plus simple possible, symétrique par rapport à l'origine, mais comportant des intervalles incommensurables.

Par exemple :

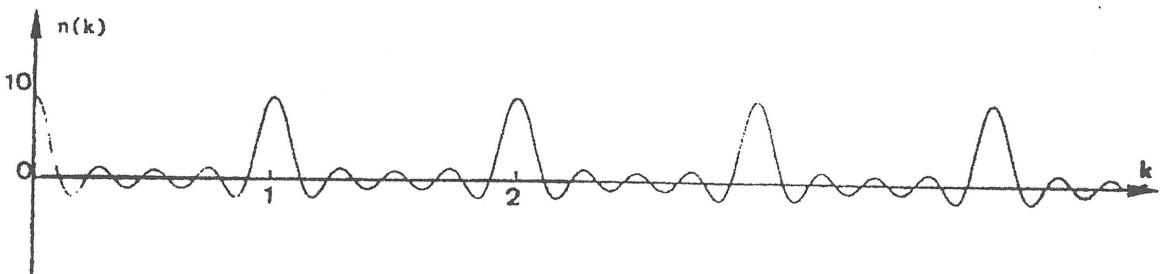




a)  $n(k) = 1 + 2 \cos(2\pi ka)$

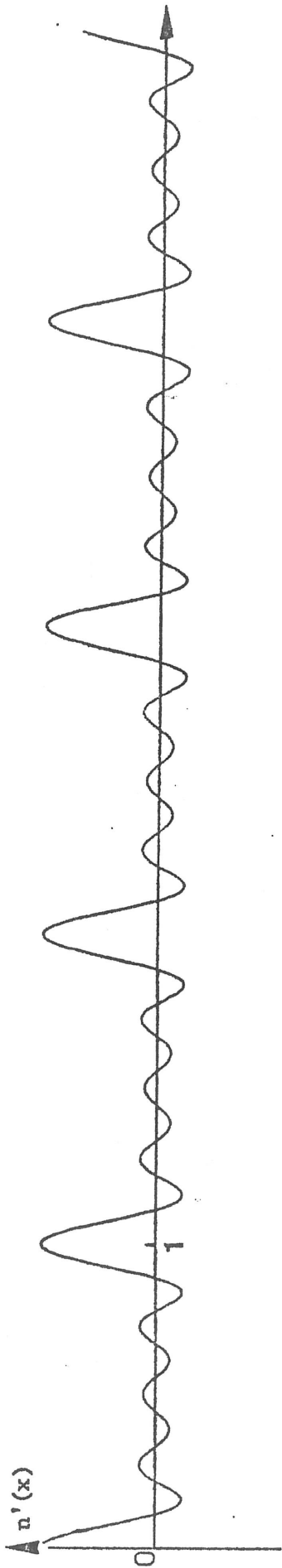


b)  $n(k) = 1 + 2 \cos(2\pi ka) + 2 \cos(4\pi ka)$

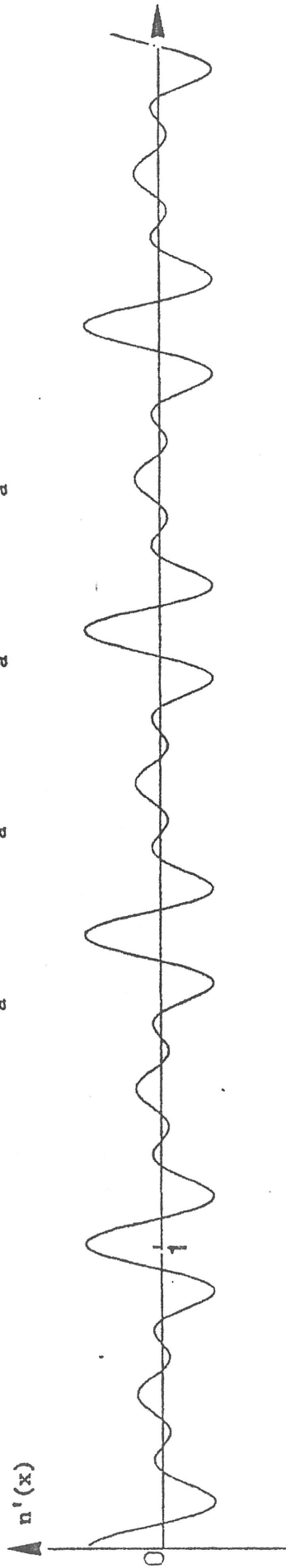


c)  $n(k) = 1 + 2 \cos(2\pi ka) + 2 \cos(4\pi ka) + 2 \cos(6\pi ka) + 2 \cos(8\pi ka)$

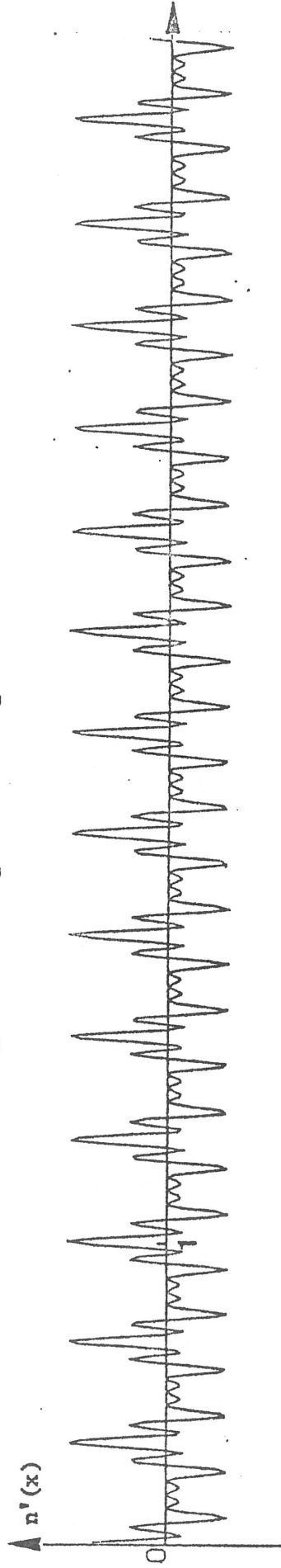
FIG 1 D (a = 1)



$$d) n'(x) = 1 + 2 \cos(2\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(4\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(6\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(8\pi \frac{x}{a})$$



$$e) n'(x) = 2 \cos(4\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(6\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(8\pi \frac{x}{a})$$



$$f) n'(x) = 2 \cos(6\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(12\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(30\pi \frac{x}{a}) + 2 \cos(36\pi \frac{x}{a})$$

FIG 1 D - a = 1

avec, par exemple :

$$a = 1$$

$$b = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$$

La Transformée de Fourier de la structure est représentée sur la Fig. 1D-g

Si on applique le processus en prenant les 5 maximums les plus proches de l'origine, tout en étant supérieurs à 4, on obtient dans l'espace des K la structure  $\alpha'(K)$  constituée par les 5 points suivants . (Voir Fig 1D g).

1) X = 0		
2) X = - 12.070	F = 4.725	F fonction d'interférence
3) X = - 7.093	F = 4.301	
4) X = + 7.093	F = 4.301	
5) X = + 12.070	F = 4.725	

En effectuant la transformation de Fourier de  $n'(k)$ , on obtient dans l'espace réel, avec la condition géométrique d'éliminer le plus faible de 2 maximums séparés par une distance  $D < 0.85$ , la structure suivante (Cf. listings et Fig 1 D h).

1) X = 0		} structure de départ
2) X = 1.003	F = 4.140	
3) X = 2.617	F = 4.888	
4) X = 3.618	F = 4.628	
5) X = 5.23	F = 4.56	
6) X = 6.23	F = 4.92	
7) X = 7.84	F = 4.04	
8) X = 8.84	F = 4.99	
9) X = 9.85	F = 4.22	
10) X = 11.46	F = 4.85	
11) X = 12.47	F = 4.68	
12) X = 14.08	F = 4.49	
13) X = 15.08	F = 4.94	
14) X = 16.69	F = 3.94	

#### 4.6 CONSTRUCTION DE STRUCTURES TRIDIMENSIONNELLES

##### 461 Choix d'un potentiel d'interaction

Un certain nombre d'atomes présentent un potentiel d'interaction sensiblement sphérique, ou isotrope. C'est le cas notamment des gaz rares. Ces atomes peuvent dans certaines conditions se regrouper et former des agrégats de tailles variées. C'est ce qu'ont montré J. FARGES et ses collaborateurs (87) (88) qui ont étudié les agrégats formés dans un jet moléculaire d'Argon.

Les atomes des métaux de transition présentent également un potentiel approximativement sphérique. Ces métaux sont très répandus et ont une grande importance industrielle. Beaucoup des expériences que nous avons signalées dans le chapitre 2 concernent des métaux de transition : Au, Ag, Pb, etc.

Pour ces raisons, et aussi pour une plus grande facilité de calcul, nous choisissons de déterminer la structure à partir d'un potentiel sphérique.

Il existe un certain nombre de potentiels de paire classiquement utilisés, et qui ont l'avantage d'être analytiques, ce qui est indispensable lorsque les possibilités de calcul sont limitées : Ce sont les potentiels de Mie ou Lennard-Jones, Morse, Born-Mayer, et le potentiel Gaussien.

Nous choisirons le potentiel de Lennard-Jones, d'expression  $V(r) = 2 \cdot r^{-6} - r^{-12}$ . Ce potentiel est représenté Fig 1. La dérivée s'annule pour  $r = 1$  et le potentiel prend alors la valeur 1. Dans la suite de ce travail, nous auront l'unité de longueur égale à la distance pour laquelle le potentiel prend sa valeur minimale, c'est-à-dire à la distance optimale de 2 atomes isolés, et l'unité d'énergie égale à l'énergie potentielle d'interaction de l'un de ces deux atomes isolés en position optimale. Ceci facilitera la comparaison de deux structures différentes et permet d'évaluer facilement certaines caractéristiques d'une structure.

Il est vraisemblable que nous aurions sensiblement les mêmes résultats avec un autre potentiel de paire, pourvu qu'il ne soit pas trop 'pointu' au voisinage du minimum.

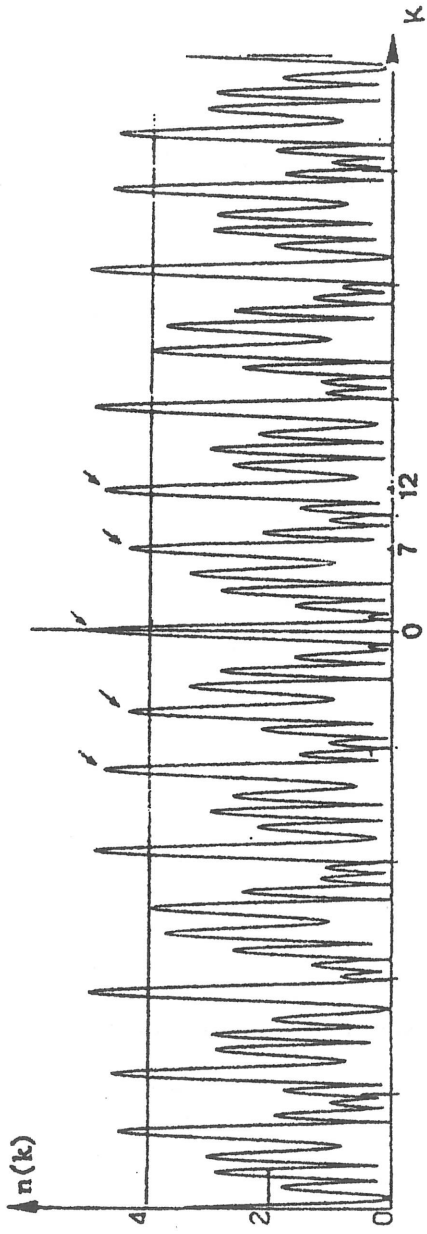


FIG 1D-g

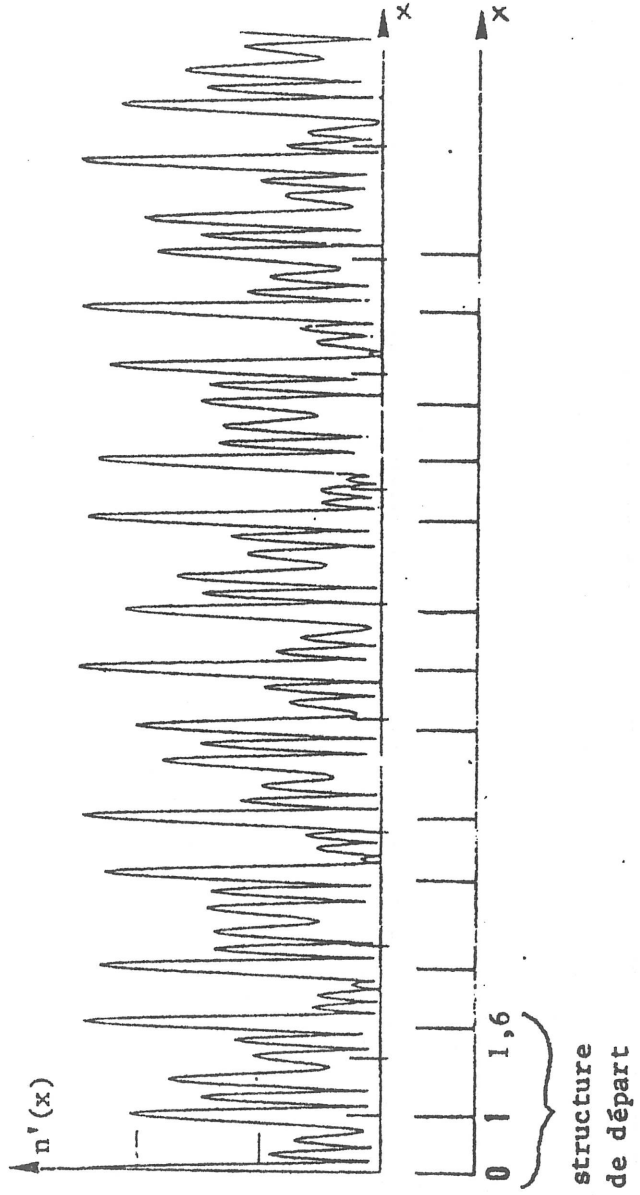


FIG 1D-h



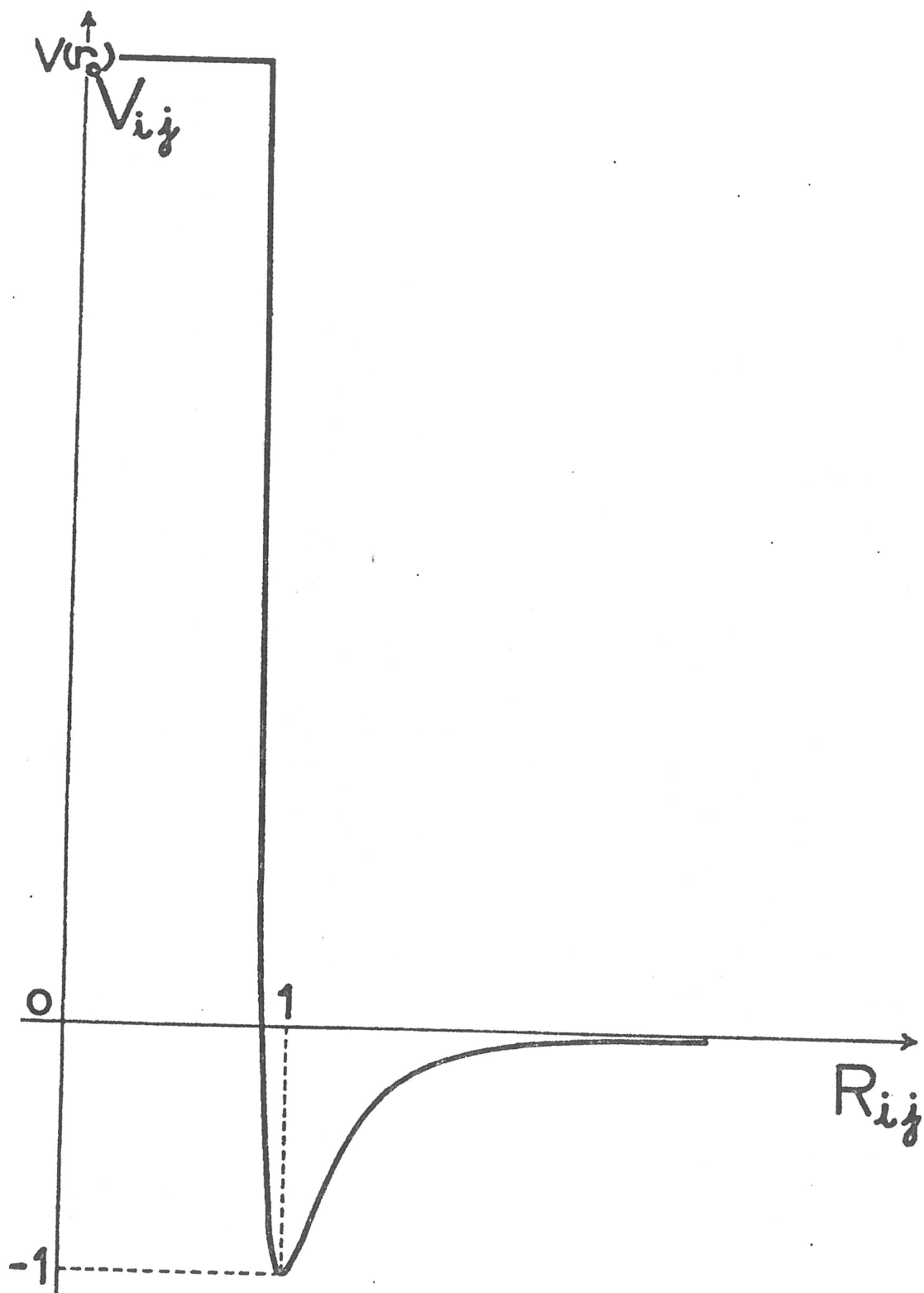


FIG 1

#### 462 Choix d'une structure de départ

Les agrégats compacts de sphères dures identiques les plus petits qu'on puisse envisager sont constitués d'une sphère centrale entourée de sphères périphériques à son contact direct ou très proche, en nombre maximum. Un calcul élémentaire montre qu'une sphère tangente à la sphère centrale est vue du centre de celle-ci sous un angle solide  $\Omega = (2 - \sqrt{3})\pi$ . Le nombre maximum de sphères que l'on pourrait espérer placer au contact de la sphère centrale est donc le plus grand nombre entier inférieur à  $4\pi / \Omega$  soit  $4/(2 - \sqrt{3})=14.93$ .

En fait, l'organisation spatiale des sphères périphériques autour de la sphère centrale ne permet pas d'occuper tout cet espace, et si on essaie de construire un agrégat compact, on s'aperçoit qu'il n'est pas possible de placer plus de 12 sphères en contact direct avec une sphère centrale.

Les agrégats de sphères dures identiques les plus petits et les plus compacts que l'on puisse réaliser sont donc des agrégats de 13 sphères, constitués d'une sphère centrale entourée de 12 sphères périphériques qui lui sont tangentes et entre lesquelles existe un certain jeu.

L'existence de ce 'jeu' entraîne qu'il y a plusieurs possibilités dans l'organisation des sphères périphériques. Nous allons brièvement examiner et comparer les caractéristiques de quatre types d'agrégats de 13 sphères :

- L'icosaèdre, ci-avant mentionné; il est représenté Fig 2 a. Son organisation peut être vue de la façon suivante, autour d'un axe 5 : une sphère centrale, avec de part et d'autres deux couronnes de 5 sphères décalées l'une par rapport à l'autre d'une rotation de  $2\pi/10$  autour de l'axe 5 considéré. Enfin une sphère dans le creux de chaque couronne, centrée sur le même axe 5. Cet agrégat présente les symétries de l'icosaèdre (groupe 532). Il est centrosymétrique. Nous le désignons par 5S. C'est cette structure que WEFELMEIER (53) avait signalée comme étant l'empilement de sphères dures le plus compact qu'on puisse réaliser.

- Une structure comportant un seul axe 5. Elle peut se déduire de 5S, avec la modification que les deux couronnes occupent la même position angulaire par rapport à l'axe 5. Elle est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe 5 et passant par le centre. Nous la désignerons par 5B. (Fig 2 b).

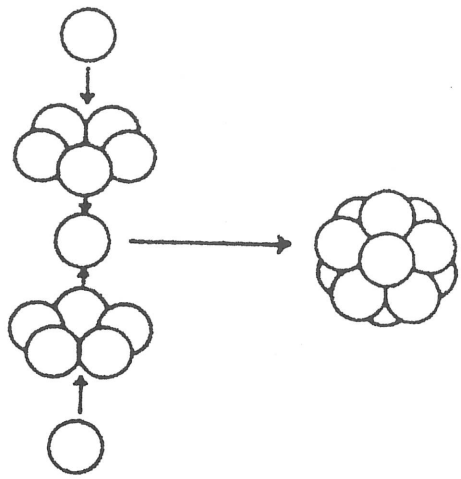
- Une structure de type hexagonal simple. Elle est constituée d'une couche centrale de 7 sphères, une couronne hexagonale de 6 sphères tangentes entourant une sphère centrale, et de deux couches de 3 sphères tangentes aux sphères de la couche centrale et situées de part et d'autre de celle-ci. Selon un empilement de type AB . Nous la désignerons par HEX S (Fig 2 c).

- Une structure de type cubique à faces centrées, semblable à la précédente, mais avec un empilement de type ABC. Nous la désignerons par C.F.C. (Fig 2 d).

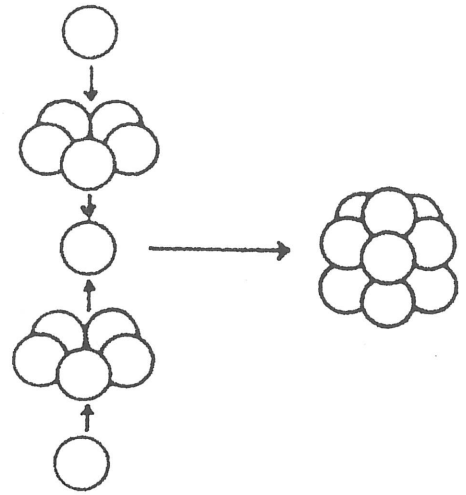
Nous allons considérer maintenant des agrégats ayant les mêmes symétries que ceux que nous venons de décrire, mais constitués de sphères molles, c'est-à-dire de sphères ou de centres en interaction de paire sous un potentiel moins simpliste et plus réaliste que le potentiel de sphère dure, le potentiel de Lennard-Jones (voir paragraphe précédent). Nous allons relaxer ces agrégats, c'est-à-dire placer les sphères dans des positions relatives optimales, de façon que, compte tenu de ce potentiel d'interaction, l'énergie potentielle d'interaction soit minimale. Nous allons ensuite comparer les caractéristiques de ces 4 types d'agrégat.

Pour cela, on introduit les coordonnées dans un programme de relaxation; pour une configuration donnée, l'ordinateur détermine la force exercée sur chaque centre par l'ensemble des autres; puis chaque centre est déplacé dans la direction de la force calculée et proportionnellement à l'intensité de cette force, avec un facteur de proportionnalité choisi convenablement pour assurer la convergence de la relaxation. Puis on recommence un nouveau cycle, jusqu'à ce que toutes les forces exercées sur les centres soient inférieures à une valeur donnée, très petite. Le calcul est court, étant donné le très petit nombre de points en interaction. Le résultat final est le même, que l'on déplace tous les points simultanément ou chacun leur tour en calculant les forces après chaque déplacement.

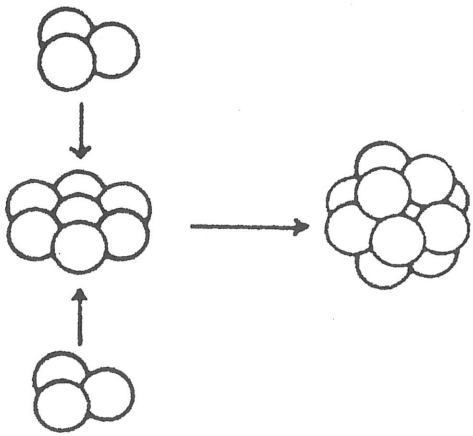
A la fin du processus, on peut calculer pour chaque agrégat l'énergie d'interaction totale, et les distances au centre des sphères périphériques, chaque agrégat ayant conservé sa symétrie (du fait du processus de relaxation



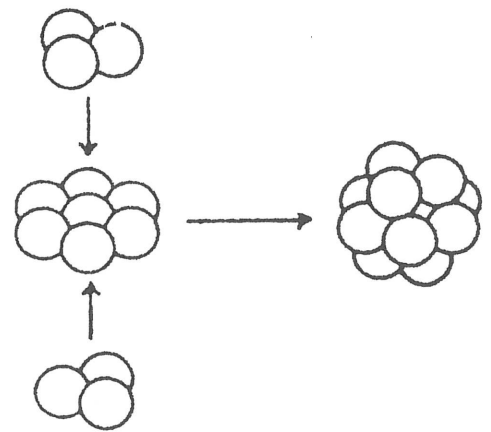
2-a



2-b



2-c



2-d

FIG 2

statique que nous avons employé. Un calcul de dynamique moléculaire aurait conduit chaque agrégat à devenir icosaédrique, comme l'ont remarqué HOARE (78) et FARGES (87)).

Les résultats sont reportés dans le tableau comparatif 1. On constate, sur ce tableau, que toutes les structures se sont légèrement contractées, mais surtout les structures à symétrie quinaire, et plus particulièrement la structure 5 S. C'est d'ailleurs celle qui a nettement la plus basse énergie, c'est-à-dire que les caractéristiques de cette structure lui ont permis d'améliorer son énergie potentielle d'interaction au cours de la relaxation, grâce à une contraction sensible.

Pour approfondir la compréhension de ce phénomène, nous allons comparer les symétries de ces 4 structures relaxées. Nous utiliserons un traitement habituel pour l'étude des champs cristallins. Prenons l'origine 0 au centre de la sphère centrale, et 3 axes rectangulaires Oxyz, l'axe Oz étant dirigé selon un axe de symétrie de l'agrégat. L'analyse du champ cristallin se réduit à celle du tenseur  $\sigma$  :

$$\sigma_{(p,q,r)}^{(n)} = \sum_i x_i^p y_i^q z_i^r$$

où  $x_i, y_i, z_i$  sont les coordonnées du ième atome périphérique, et  $n = p+q+r$  l'ordre du tenseur  $\sigma$ . Comparons les résultats pour différentes valeurs de n.

-  $n = 1$ . Les seuls coefficients non nuls à  $10^{-5}$  près sont  $\sigma_{010}^{(1)}$  HEX S et  $\sigma_{001}^{(1)}$  5 B.  $\sigma_{010}^{(1)}$  HEX S =  $9 \cdot 10^{-5}$ . Ceci confirme que HEX S relaxée n'est pas centrosymétrique. La structure HEX S initiale ne l'est pas non plus.

$\sigma_{001}^{(1)}$  5 B =  $2 \cdot 10^{-5}$ . La structure 5 B est presque centrosymétrique.

-  $n = 2$ . Les résultats sont montrés dans la table 2. Le caractère uniaxial de 5 B apparaît; c'est un ellipsoïde allongé le long de l'axe z, cependant que les autres structures sont à peu près sphériques. On remarque la plus grande contraction de 5 S.

-  $n = 3$  . Pour CFC, la plus grande valeur de  $|\sigma^{(3)}|, 10^{-3}$ , est obtenue pour  $\sigma_{120}$ ,  $\sigma_{102}$  et  $\sigma_{012}$ . Pour HEX S, la plus grande valeur de  $|\sigma^{(3)}|$ , 0.26 apparaît pour  $\sigma_{030}$  et  $\sigma_{210}$  . Pour 5 B, la plus grande valeur est  $10^{-5} = \sigma_{003}^{(3)}$  . Pour 5 S, la plus grande valeur est  $2.10^{-5} = \sigma_{030}^{(3)}$ . Ceci montre le caractère nettement hexagonal de HEX S et celui moindre de C.F.C. 5 B et 5 S sont simplement un peu uniaxiaux autour de Oz et Oy respectivement.

$n = 4$  . Les composantes non nulles de  $\sigma^{(4)}$  sont reportées dans la table 3 , où une forte similitude apparaît entre CFC et HEX S. Il est clair que 5 S est très isotrope, cependant que HEX S et CFC sont légèrement uniaxiaux et 5 B davantage.

$n = 5$  . Pour CFC, la plus grande valeur est  $10^{-3} = |\sigma^{(5)}|$  , obtenue pour  $\sigma_{050}^{(5)}$ ,  $\sigma_{104}^{(5)}$  et  $\sigma_{140}^{(5)}$  . Ceci signifie que CFC a une faible tendance pentagonale. Pour HEX S, la plus grande valeur de  $|\sigma^{(5)}|$  est obtenue pour  $\sigma_{032}$  et  $\sigma_{212}$  . Cela montre une forte symétrie trigonale autour de l'axe Oz, et cet effet cache peut-être une symétrie pentagonale. Pour 5 B, la plus grande valeur de  $|\sigma^{(5)}|$  est 0.28 et est obtenue pour  $\sigma_{140}$ ,  $\sigma_{320}$  et  $\sigma_{500}$ ; ce qui montre bien la symétrie pentagonale autour de Oz. Quant à 5 S, la plus grande valeur de  $|\sigma^{(5)}|$  est  $10^{-5}$ , obtenue pour  $\sigma_{050}$ ; la structure 5 S relaxée montre un faible caractère pentagonal, légèrement uniaxial dans la direction Oy.

$n = 6$  . Les principales composantes sont reportées table 4. Les différences entre les 4 configurations ne sont pas très faciles à interpréter, sauf en ce qui concerne le caractère uniaxial de 5 B.

Les tenseurs  $\sigma^{(n)}$  ont été calculés jusqu'à  $n = 10$ , mais leur analyse ne fait que confirmer les observations précédentes, et en particulier l'étonnante isotropie de la structure 5 S relaxée.

A propos, signalons que plusieurs observations de champ cristallin, en R.M.N. et effet Mössbauer, revues récemment par DURAND et PANISSOD (144) montrent cette isotropie dans le cas d'atomes de terres rares emprisonnés dans une matrice amorphe. Il est clair que les sites isotropes sont nombreux, bien que ce ne soit pas le cas de tous les sites en raison de tensions locales.

T A B L E 1

---

Symétrie	Energie totale d'interaction (nb de liaisons)	Distance centre-périphérie	Contraction en $\lambda$	$2 \pi/D$
5 B	- 83.1102	0.982317	1.8	6.39629
5 S	- 88.6534	0.963805	3.62	6.51914
HEX S	- 81.8427	0.99025	1	6.34506
CFC	- 81.7688	0.99001	1	6.34658

T A B L E 2

---

Coefficients  $\sigma_{p,q,r}^{(2)}$

	$\sigma_{2,0,0}$	$\sigma_{0,2,0}$	$\sigma_{0,0,2}$	maximum des autres $\sigma^{(2)}$
CFC	3.92	3.92	3.92	$9 \cdot 10^{-5}$
HEX S	3.92	3.92	3.92	$9 \cdot 10^{-5}$
5 B	3.61	3.61	3.61	$+ 2 \cdot 10^{-3}$
5 S	3.72	3.72	3.72	$+ 2 \cdot 10^{-5}$

T A B L E 3

-----

Les coefficients  $\sigma_{p,q,r}^{(4)}$  non nuls

	C.F.C.	HEX S	S B	S S
$\sigma_{4,00}$	2.40	2.40	1.96	2.07
$\sigma_{040}$	2.40	2.40	1.96	2.07
$\sigma_{004}$	9.56	2.54	2.62	2.07
$\sigma_{022}$	0.64	0.64	0.88	0.69
$\sigma_{202}$	0.64	0.64	0.88	0.69
$\sigma_{022}$	0.80	0.80	0.65	0.69

T A B L E 4

-----

Les principaux coefficients  $\sigma^{(6)}$

$\sigma$	600	060	006	420	$\begin{matrix} -042 \\ 402 \end{matrix}$	240	$\begin{matrix} -024 \\ 204 \end{matrix}$	222
CFC	2.00	1.66	1.67	0.20	0.16	0.54	0.42	0.05
HEX S	2.00	1.66	1.66	0.20	0.16	0.54	0.42	0.05
S B	1.18	1.18	2.20	0.24	0.47	0.24	0.21	0.15
S S	1.27	1.28	1.67	0.26	0.39	0.26	0.13	0.13



La forte isotropie de la structure 5 S relaxée, qui doit la rendre particulièrement compatible avec des arrangements non cristallins et homogènes, son énergie plus basse, les observations expérimentales signalées dans les chapitres précédents, nous incitent à choisir cette structure comme structure de départ.

Une objection possible est de dire que lorsque l'agrégat 5 S ne sera plus isolé mais entouré d'atomes périphériques, il aura tendance à moins se contracter; mais il est logique de penser qu'il se contractera quand même et qu'on aura la même structure, légèrement dilatée. Ceci aura pour effet une légère dilatation de la structure finale, ne modifiant pas ses caractéristiques géométriques, mais seulement sa densité.

Nous construirons donc nos modèles autour d'une structure de type 5 S relaxée, en faisant toutefois quelques constructions plus restreintes autour des autres structures pour vérifier l'efficacité de la méthode.

Le tableau 4.1 donne les coordonnées des points de cette structure de départ.

#### 463 Transformée de Fourier du potentiel

Ayant un potentiel sphérique, il est bon d'utiliser les coordonnées sphériques. En appelant  $\rho$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  les coordonnées du point courant M, et  $k$ ,  $\theta_0$ ,  $\phi_0$  celles du vecteur d'onde courant  $\vec{k}$ , les noeuds de la transformée  $V(\vec{k})$  du potentiel sont les solutions de l'équation

$$\exp(ik\rho \cos\gamma) V(\rho) \rho^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\rho = 0 \quad 4.1$$

avec  $\cos \gamma = \cos \theta_0 \cos \theta + \sin \theta_0 \sin \theta \cos(\phi - \phi_0)$

L'onde plane peut être analysée en ondes sphériques au moyen de la fonction de Bessel  $j_n$  et des polynomes de Legendre.

$$\exp(ik\rho \cos\gamma) = \sum_0^{\infty} (2n + 1) j_n(k\rho) P_n(\cos\gamma) i^n$$

En utilisant le théorème d'addition pour les polynomes de Legendre (Landau) on obtient

$$P_n(\cos\gamma) = P_n(\cos\theta_0) \cdot P_n(\cos\theta) + \sum_{m=1}^n 2 \cdot \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta) \cdot P_n^m(\cos\theta_0) \cdot P_n^m(\cos\theta_0) \times \cos m(\phi - \phi_0)$$

Dans l'équation (4) l'intégration sur  $\phi$  élimine les  $m > 0$  et l'intégration sur  $\theta$  donne

$$\int_0^\pi P_n(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta = \int_{-1}^1 P_n(x) \, dx = \delta_{n,0} \times 2$$

l'équation (4.1) s'écrit donc

$$\int_0^\infty j_0(k\rho) \rho^2 V(\rho) \, d\rho = 0$$

ou

$$\int_0^\infty V(\rho) \rho \sin(k\rho) \, d\rho = 0 \tag{4.2}$$

Le problème est donc réduit à la détermination des noeuds d'une transformée de Fourier à une dimension. Les points solutions de l'équation (4.1) sont donc situés sur des sphères dont les rayons  $\rho_K$  sont des solutions de l'équations 4.2.

Le calcul numérique donne pour l'équation (4.2) des solutions au voisinage de 8., 15. et 21., etc.; c'est-à-dire que dans l'espace réciproque les points représentatifs sont situés sur des sphères de rayons 8., 15. et 21., etc.

464 Transformée de Fourier de la structure de départ  
Exploration de l'espace réciproque

On part de la structure choisie, constituée de 13 points, et on cherche les maximums de sa transformée de Fourier dans l'espace réciproque. La structure

TABLEAU 4-1

$z(1,1)=0$
$z(1,2)=0.86000$
$z(1,3)=0.26437$
$z(1,4)=-0.69944$
$z(1,5)=-0.69947$
$z(1,6)=0.26432$
$z(1,7)=-0.00457$
$z(1,8)=0.86000$
$z(1,9)=0.26436$
$z(1,10)=-0.69944$
$z(1,11)=-0.69947$
$z(1,12)=-0.26432$
$z(1,13)=0.00457$
$z(2,1)=0$
$z(2,2)=-0.00072$
$z(2,3)=0.31916$
$z(2,4)=0.50604$
$z(2,5)=0.50737$
$z(2,6)=-0.32056$
$z(2,7)=-0.00154$
$z(2,8)=-0.00072$
$z(2,9)=-0.31917$
$z(2,10)=-0.50604$
$z(2,11)=0.50737$
$z(2,12)=0.32056$
$z(2,13)=0.00154$
$z(3,1)=0$
$z(3,2)=0.43511$
$z(3,3)=0.43360$
$z(3,4)=0.42853$
$z(3,5)=0.42691$
$z(3,6)=0.43097$
$z(3,7)=0.56380$
$z(3,8)=-0.43511$
$z(3,9)=-0.43359$
$z(3,10)=-0.42853$
$z(3,11)=-0.42691$
$z(3,12)=-0.43098$
$z(3,13)=-0.56380$

$z(i,k)$  est la ième coordonnée du kième point de la structure de départ.

initiale étant une distribution de Dirac d'un nombre fini de points, sa T.F. sera continue. La recherche des maximums se fait à partir d'un ensemble de points régulièrement répartis dans l'espace. On considère successivement des sphères de rayons croissants, dont les rayons constituent une progression arithmétique de pas  $a$ . La surface de chaque sphère est ensuite 'quadrillée' par un 'réseau' de points dont la maille est approximativement un carré de côté  $a$ . L'espace est ainsi exploré dans une zone sphérique croissant autour de l'origine.

A partir de chaque point de ce 'réseau', on cherche un maximum local voisin en suivant la ligne de plus grande pente : pour chaque position, le gradient de la T.F. est calculé, et le point suivant est déterminé en se déplaçant dans la direction du gradient avec un coefficient de proportionnalité convenablement choisi pour avoir une convergence satisfaisante; puis le cycle recommence, un nombre de fois suffisant pour obtenir un gradient très faible. Le pas  $a$  est choisi assez petit pour avoir une bonne exploration de l'espace réciproque, c'est-à-dire pour ne laisser échapper aucun maximum local au voisinage du centre. (en pratique  $a = 1$ ).

On obtient ainsi la liste des maximums locaux, classés approximativement par ordre de distance au centre croissant, en raison du mode d'exploration de l'espace. Il est ainsi facile de remarquer que les maximums se trouvent sur des sphères centrées à l'origine, les valeurs des maximums situés sur une même sphère étant identiques.

Les valeurs des maximums varient largement selon la sphère sur laquelle ils se trouvent. On obtient ainsi un maximum à l'origine, de valeur 13, correspondant à l'interférence maximum; puis 12 maximums sur une sphère de rayon 8.35, situés aux sommets d'un icosaèdre; 12 maximums sur une sphère de rayon 13.84, également aux sommets d'un icosaèdre; 20 maximums sur une sphère de rayon 20. Tous ces maximums ont une valeur supérieur à 11.

Il existe également de nombreux autres maximums mais leur valeur est inférieure à 10.

Il existe également des maximums situés à une distance du centre supérieure à 20 mais nous n'avons pas exploré en détail cette zone de l'espace.

465 Choix d'un ensemble de points de l'espace réciproque

Pour passer à la dernière étape du calcul et construire la structure cherchée, il faut choisir un ensemble de points parmi les maximums déterminés. Ces maximums doivent satisfaire certaines conditions :

- 1) être peu nombreux, de façon à limiter le temps de calcul nécessaire
- 2) être proches des noeuds de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction, de façon à aboutir à une structure métastable, ou voisine d'une structure métastable.

En outre, il nous a paru naturel d'ajouter les deux critères suivants :

- 3) posséder une valeur suffisamment élevée, en l'occurrence supérieure à 11.
- 4) posséder une répartition spatiale qui respecte la symétrie de la structure de départ (ce qui entraîne qu'ils seront situés sur une sphère centrée à l'origine, et aussi qu'on leur attribuera le même poids dans les calculs).

Ces critères nous conduisent à choisir les maximums situés sur l'une des 3 sphères de rayons 8.35, 13.84 ou 20.

La validité d'un tel choix ne peut être établie qu'à postériori, lorsqu'on aura vérifié que la structure obtenue contient la structure de départ et qu'elle est métastable, ou très proche d'une structure métastable.

Indiquons dès maintenant que nous avons vérifié qu'en prenant l'ensemble des maximums situés sur l'une quelconque de ces 3 sphères, ou sur 2 d'entre elles, on retrouve bien la structure de départ.

Pour construire la structure, nous avons choisi un ensemble de 13 points de l'espace réciproque, le premier situé à l'origine, et les 12 autres étant situés aux sommets d'un icosaèdre sur une sphère de rayon 13.840. Les caractéristiques de ces 12 maximums sont données par le tableau 4.2.

La condition 4) nous conduit à pondérer de façon égale chacun des 12 points de la structure  $n'(k)$ . Il s'agit là d'un choix forcément arbitraire, essentiel dans cette méthode de calcul.

TABLEAU 4 - 2

K(1, 2)=	0.066	K(2, 2)=	-0.22	K(3, 2)=	-13.840	S=13.840283	F= 11.931	G1=	.00002	G2=	.00000	G3=	-.00002
K(1, 3)=	10.044	K(2, 3)=	7.286	K(3, 3)=	-6.130	S=13.840300	F= 11.931	G1=	.00006	G2=	.00003	G3=	-.00006
K(1, 4)=	3.796	K(2, 4)=	11.783	K(3, 4)=	-6.149	S=13.840323	F= 11.931	G1=	.00008	G2=	.00002	G3=	-.00007
K(1, 5)=	-12.350	K(2, 5)=	-0.010	K(3, 5)=	-6.248	S=13.840354	F= 11.931	G1=	.00003	G2=	.00001	G3=	-.00009
K(1, 6)=	3.796	K(2, 6)=	-11.763	K(3, 6)=	-6.226	S=13.840323	F= 11.931	G1=	.00010	G2=	.00005	G3=	-.00008
K(1, 7)=	10.044	K(2, 7)=	7.267	K(3, 7)=	-6.154	S=13.840310	F= 11.931	G1=	.00000	G2=	.00006	G3=	-.00001
K(1, 8)=	12.350	K(2, 8)=	-0.010	K(3, 8)=	-6.248	S=13.840354	F= 11.931	G1=	.00003	G2=	.00001	G3=	-.00008
K(1, 9)=	3.796	K(2, 9)=	11.763	K(3, 9)=	-6.226	S=13.840323	F= 11.931	G1=	.00003	G2=	.00008	G3=	-.00008
K(1, 10)=	-10.044	K(2, 10)=	7.267	K(3, 10)=	-6.154	S=13.840308	F= 11.931	G1=	.00001	G2=	.00007	G3=	-.00002
K(1, 11)=	-10.044	K(2, 11)=	-7.286	K(3, 11)=	-6.130	S=13.840300	F= 11.931	G1=	.00005	G2=	.00012	G3=	-.00010
K(1, 12)=	3.796	K(2, 12)=	-11.783	K(3, 12)=	-6.149	S=13.840323	F= 11.931	G1=	.00001	G2=	.00014	G3=	-.00008
K(1, 13)=	-0.066	K(2, 13)=	-0.22	K(3, 13)=	-13.840	S=13.840283	F= 11.931	G1=	.00002	G2=	.00000	G3=	-.00002

Le programme recherche les maximums et sélectionne ceux situés au voisinage de la sphère de rayon 13.84

Le listing donne, pour chaque point déterminé comme étant un maximum de la T.F. de la structure de départ:

- 1) Les coordonnées: K(I,N) est la Ième coordonnée du Nième maximum (K(1,1)=0, i=1, à 3)
- 2) La distance au centre S
- 3) La valeur de la T.F. de la structure de départ en ce point : F
- 4) Les composantes du gradient de la T.F. de la structure de départ (elles sont très faibles), G1, G2, G3

Le choix d'une pondération différente entraînerait un déplacement des maximums de la structure définitive. Une analyse mathématique détaillée serait nécessaire pour étudier cette modification en fonction de la pondération choisie.

La valeur du choix effectué ici ne pourra être appréciée que lors de l'analyse du modèle.

#### 466 Construction du modèle

Pour passer de la configuration qui vient d'être déterminée dans l'espace réciproque au modèle construit dans l'espace réel, le processus est exactement le même, pour la recherche des maximums que celui décrit précédemment. Le pas  $a$  du 'réseau' exploratoire de l'espace réel est choisi égal à 0.24 u.l., ce qui est le quart de la plus petite distance interatomique dans la structure de départ. On peut donc estimer avoir ainsi une exploration de l'espace suffisamment serrée.

On obtient ainsi un grand nombre de maximums, se répartissant entre différentes valeurs : 11.93, 11.82, 10.07, 8.75, etc.

Ces maximums constituent une structure très dense. Il faut donc sélectionner certains d'entre eux pour obtenir un modèle.

Il paraît logique de sélectionner le maximum ayant la plus grande valeur. D'autre part, pour que le modèle soit réaliste et pour qu'on puisse espérer une structure métastable, il faut éviter que la distance entre 2 points sélectionnés soit inférieure à une distance minimale  $d_m$  assez proche de l'unité. Nous prendrons  $d_m = 0.9$  u.l.

De ces considérations nous déduisons le processus de sélection suivant : lorsque la position d'un maximum local est déterminée ainsi que sa valeur, cette position est comparée avec celle de chacun des points déjà déterminés. Si la distance avec chacun de ces points est supérieure à  $d_m$ , le maximum local en question est intégré dans la structure. Si une distance est trouvée inférieure à  $d_m$ , les valeurs des deux maximums locaux sont comparées; deux

cas sont alors possibles : ou bien le nouveau maximum a une valeur inférieure ou égale à celle de l'ancien, et il est abandonné, et le calcul se poursuit par la recherche d'un nouveau maximum, ou bien le nouveau maximum a une valeur supérieure à celle de l'ancien avec lequel il est en conflit, et c'est alors celui-ci qui disparaît, le nouveau prenant sa place dans la liste.

Lorsqu'un nouveau maximum a été intégré à la structure après en avoir expulsé un autre, il faut bien sûr le comparer aussi à tous les autres. Il peut se trouver en conflit avec d'autres points de la structure, et dans ce cas celui qui a la plus faible valeur sera expulsé.

Le tableau 4.3 reproduit un fragment de listing permettant de suivre plus concrètement l'algorithme :

Le programme imprime d'abord pour la sphère de l'espace réel qui va être explorée une ligne indiquant le rayon de cette sphère (RS=), et le pas du 'quadrillage' de la surface de la sphère : (CA=).

A partir de chaque point du 'réseau', un maximum local voisin est alors déterminé. Il est comparé aux points déjà existants. Si une distance est inférieure à  $d_m$ , les valeurs sont comparées. Si la comparaison lui est défavorable, il est abandonné. Le processus reprend au point suivant du réseau exploratoire.

Si aucune distance n'est inférieure à  $d_m$ , il est intégré à la structure, avec le numéro suivant, par exemple N. Le listing imprime alors une ligne comportant : ses 3 coordonnées ( $R(1,N)$ ,  $R(2,N)$ ,  $R(3,N)$ ), sa distance au centre (S), sa valeur (F), les composantes du gradient de la Transformée de Fourier de la structure choisi dans l'espace réciproque ( $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ).

Si une distance est inférieure à  $d_m$ , et si la comparaison des valeurs est favorable au nouveau maximum, le listing imprime une ligne comportant : le numéro de l'atome expulsé (I), chaque coordonnée du nouveau maximum suivie de la coordonnée correspondante du point expulsé, séparée par le signe /, la distance entre les deux ( $D$ ,  $<d_m$ ), la distance au centre du nouveau point (S), la valeur de l'ancien maximum (FD) et le mot 'expulsion'. Le point numéroté I prend alors les coordonnées du nouveau maximum.



Si un autre point entre en conflit avec le nouveau maximum, le listing imprime une ligne comportant les mêmes indications que précédemment, puis une ligne indiquant le numéro du point exclu (celui ayant la plus faible valeur) suivi de la mention 'expulsion multiple'. Il n'y a plus de point de la structure portant ce numéro. Ce problème est réglé à la fin du calcul.

Lorsque toute la sphère a été explorée, le listing imprime une ligne, séparée, indiquant : le numéro d'ordre de la sphère qui vient d'être explorée (M), le rayon de cette sphère (RS) et le nombre de points de la structure à l'issue de cette exploration (P). Le processus reprend alors avec la sphère suivante.

On obtient ainsi une structure de 2860 points, ce qui représente 8 à 10 heures de calcul sur l'IRIS 80 du Campus Jussieu, une fois le programme mis au point.

Tous ces points correspondent à des maximums de valeur supérieure à 10. Le tableau 4.4 donne les coordonnées des premiers d'entre eux. La comparaison avec le tableau 4.1 montre que la structure globale contient la structure de départ, et ceci avec une très grande précision, ce qui tend à confirmer la validité des choix effectués au cours du calcul.

Cette structure serait susceptible d'être étendue jusqu'à comporter un très grand nombre de points : un calcul effectué dans une zone située à une distance du centre de 100 u.l. montre qu'on y obtient des maximums semblables à ceux trouvés près du centre.

#### 467 Cas des structures de départ compatibles avec un réseau cristallin

On peut s'attendre à obtenir un réseau si on prend pour structure de départ CFC ou HEX S; un calcul simple montre qu'un morceau de cristal de maille parallélépipédique rectangulaire de côtés a, b, c, donne bien, par application de la méthode un réseau infini.

Nous avons dans ce cas :

$$n(x,y,z) = \sum_{n_1} \sum_{m_1} \sum_{l_1} \delta(x \pm na) \times \delta(y \pm mb) \times \delta(z \pm nc)$$

dans l'espace réciproque, la T.F. de  $n(x,y,z)$  a pour partie réelle

$$N(X,Y,Z) = \sum_n \cos 2\pi Xna \times \sum_m \cos 2\pi Ymb \times \sum_l \cos 2\pi Zlc$$

puisque l'intégrale multiple  $\iiint n(x,y,z) e^{-2i\pi(X \frac{x}{a} + Y \frac{y}{b} + Z \frac{z}{c})} dx dy dz$

se décompose en un produit d'intégrales simples, qui nous ramènent au cas déjà étudié à 1 Dimension.

Les plus grands maximums correspondent aux points où chacune des 3 fonctions est maximum.

L'étude faite à 1 Dimension montre que ceci se produit lorsque  $X = N \times \frac{1}{a}$  ,  $Y = M \times \frac{1}{b}$  ,  $Z = L \times \frac{1}{c}$  , N, M et L entiers < 0 ou > 0

En prenant dans l'espace réciproque une structure  $N'(X,Y,Z)$  constituée d'un certain nombre de mailles du réseau défini par ces plus grands maximums, situés dans une zone autour de l'origine, et en prenant la partie réelle de sa T.F., on retrouve dans l'espace réel une fonction  $n'(x,y,z)$  dont les plus grands maximums correspondent aux noeuds d'un réseau infini à 3 Dimensions, de maille a,b,c.

Dans le cas où la structure  $N'(X,Y,Z)$  est constituée de noeuds quelconques du réseau de l'espace réciproque, une condition géométrique tridimensionnelle permettant de sélectionner uniquement la structure de départ dans la zone au voisinage de l'origine permet de retrouver le réseau de maille a,b,c , extension de la structure de départ.

On pourrait faire une démonstration analogue pour tous les types de réseaux avec leur réseau réciproque.

Le calcul numérique, effectué sur les structures de départ HEX S et CFC, conduit bien aux réseaux correspondants.

#### 4.7 CONCLUSION

Nous avons maintenant un modèle composé de 2860 points.

Pour des raisons de possibilité de calcul, le modèle d'agrégat a été constitué par un ensemble à peu près sphérique des 1681 points les plus proches du centre. Il sera désigné par la suite par A. Il sera réalisé selon le processus déjà décrit dans le cas de la structure de départ, les bords étant libres. Ce modèle d'agrégat relaxé sera désigné par A'.

Pour avoir un modèle de structure amorphe, on fera relaxer les 1018 points les plus proches du centre, les 663 points périphériques restant fixes. Cet ensemble de 1018 points sera désigné par C et après relaxation par C'.

Nous avons ainsi répondu à la première des questions posées à la fin du paragraphe 4.2. 'Peut-on ainsi obtenir un modèle de structure avec une structure de départ limitée ?'.

Il reste à répondre aux autres questions : la structure obtenue est-elle métastable ? Peut-elle constituer un modèle satisfaisant et intéressant de structure non-cristalline compacte ? - C'est l'objet du chapitre 5.

## CHAPITRE 5

### ANALYSE DU MODELE

---

#### 5.1 VISUALISATION DE LA STRUCTURE

---

Il n'est pas facile de montrer clairement la structure d'une assemblée de sphères importante et compacte. Nous avons pensé que le meilleur moyen est de faire de nombreuses coupes planes, parallèles à un certain nombre de directions et assez rapprochées.

Le modèle construit ici est un modèle de "sphères molles". L'intersection d'une sphère molle par un plan n'est pas définissable rigoureusement, Pour plus de rigueur, nous allons associer un modèle de sphères dures à ce modèle de sphères molles.

Comme nous le verrons dans le prochain §, la plus petite distance entre deux sphères du modèle est de 0.96 u.l.; si on associe à chaque centre du modèle une sphère centrée en ce point et de diamètre 0.96 u.l., on aura bien un modèle de sphères dures, puisqu'il n'y aura alors aucun recouvrement.

Les coordonnées du modèle, d'un plan, et le rayon des sphères sont introduites dans un programme qui permet à l'ordinateur de calculer et de tracer l'intersection du modèle avec le plan donné. Certaines sphères sont coupées par le plan, ce qui donne un cercle dans ce plan. Toutes les sphères étant égales, le cercle en question est d'autant plus grand que le centre de la sphère est plus proche du plan d'intersection. Il est donc possible d'estimer la distance au plan, mais non si le centre en question se trouve d'un côté ou de l'autre du plan. La comparaison de plusieurs coupes parallèles assez rapprochées permet de lever cette ambiguïté. L'examen de nombreuses coupes ayant des orientations variées met en lumière plusieurs caractéristiques géométriques de la structure.

Les coupes les plus remarquables sont, naturellement, celles qui sont perpendiculaires à l'un des axes de symétrie de l'icosaèdre initial. Nous avons effectué tout d'abord 3 séries de 10 coupes, respectivement perpendiculaires à un axe 5, un axe 3, un axe 2, et régulièrement espacées à partir du centre de 0.12 u.l.. Ces coupes sont représentées par les fig. (C) avec les conventions suivantes : la fig. Cn-h représente la section par un plan perpendiculaire à un axe d'ordre n de l'icosaèdre initial situé à une distance h du centre. Les coupes perpendiculaires à l'axe 5 ont été effectuées sur l'agrégat final de 2860 sphères. Celles des fig. (C3) et (C2) ont été effectuées sur l'agrégat A.

Les coupes les plus faciles à interpréter sont les coupes perpendiculaires à un axe quinaire. Dans un repère orthonormé Oxyz dont l'axe Oz est choisi selon un axe quinaire, les plans de coupe ont pour équation  $z = h$ .

Ces coupes mettent en évidence que le modèle possède une symétrie quinaire, incompatible avec une structure cristalline.

Sur la coupe  $h = 0$ , on peut voir au centre la coupe d'un icosaèdre, avec la sphère centrale coupée selon un grand cercle, et autour 10 cercles égaux correspondant à 5 sphères de l'icosaèdre initial situées au-dessus du plan et à 5 sphères au-dessous. On peut voir que cet assemblage icosaédrique se retrouve en de nombreux endroits de cette coupe. Ces 10 petits cercles sont entourés de 10 grands cercles, correspondant à une couronne régulière de 10 sphères centrées dans le plan de coupe. Cette couronne se reproduit autour des autres assemblages icosaédriques, mais plus ou moins complètement, car il y a imbrication de ces couronnes. On a donc imbrication d'assemblages comportant en leur centre un icosaèdre.

L'examen des autres coupes permet de constater que l'icosaèdre central est entouré d'une couronne de 30 sphères équidistantes du centre qui se répartissent sur 5 plans  $z = h$ , de la façon suivante par  $z$  décroissant : 5, 5, 10, 5, 5. Une vue éclatée de cet assemblage est donnée par la fig. (4). Il semble que cet amas de 43 sphères soit celui décrit par HOARE (59) sous le nom de "Deltaèdre de Cundy" ou DEL43. Les différentes coupes choisies à  $h = 1,20$ , fig. C3- 1.20 et  $h = 3,64$ , fig. C3- 3.64 montrent qu'on a ces as-

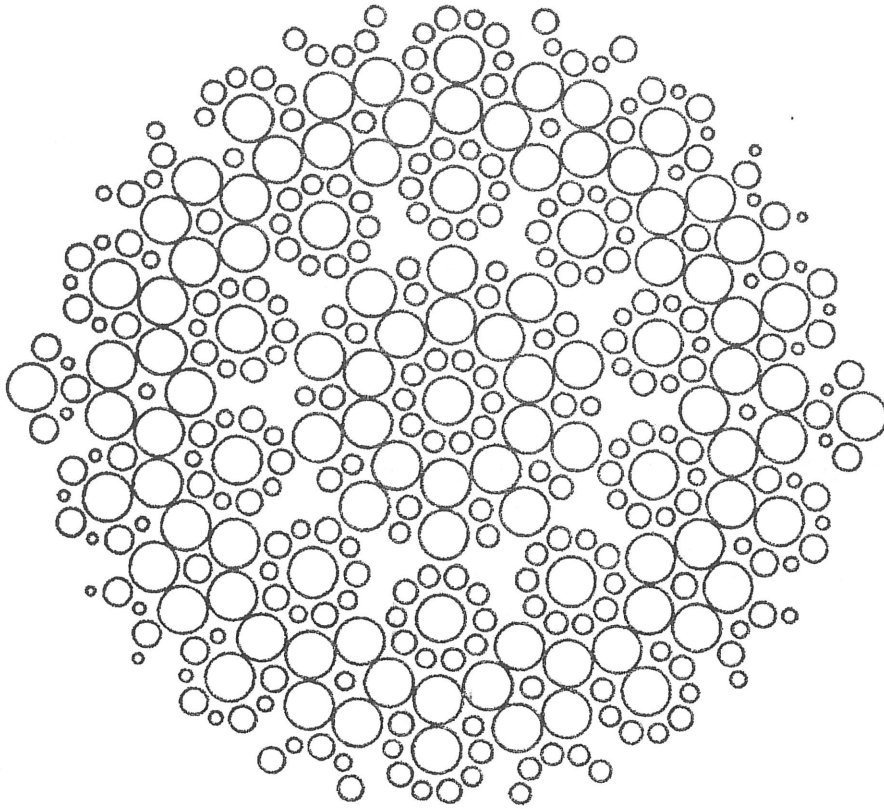
semblages de 43 sphères centrés aux sommets d'un icosaèdre. Les coupes sur la structure de 2860 atomes montrent qu'on a même un assemblage de 43 agrégats de 43 sphères, agrégats imbriqués les uns dans les autres, et de ce fait incomplets. HOARE (59) signale qu'il a obtenu une structure de 399 atomes, en empilant 13 deltaèdres de Cundy. Malheureusement, il ne donne pas d'autres détails permettant de savoir si cette structure peut s'étendre, et quelles sont alors ses caractéristiques. Nous pensons que la structure trouvée ici permet une optimisation de l'énergie d'interaction, et qu'elle aurait pu difficilement être trouvée par une autre méthode, car l'imbrication n'est pas simple.

Des coupes ont également été effectuées après relaxation. Elles montrent de faibles déplacements de certains atomes.

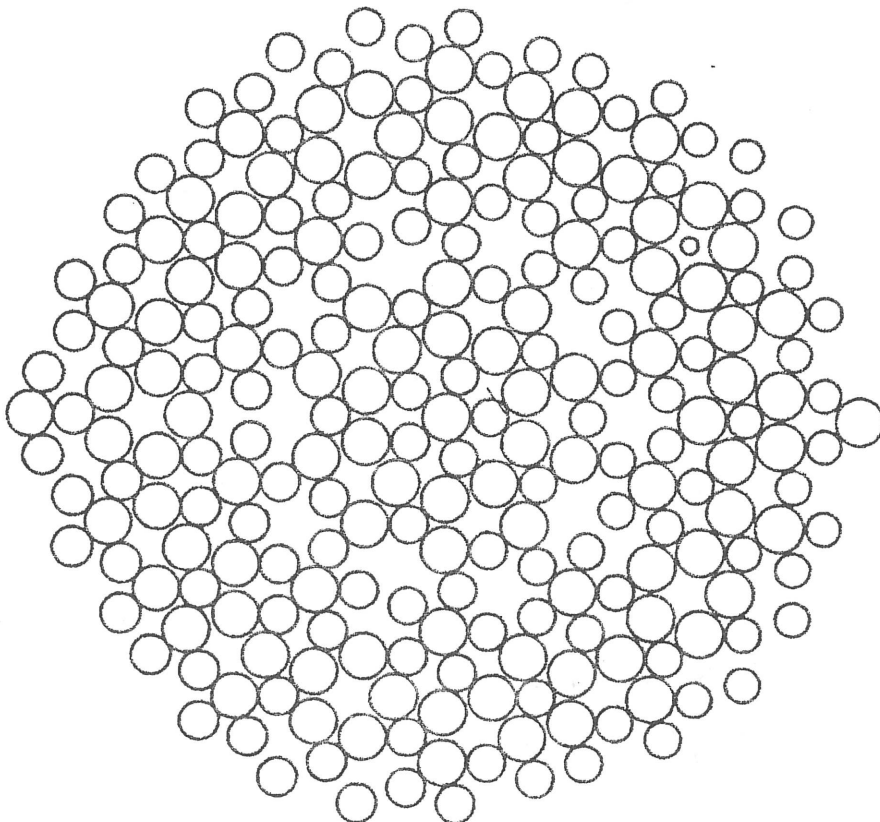
Ces coupes peuvent à première vue faire soupçonner l'existence de cavités. Par construction, la création de zones comprimées a été évitée. Mais on peut se demander s'il n'y a pas eu création de zones "déprimées", c'est-à-dire de cavités. Pour répondre à cette question, on a cherché s'il était possible d'introduire dans l'agrégat des sphères de 0,96 u.l. de diamètre. A chaque point d'un réseau cubique de pas 0,1 u.l., les distances à tous les centres ont été calculées. Si aucune distance n'est inférieure à 0,79 u.l., ce point est considéré comme le centre d'une cavité pouvant éventuellement accepter une sphère intersticielle. Par ce procédé, toutes les cavités détectées ont un diamètre supérieur à 0,79 u.l., et aucune cavité de diamètre supérieur à  $0,79 + 0,1 \times \sqrt{3} = 0,96$  u.l. ne peut nous échapper.

On trouve ainsi 12 points à 1,96 u.l. du centre, situés aux sommets d'un icosaèdre, et 20 points à 3,26 u.l. du centre. Ces 32 cavités sont les seules supérieures à 0,79 u.l. à l'intérieur de C, l'agrégat de 1018 atomes. En ajoutant 32 sphères intersticielles à cet agrégat, on obtient un agrégat de 1050 sphères que nous appellerons CC, et sa version relaxée, CC'. L'agrégat A complété aura  $1681 + 32 = 1713$  sphères ; il sera désigné par CA et sa version relaxée par CA'.

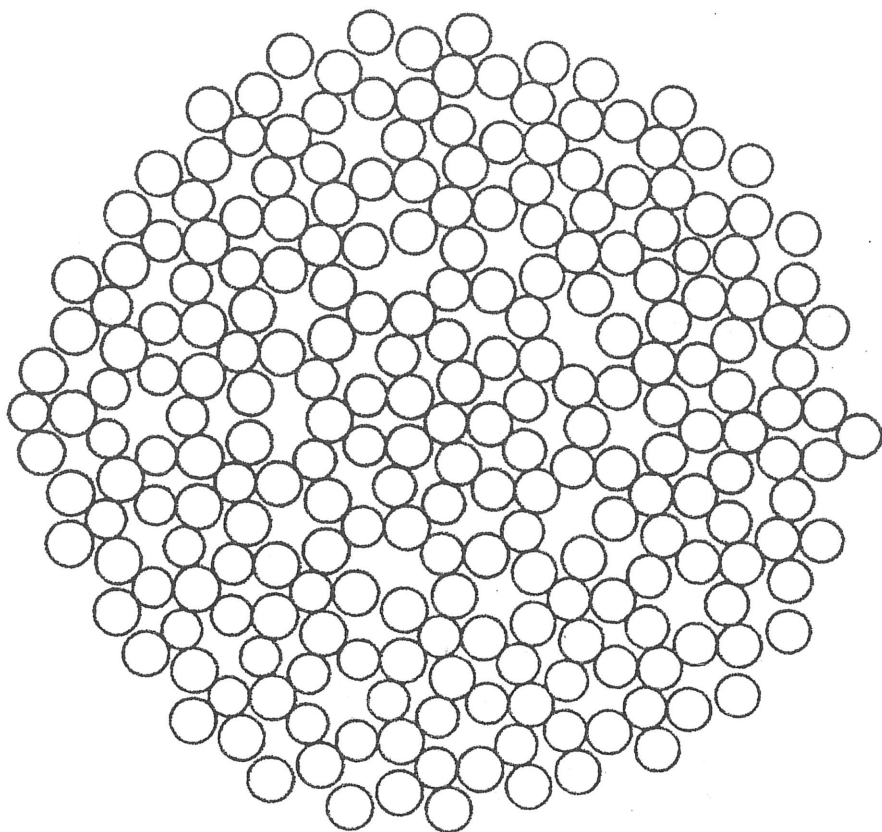
Le fait qu'il existe 32 cavités de taille relativement grande laisse



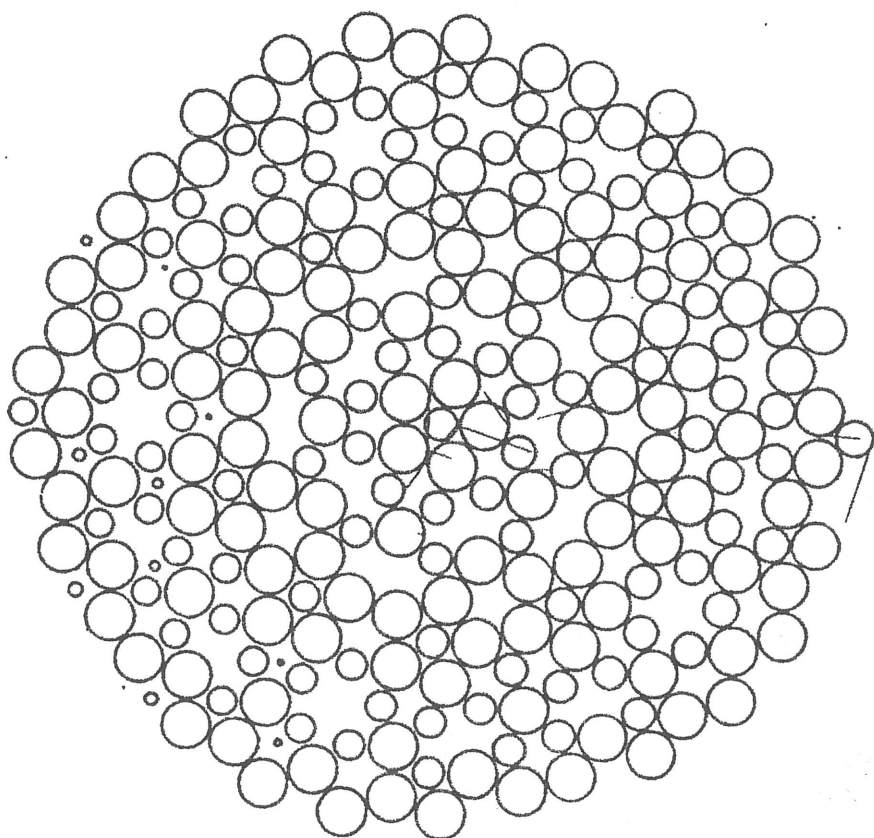
C 5-0



C 5-0.12

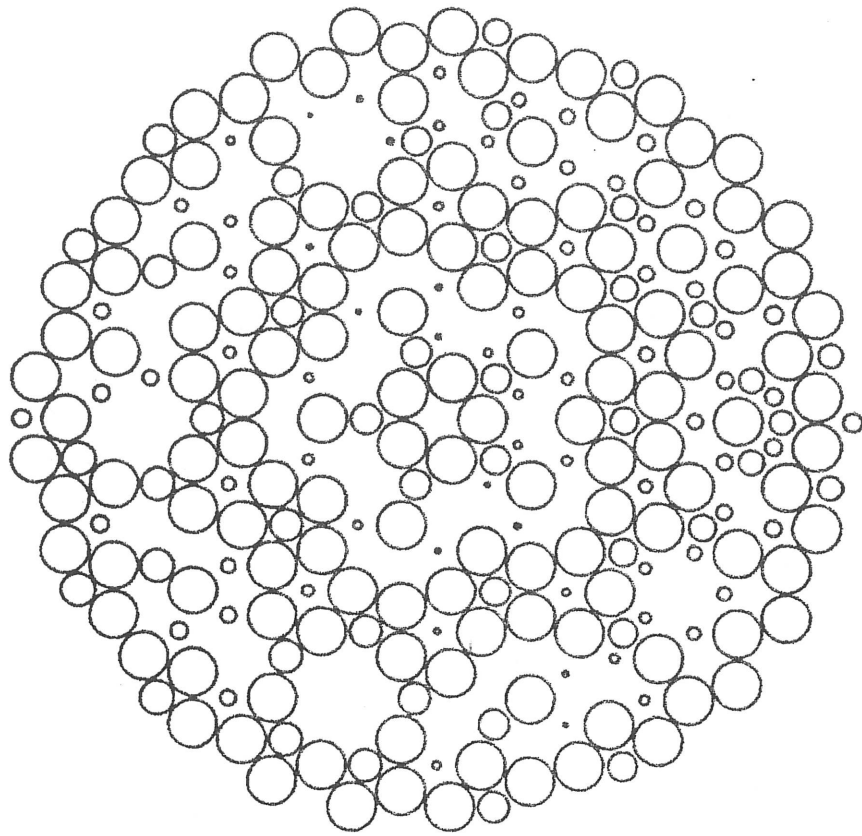


C 5-0.24

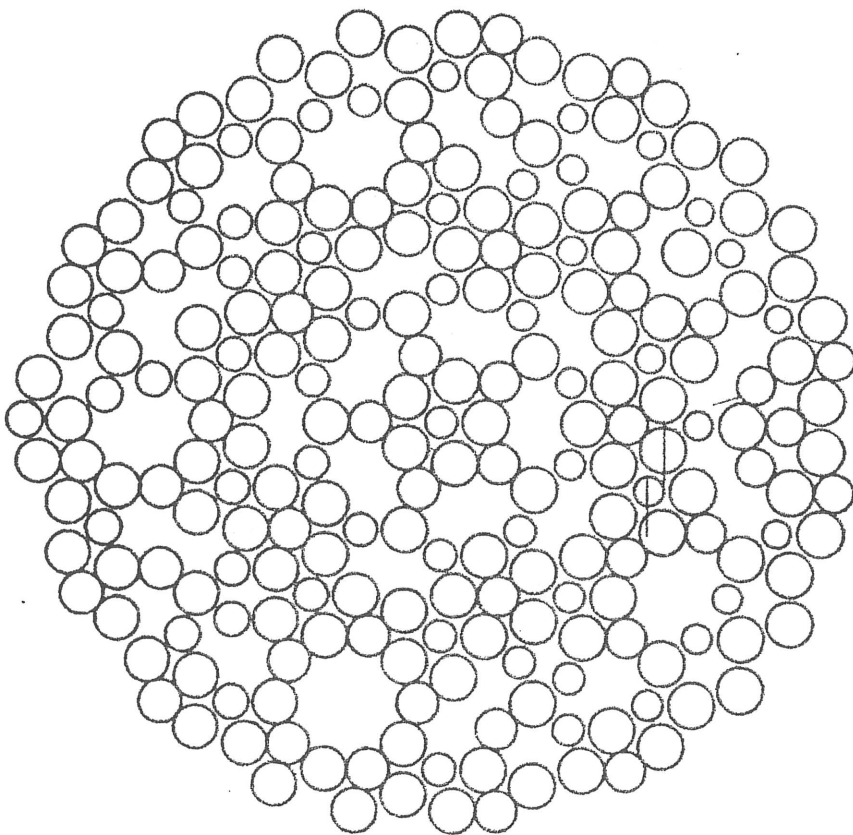


C 5-0.30

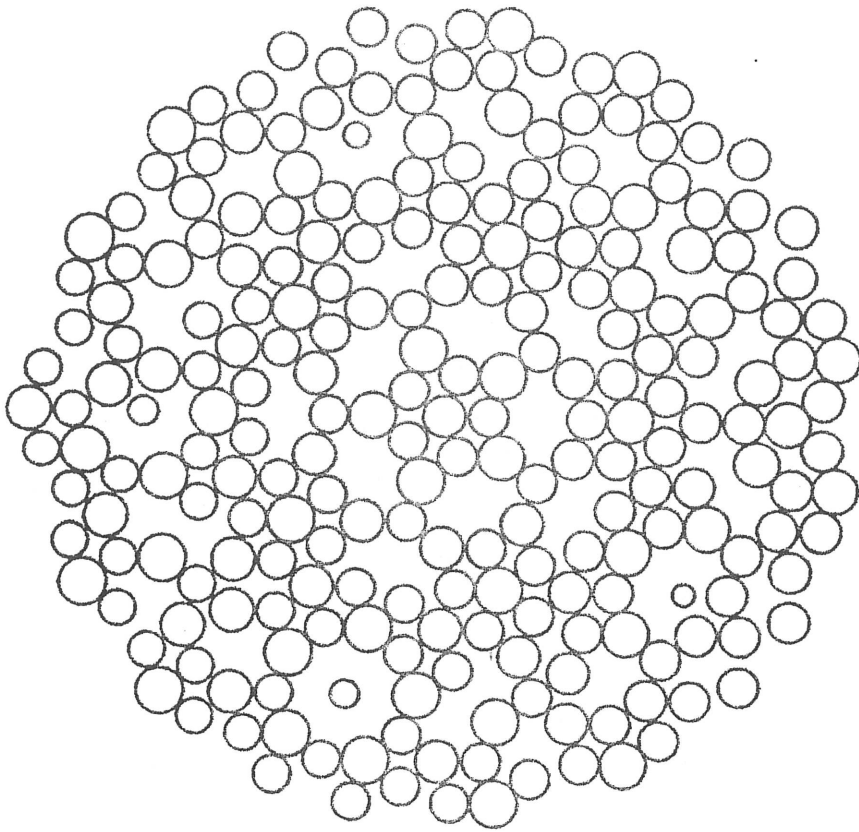




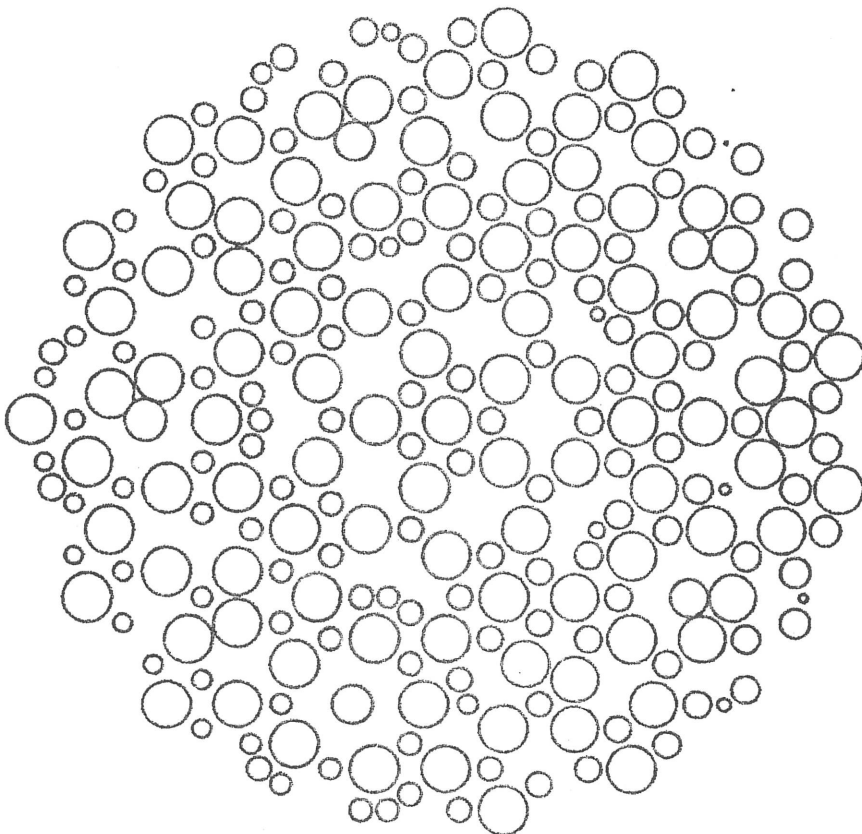
C 5-0.48



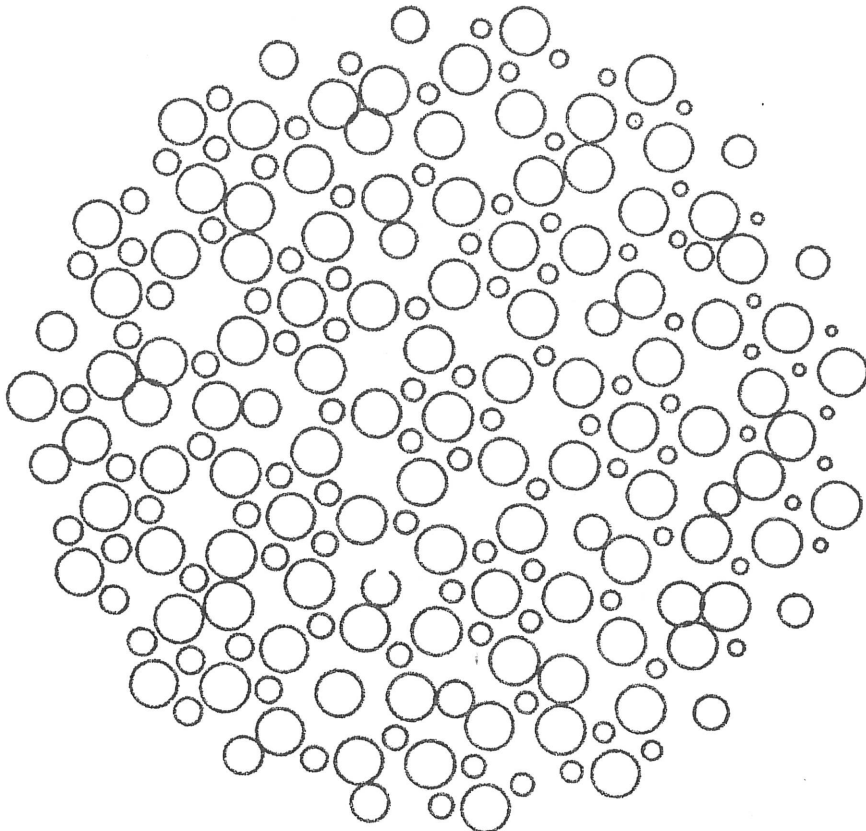
C 5-0.60



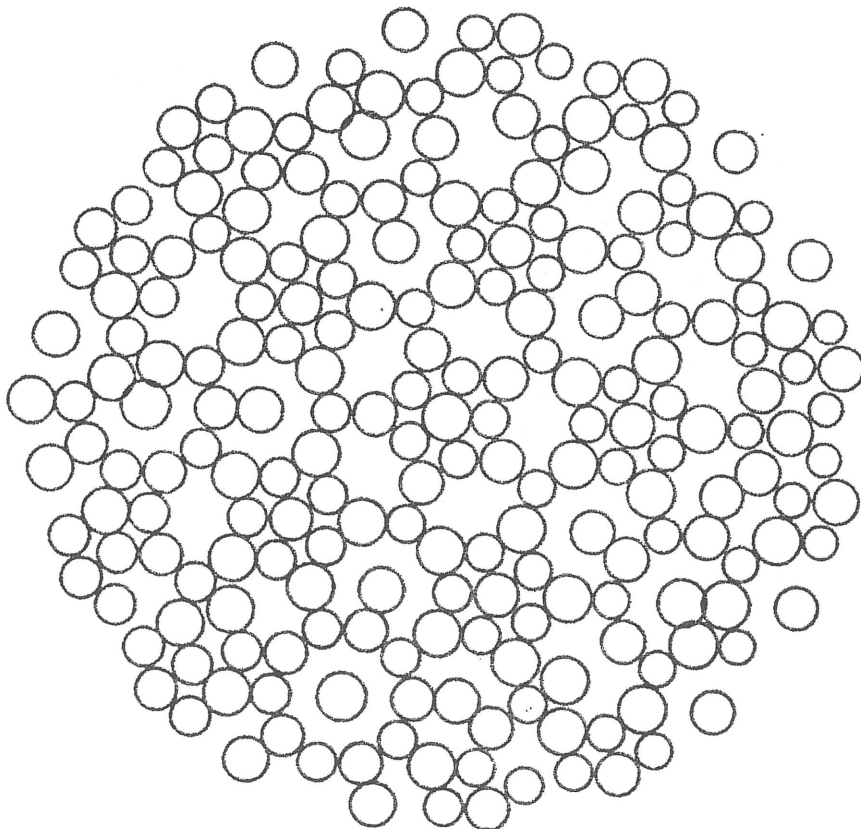
C 5-0.72



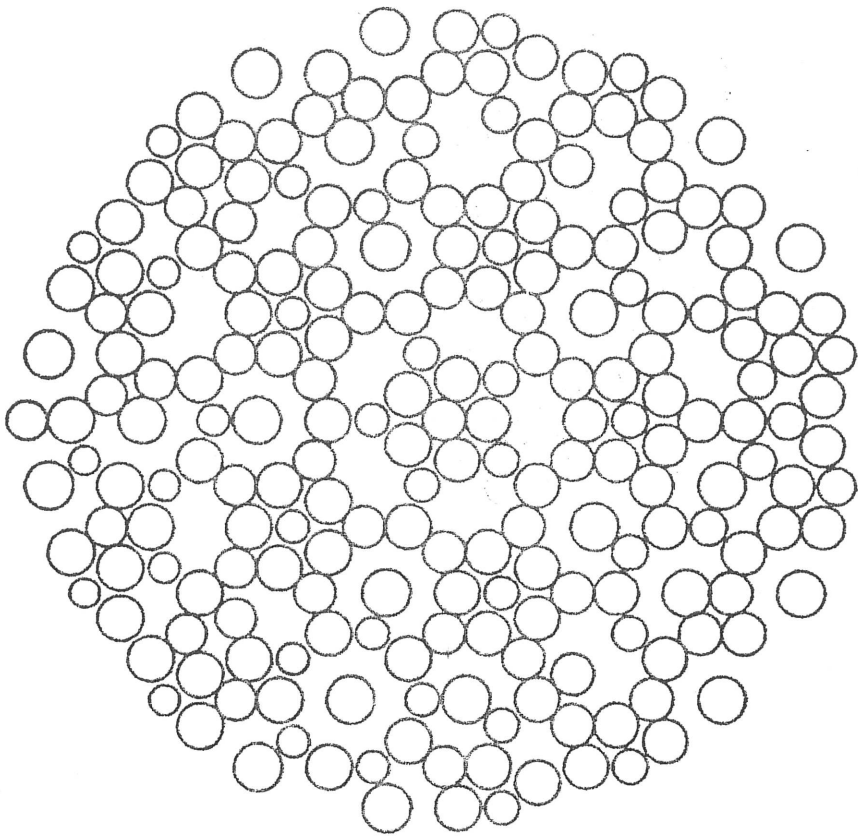
C 5-0.84



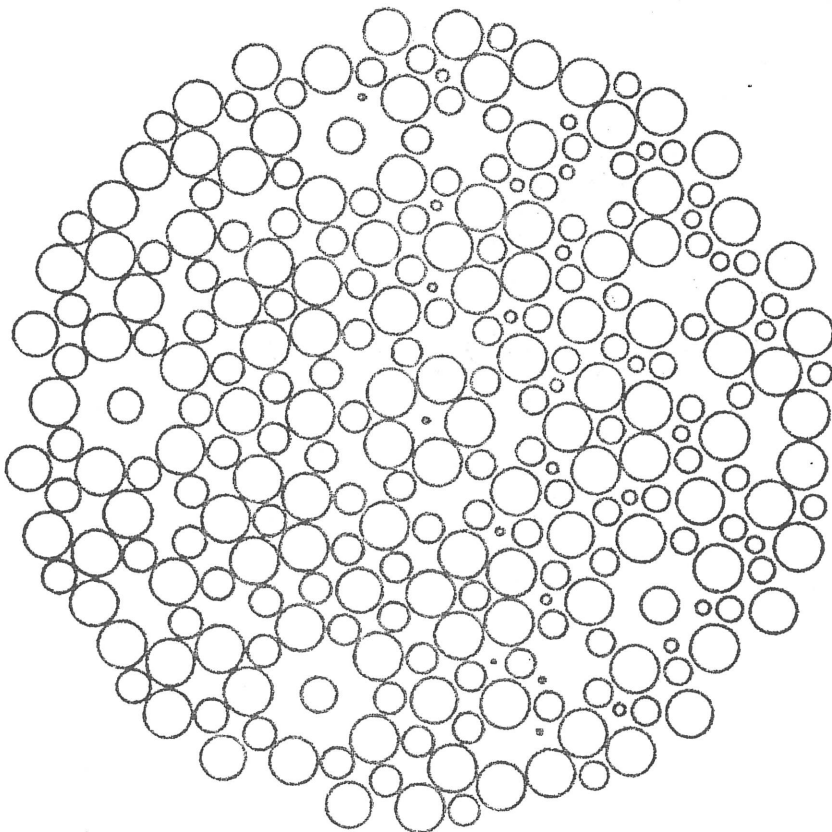
C 5-0.96



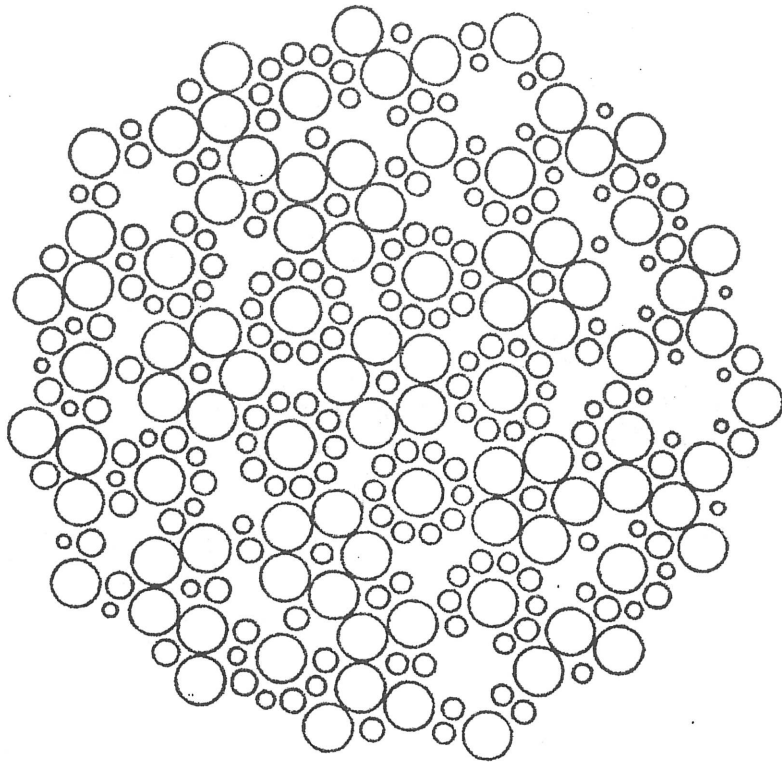
C 5-1.08



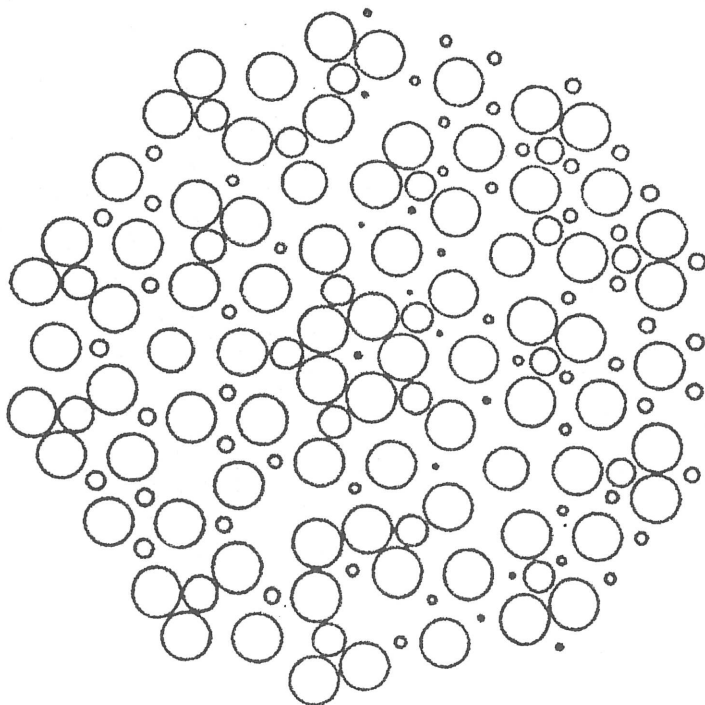
C 5-1.20



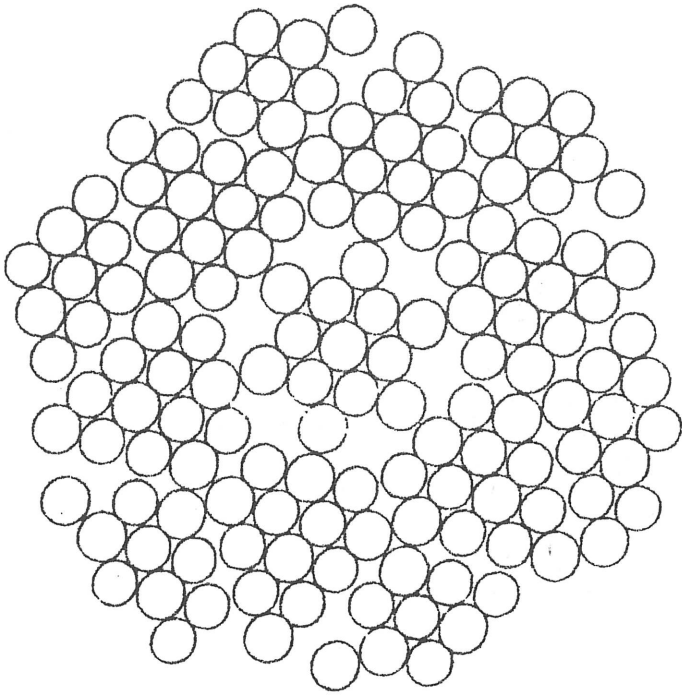
C 5-1.44



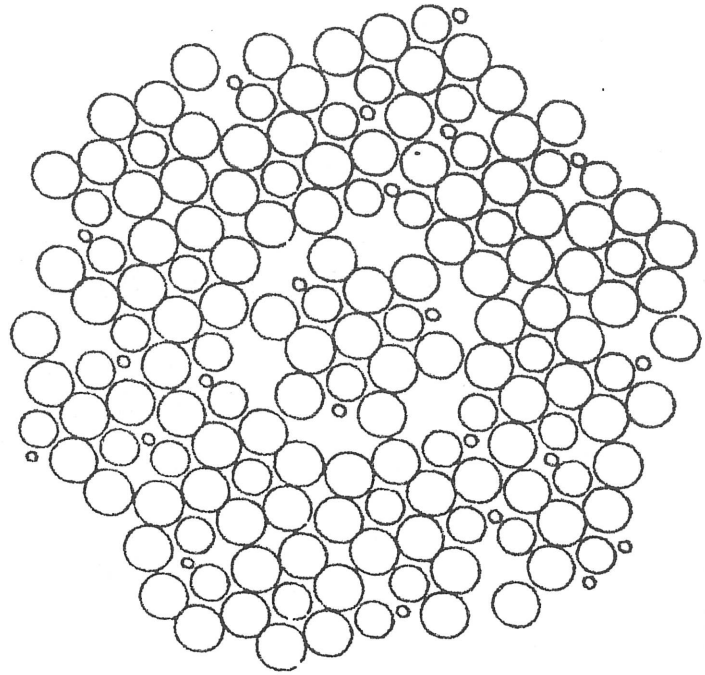
C 5-3.64



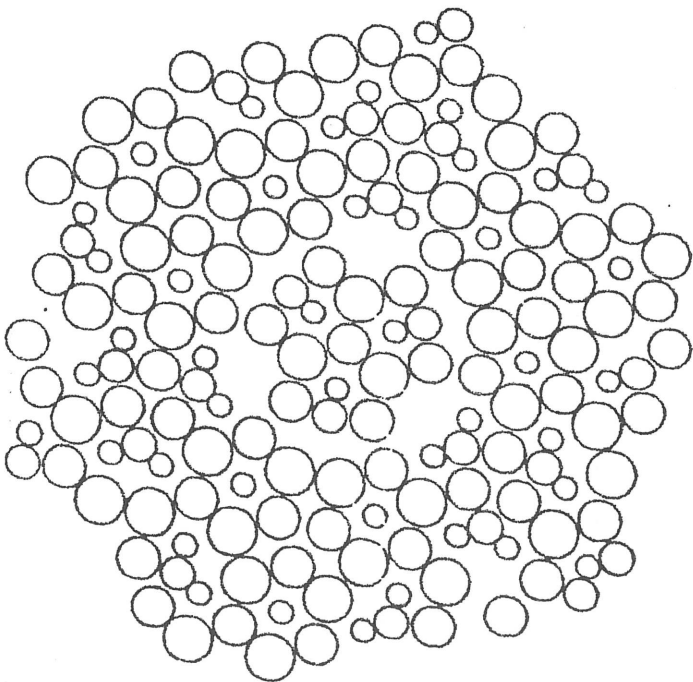
C 5-4.56



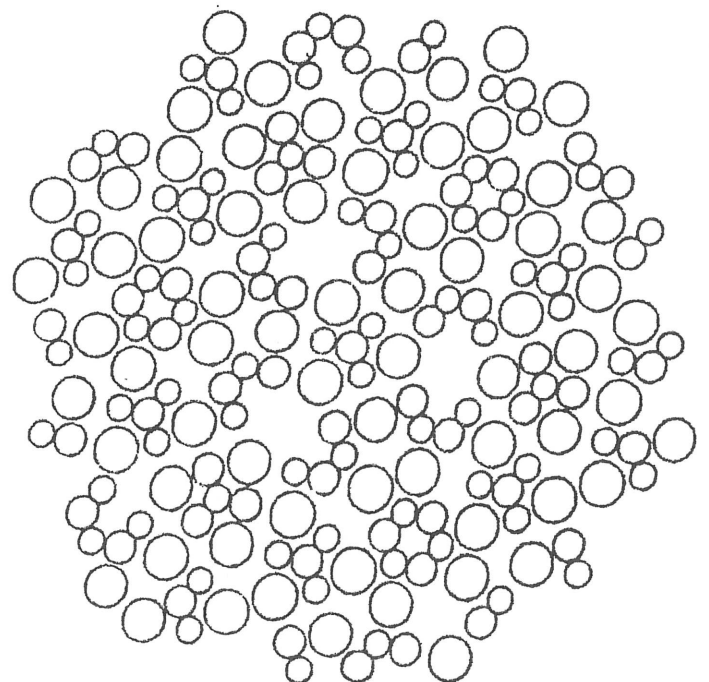
C 3-0



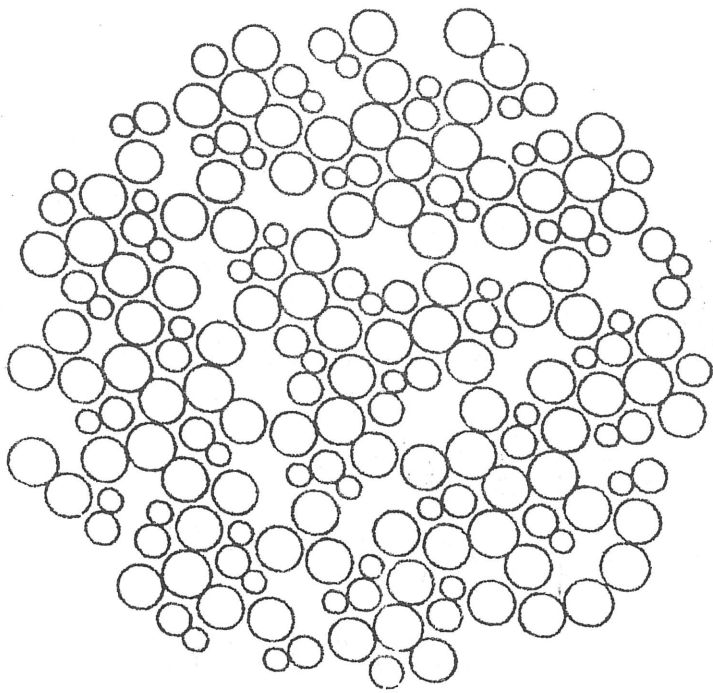
C 3-0.12



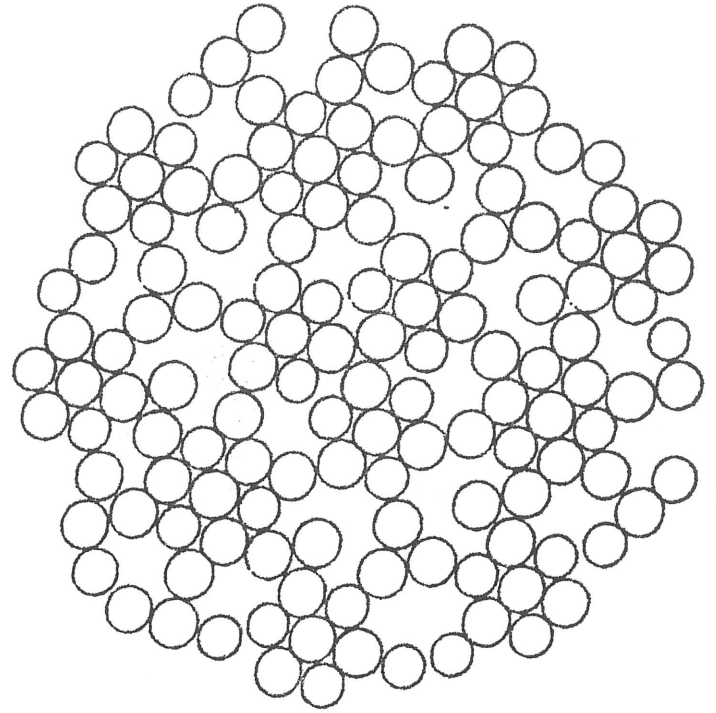
C 3-0.24



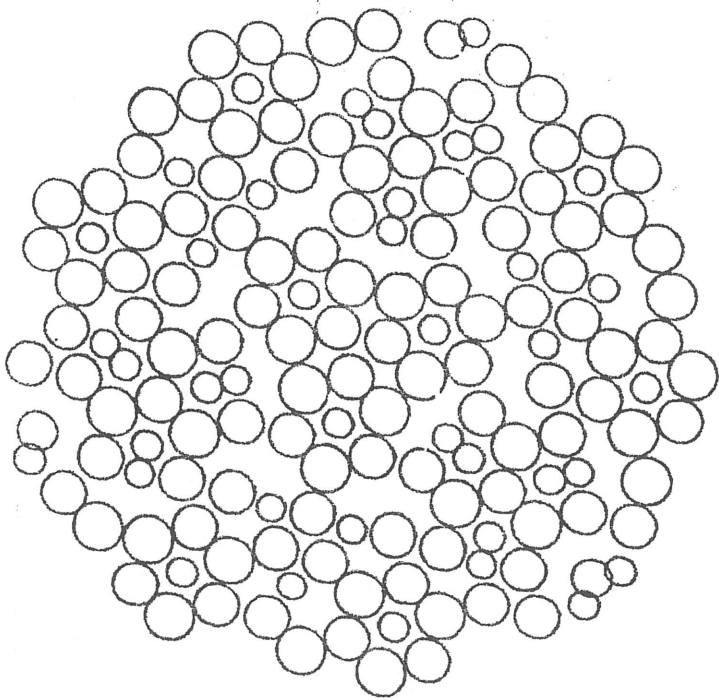
C 3-0.36



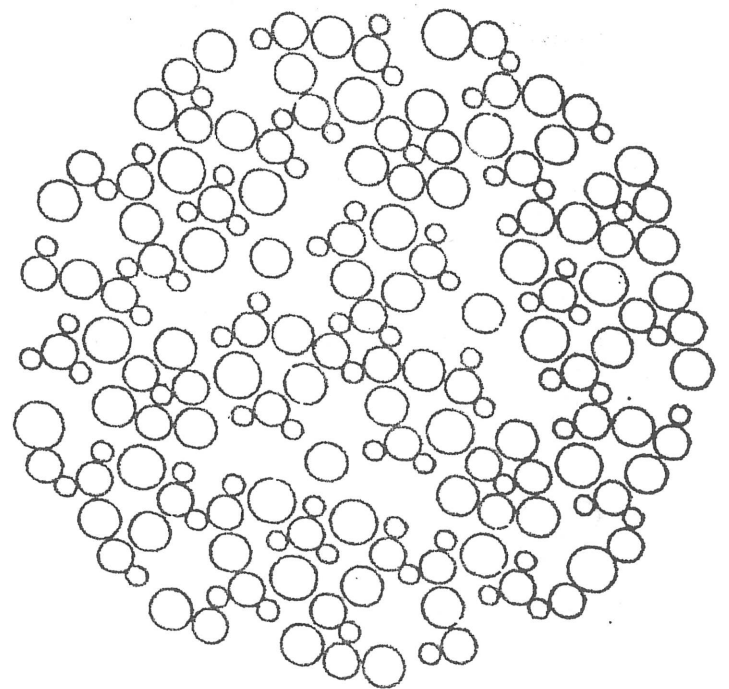
C 3-0.60



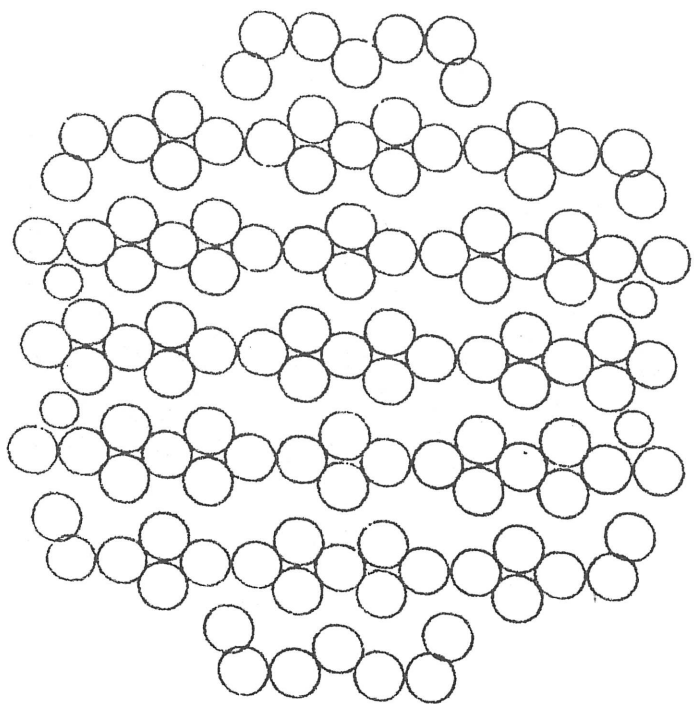
C 3-0.72



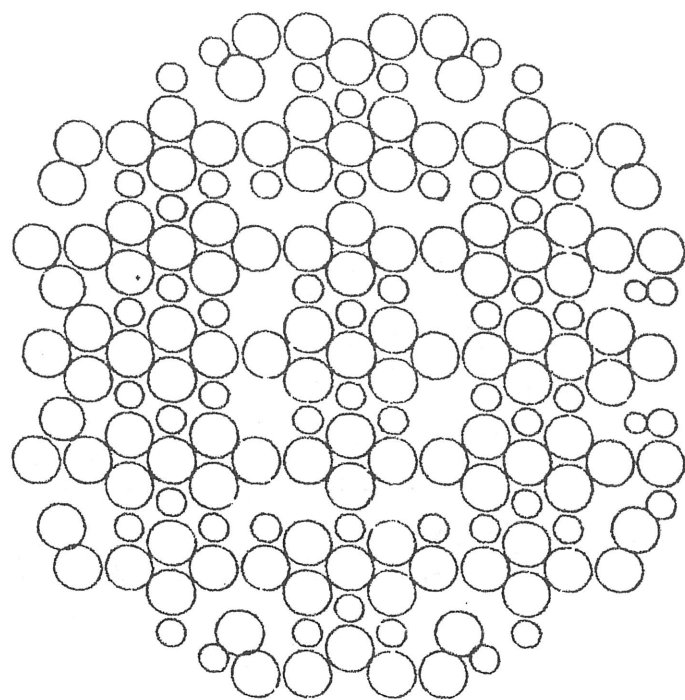
C 3-0.84



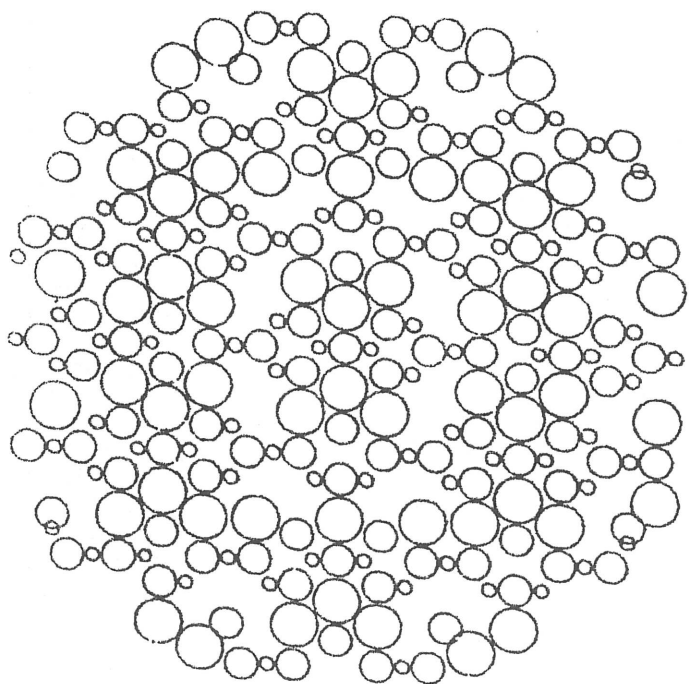
C 3-1.20



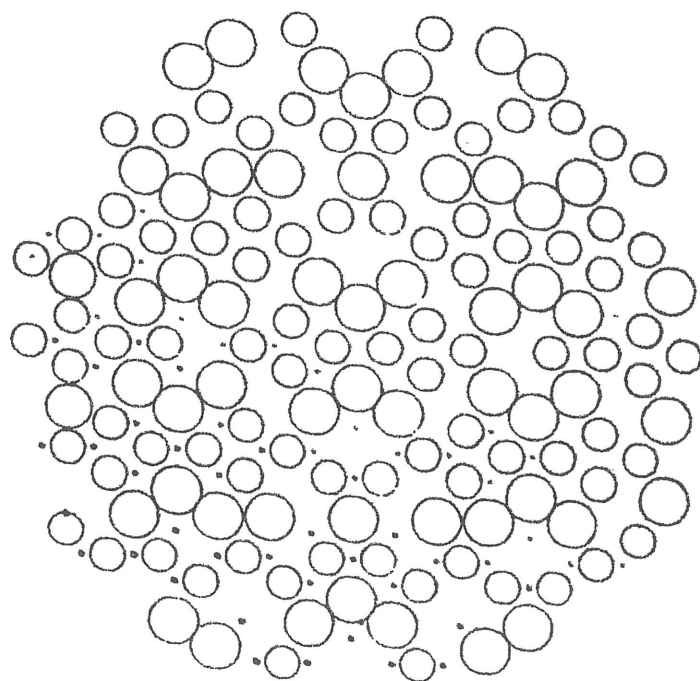
C 2- 0



C 2-0.12

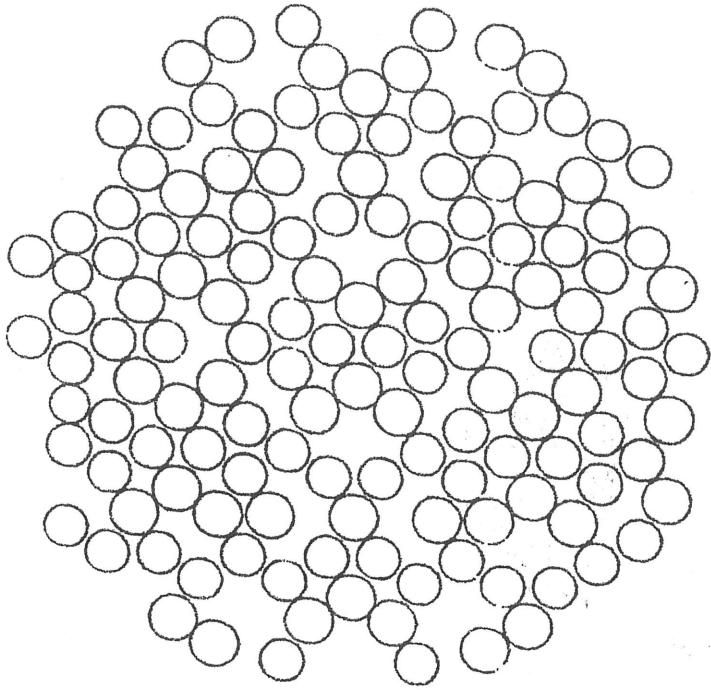


C 2-0.36

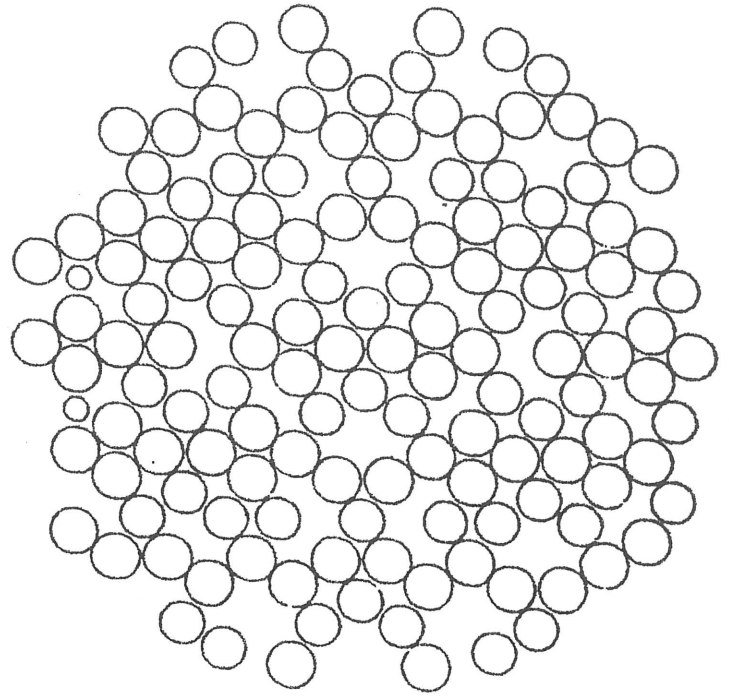


C 2-0.48

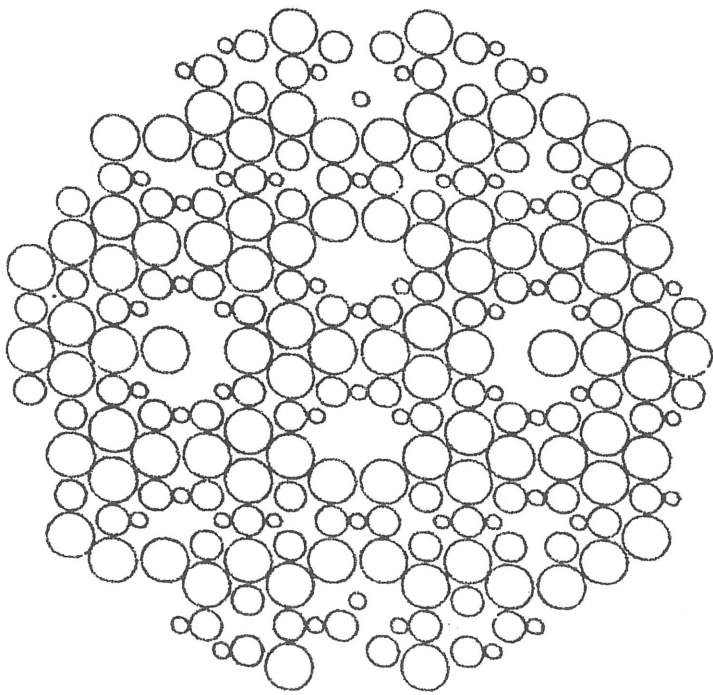




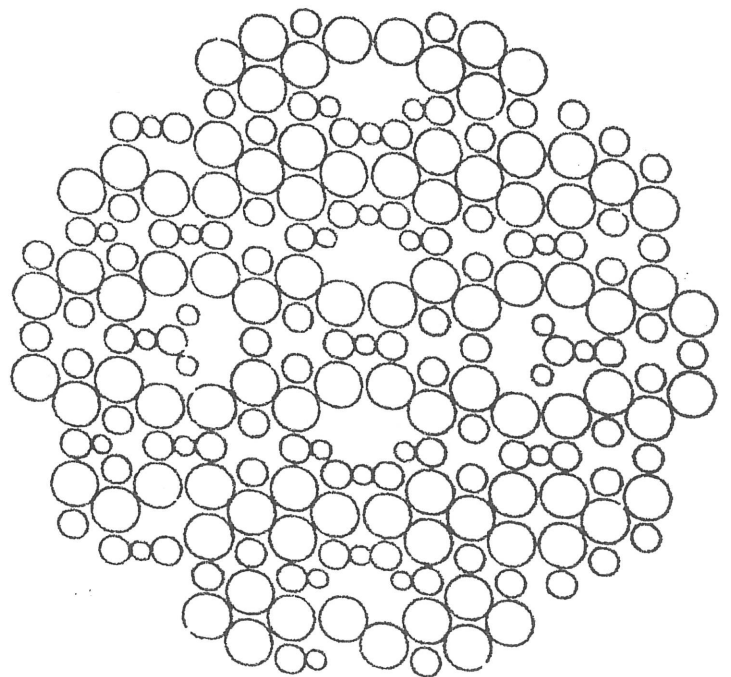
C 2-0.60



C 2-0.72



C 2-0.96



C 2-1.20

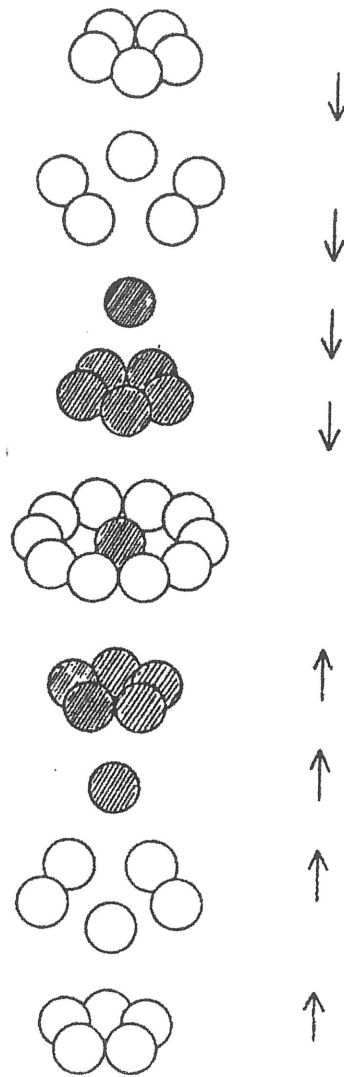


FIG 4 - Empilement de 43 phères, éclaté le long d'un axe quinaire. Les sphères hachurées appartiennent à l'icosaèdre interne de 13 sphères.

penser qu'à une température non nulle cette structure va pouvoir évoluer facilement, ces cavités pouvant être occupées par une sphère voisine, créant ainsi un vide qui, à son tour, provoquera le déplacement d'une autre sphère. En d'autres termes, il y aura création de "défauts" par rapport à la structure optimale déterminée ici.

## 5.2 FONCTION DE DISTRIBUTION DE PAIRES (F.D.P.)

Comme son nom l'indique, la FDP donne le nombre de paires de centres séparés par une distance  $d$ , en fonction de  $d$ . Il s'agit, certes, d'une information très partielle sur la structure, puisqu'il s'agit de la projection sur une seule dimension d'informations tridimensionnelles ; elle a cependant une grande importance, car c'est cette fonction que l'on peut déduire, par le calcul, des mesures expérimentales de diffraction de R.X. ou d'électrons.

La FDP permet donc une comparaison du modèle avec l'expérience, et avec les autres modèles, du fait que tous les auteurs de modèles ont calculé et publié la FDP correspondante. Il faut toutefois remarquer que du fait que la FDP donne une information tronquée sur la structure, l'obtention d'une FDP d'allure convenable ne prouve pas la validité d'un modèle, mais peut seulement mettre éventuellement en évidence ses incorrections.

Nous avons donc construit les FDP des différents modèles définis précédemment. Ces FDP ont été construites avec un pas de 0,01 u.l. c'est-à-dire que la distance entre chaque paire de centres de l'agrégat considéré est calculée, et la valeur de la FDP correspondant à l'intervalle considéré est augmentée de 1. On a calculé les FDP sur tous les agrégats, avant et après relaxation.

La fig. (5) et (6) montre les FDP de l'agrégat C et CC. La plus petite distance relevée est 0,96 u.a.. C'est pourquoi nous avons choisi cette valeur comme diamètre de sphères dures dans les modèles de sphères dures associés dont les coupes ont été montrées précédemment : c'est le diamètre maximum pour lequel il n'y a aucune interpénétration. Un second pic se trouve très proche, à 1,02. Les autres pics se trouvent aux distances 1,40 et 1,43 ; 1,64 , 1,90 et 1,93 ; 2,16 ; 2,30 et 2,32.

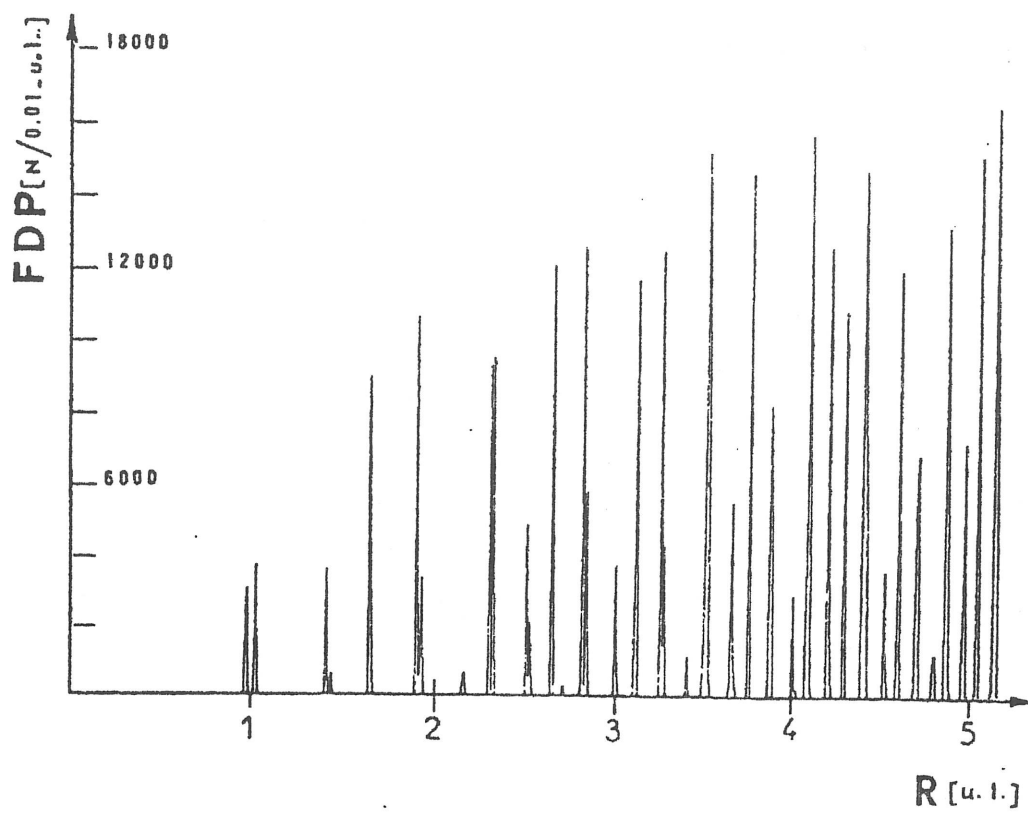


FIG 5

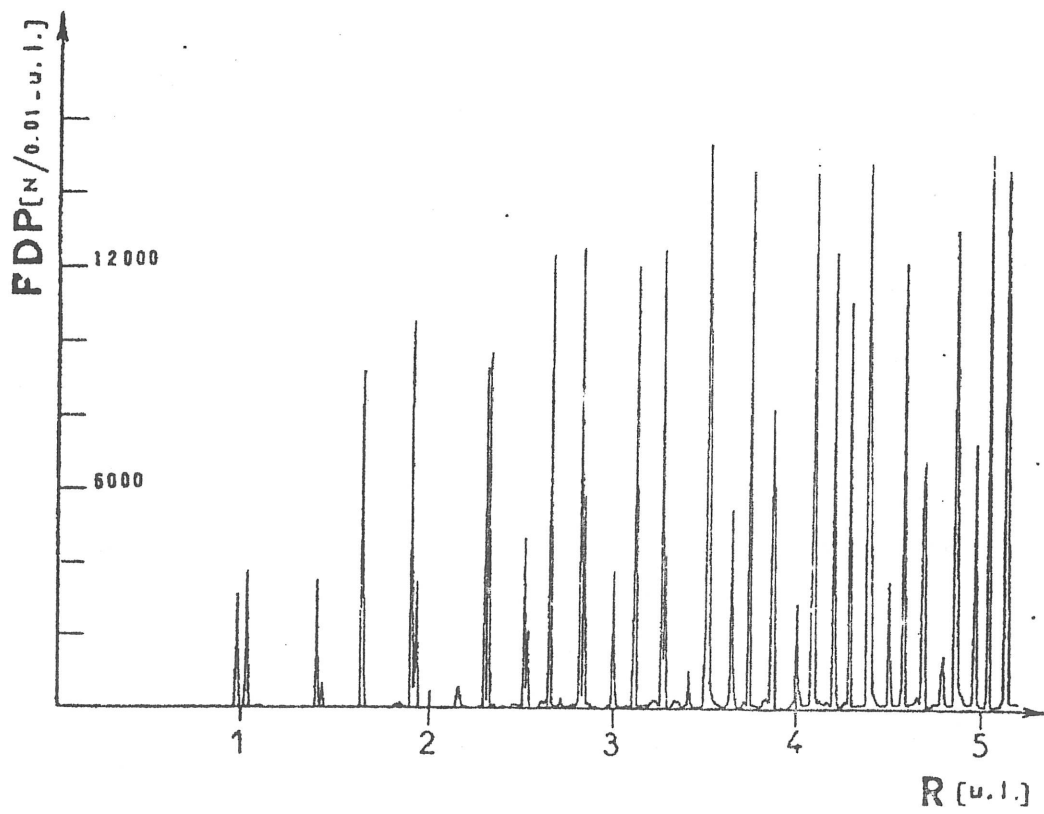


FIG 6

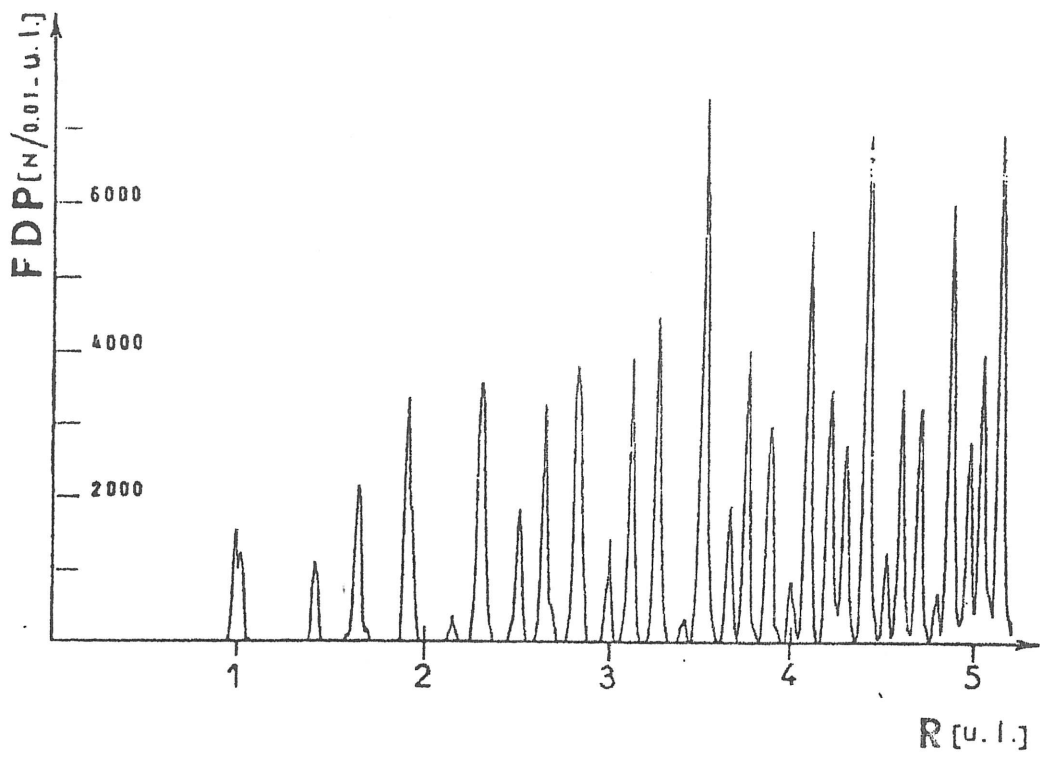


FIG 7

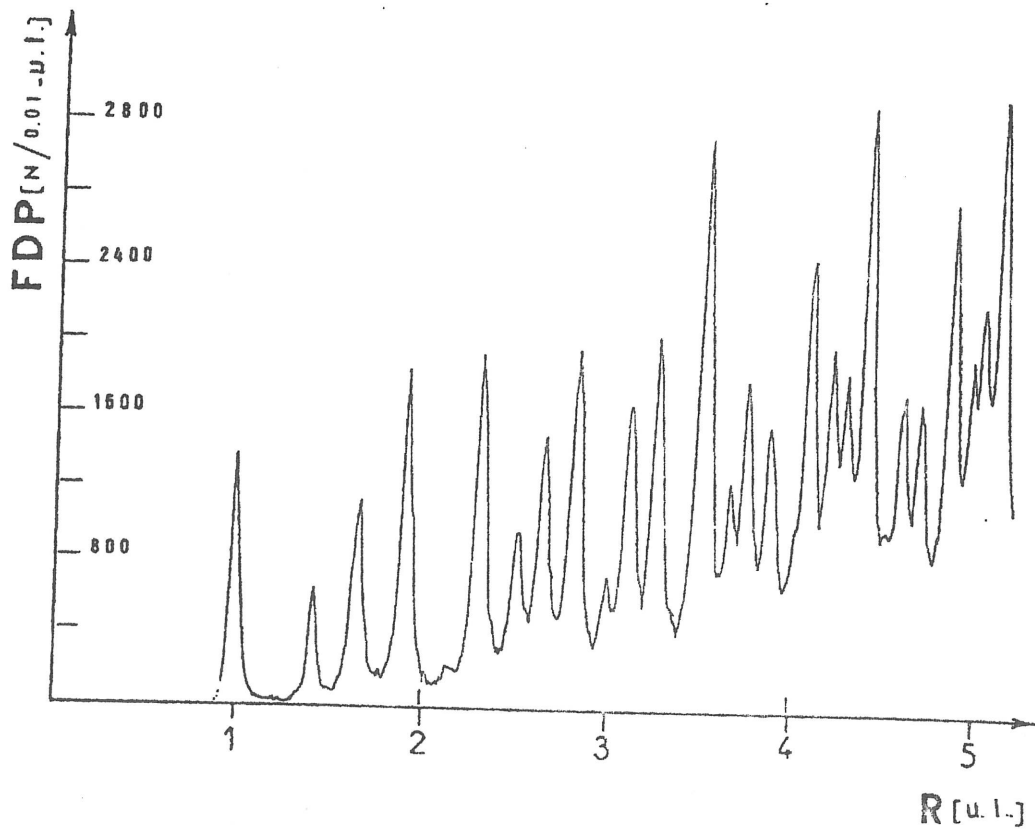


FIG 8

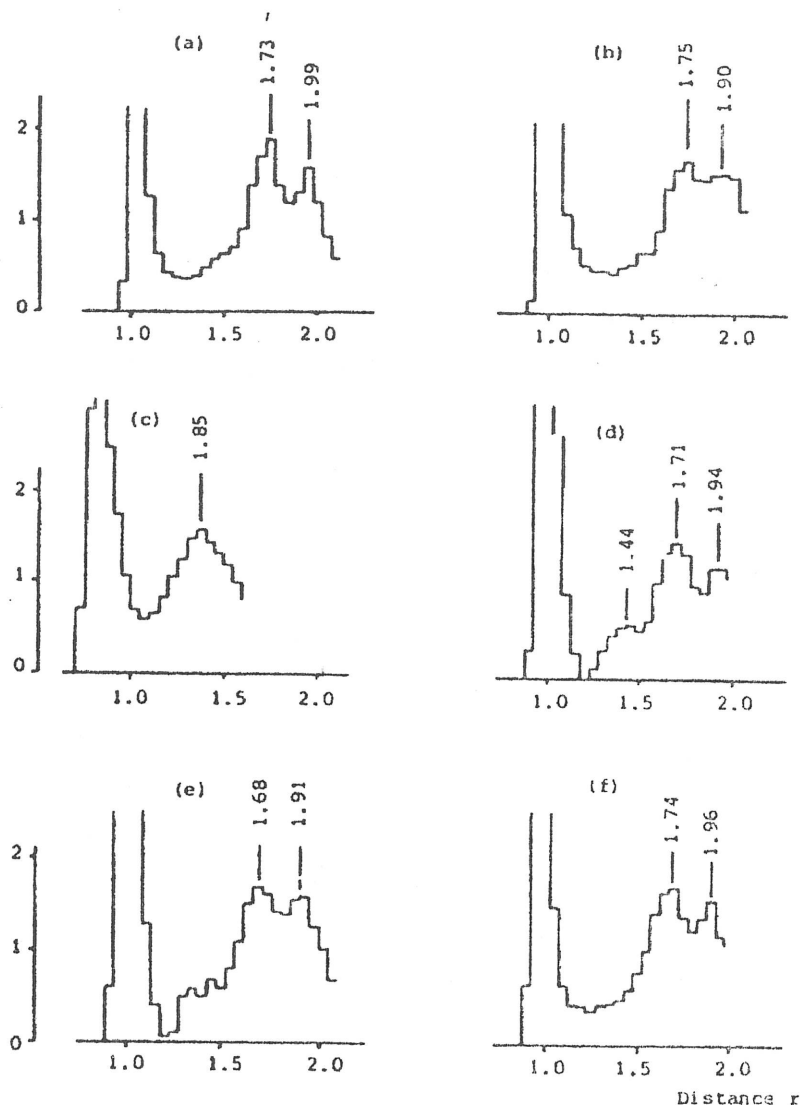


FIG 9 - F.D.P. de différents modèles de sphères dures relaxés d'après J.L. FINNEY (94)

a) BARKER, HOARE, FINNEY (76)	Modèle compact de sphères dures de 999 sp (partie centrale du modèle de BERNAL) rel sous un potentiel de Lennard-Jones avec b libres
b) BENNETT et FINNEY (95)	Même modèle que a), relaxé sous le même potentiel, mais avec une couche extérieure fix
c) BARKER, FINNEY, HOARE travail non publié, cité par FINNEY (94)	Même modèle que a), relaxé sous un potentiel de Morse, avec bords libres
d) BARKER, FINNEY, HOARE travail non publié, cité par FINNEY (94)	Même modèle que a), relaxé sous un potentiel de Morse tronqué, avec bords libres
e) VON HEIMENDAHL (96)	Modèle de 888 construit, selon l'algorithme BENNETT (80), relaxé sous un potentiel de tronqué, avec bords libres
f) BARKER, FINNEY, HOARE travail non publié, cité par FINNEY (94)	Modèle de sphères dures, de densité 0.60, sous un potentiel de Lennard-Jones avec b libres

Ces pics sont très étroits. Ils évoquent de ce fait une structure cristalline, mais leurs positions sont bien caractéristiques d'une structure non cristalline, sauf le pic à 1,4, qui n'a que peu été observé jusqu'ici dans les structures non cristallines. Les positions autour de 1 ; 1,64 ; 1,92 notamment, correspondent bien aux maximums couramment mesurés sur des corps amorphes.

Après relaxation, il y a élargissement des pics. Les pics restent cependant très étroits, et leur position ne varie pas, ce qui montre que nous avons bien une structure métastable à peu de chose près. Les fig. (7) et (8) montrent C' après 10 et 50 cycles. Les pics très proches sont fondus en un seul mais, dans l'ensemble, les pics restent nettement distincts.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux des autres modèles et les résultats des expériences. La fig. (9) montre les FDP d'un certain nombre de modèles cités au chapitre 3, après relaxation sous divers potentiels, qui semblent les modèles les plus réalistes. En effet, pour ces modèles, les hauteurs relatives des pics autour de 1,7 et 1,95 sont correctes, ce qui n'est pas le cas pour les modèles de sphères dures. On constate que le pic autour de 1,4 existe pour deux modèles, ceux de BERNAL (d) et HEIMENDAHL (e), après relaxation sous un potentiel de Morse tronqué.

En ce qui concerne les positions précises des maximums, la table suivante donne quelques résultats expérimentaux et calculés sur les modèles. On représente le rayon du n<sup>ème</sup> maximum :

Elément	Mesures expérimentales			Auteurs
	r2/r1	r3/r1	r4/r1	
Ni	1,65	1,90	2,56	Davies et Grundy (37) (1971)
Co	1,65	1,90	2,57	
Fe	1,67	1,96	2,51	Ichikawa (40) (1973)
Ni	1,71	1,93	2,55	
Co	1,69	1,93	2,49	Leung et Wright (43) (1974)
Cr	1,66	1,91	2,49	
Mn	1,67	1,96	2,48	
Fe	1,67	1,96	2,49	

Valeurs Calculées				
Elément	r2/r1	r3/r1	r4/r1	Auteurs
	1,73	1,99	2,68	Finney (73) (1970)
	1,68 1,73	2,00 2,00		Bennett critère local (80) (1972) " global "
	1,65	2		Sadoc (84) (1973)
	1,67	2,00		Leung et Wright (53) (1974)
	1,70 1,69	1,93 1,92		ce travail après élargissement

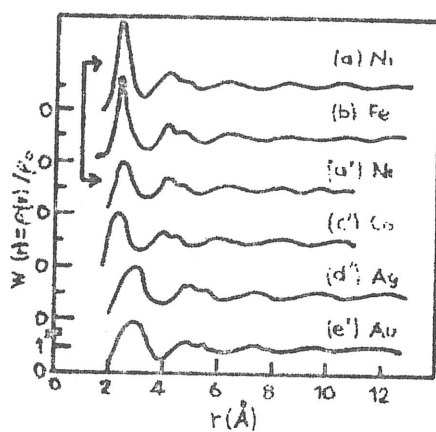
Pour estimer la validité de notre modèle, il faut considérer qu'un corps ayant une telle structure subira un élargissement des pics de la FDP en raison de deux facteurs principaux : la température non nulle, provoquant une oscillation des atomes autour de leurs positions d'équilibre, et la création de "défauts", entraînant un déplacement plus ou moins grand de certains atomes à partir de la position idéale définie par le modèle. Le second facteur est d'ailleurs, en partie, la conséquence du premier.

Nous avons représenté le second facteur en attribuant une probabilité de répartition Gaussienne à chaque distance de paire, c'est-à-dire qu'une distance de paire  $d$  sera remplacée par une gaussienne  $G(r) = K \exp(-A(d-r)^2)$  normalisée, c'est-à-dire telle que  $\int_0^\infty G(r) dr = 1$ .  $A$  est proportionnel à  $1/d$  (ce qui entraîne  $K$  proportionnel à  $1/\sqrt{d}$ ). Ce traitement est semblable à celui effectué par FRANCHETTI (97) pour déduire un modèle d'amorphe à partir d'un réseau dans ce qui est appelé le "modèle du quasi-réseau".

Le facteur température est probablement faible, par rapport au second facteur. Il peut être représenté en multipliant  $G(r)$  par un facteur également Gaussien, de la forme  $\alpha e^{-\beta(d-r)^2}$ . On peut considérer, avec une bonne approximation, que  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être inclus respectivement dans  $K$  et  $A$ .

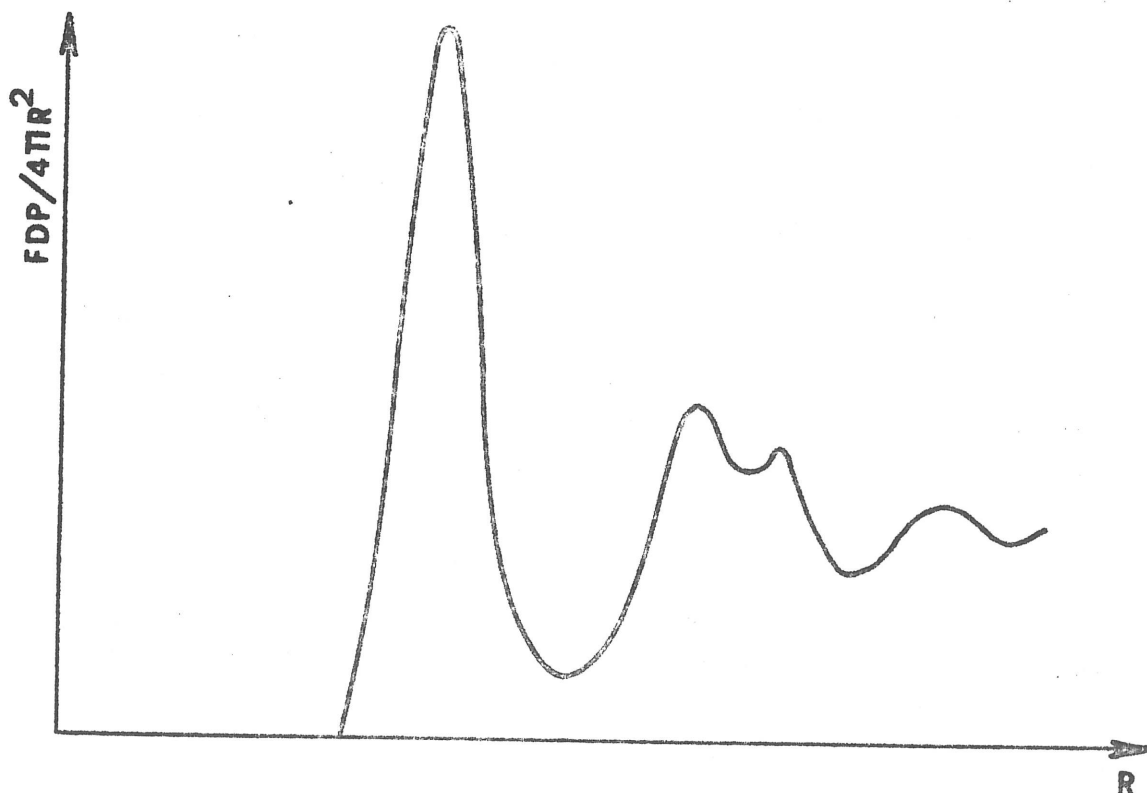
La fig. (11) montre les FDP déduites des fonctions d'interférence de différents métaux de transition (98). La fig. (12) montre la FDP déduite d'un alliage,  $Fe_{83}B_{17}$ , calculée d'après les données de WASEDA et col. (47). La FDP de notre modèle est représentée fig. (10) et la FDP fig. (13). (A titre de comparaison, la FDP d'un dépôt de Co (42) est représentée fig. (14)).





F.D.P. réduites de quelques métaux de transition  
calculées par CARGILL (98) d'après :

- a) ICHIKAWA (40)
- b) ICHIKAWA (40)
- a'
- c'
- d' DAVIES et GRUNDY (37)
- e'



F.D.P. réduite de Co non-cristallin, d'après  
DAVIES et GRUNDY (37)

FIG 11

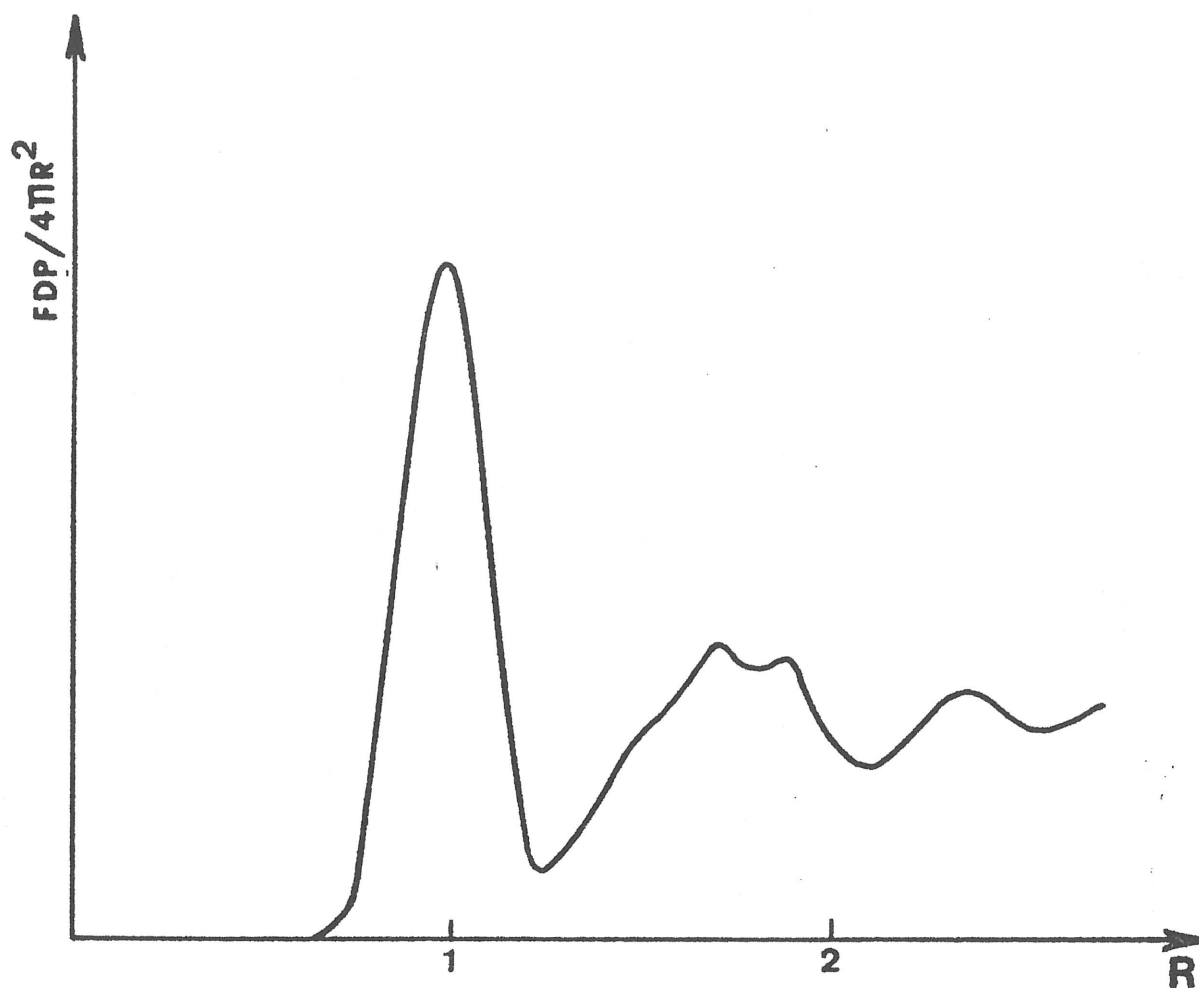


FIG 10 - F.D.P. réduite du modèle

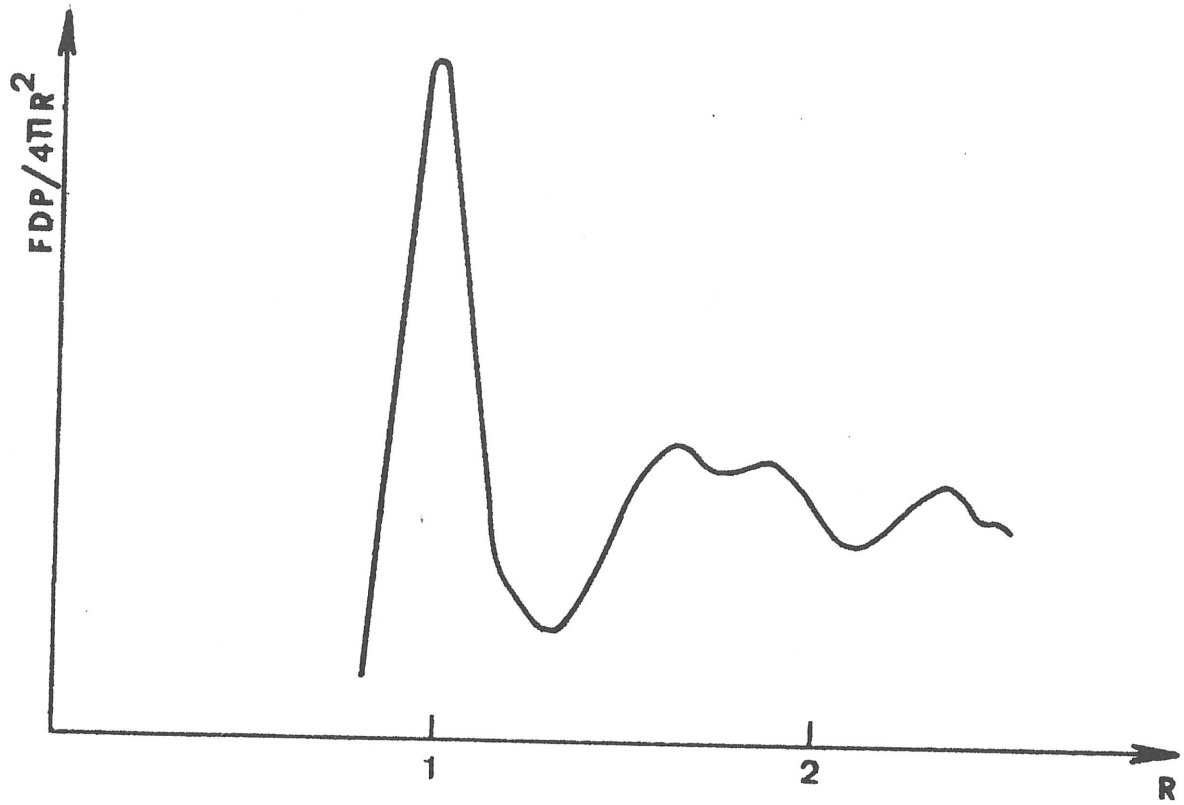


FIG 12 - F.D.P. réduite d'un alliage  $Fe_{84}B_{16}$   
d'après les données de WASEDA (47)

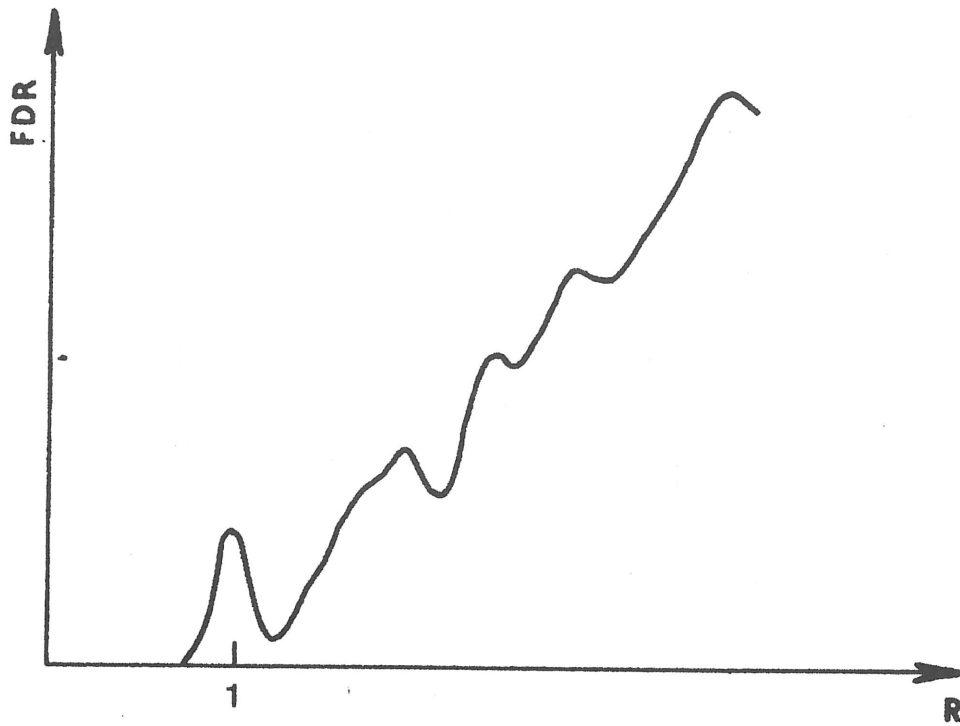


FIG 13 - F.D.R du modèle

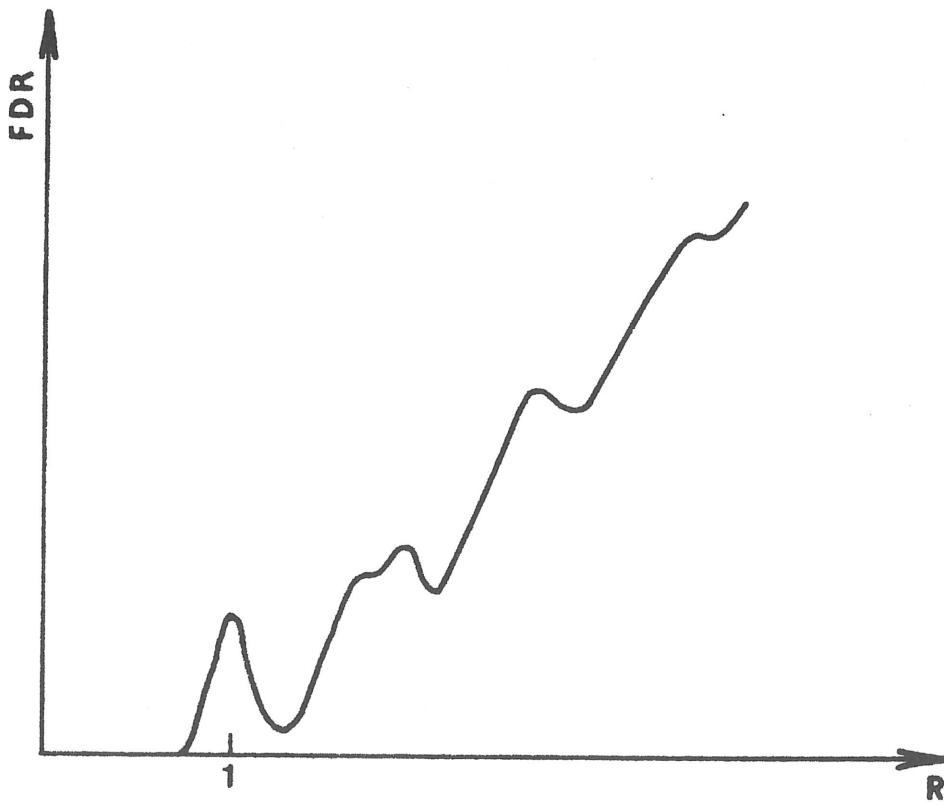


FIG 14 - F.D.R. d'un dépôt de C. à 4° K  
d'après LEUNG et WRIGHT (42)

Ses principales caractéristiques sont les suivantes : le second pic est subdivisé en deux sous-pics, de hauteur sensiblement égales, le premier légèrement plus grand que le second. A l'avant de ce pic apparaît un renflement dû à la présence de distances 1,4 (cf. FDP non relaxée).

Ce renflement vers 1,4 (qui reste beaucoup plus faible que dans le cas du CFC) apparaît sur les FDP des modèles de sphères dures relaxés sous un potentiel de Morse tronqué (cf. fig (9c)). Il apparaît également pour les agrégats d'Argon d'une taille supérieure à 50 atomes obtenus par FARGES et col. (87,88). La FDP des métaux de transition ne présente pas ce renflement. Par contre, certains alliages comme le  $\text{Fe}_{84}\text{P}_{16}$ , présentent ce renflement, avec des sous-pics de hauteurs sensiblement égales pour le 2e pic, et présentent ainsi une FDP d'allure très semblable à celle de notre modèle. Dans notre modèle, les distances 1,4 se produisent entre des sphères de la couche externe de 30 sphères. Dans cette couche, dont la structure est visible sur la figure A, on peut penser qu'il peut y avoir assez facilement des déplacements, par rotation d'une couronne de 5 atomes autour d'un axe quinaire, par exemple. Ceci nous conduit à avancer l'hypothèse suivante : un métal ayant la structure de notre modèle à très basse température pourra se réarranger à température un peu plus élevée, et le pic de 1,4 glissera vers le pic de 1,7, il ne sera plus apparent, alors que le sous-pic de 1,7 sera renforcé et deviendra alors plus grand que le sous-pic de 1,93. Au contraire, avec la présence d'une petite quantité d'atomes de métalloïde, venant se placer dans certaines cavités, l'évolution est bloquée et la structure stabilisée. Le fait que les atomes de métalloïde stabilisent les structures non-cristallines est d'ailleurs bien connu, et les métaux de transition ne peuvent être obtenus à l'état non cristallin et à température ambiante que lorsqu'ils sont alliés avec environ 5 à 20 % de métalloïde.

### 5.3 LA DENSITE

La densité est une caractéristique importante d'un modèle structural. Bien que le modèle dont il s'agit ici ait été élaboré à partir d'une énergie d'interaction maximum, et non d'une densité maximum, ce qui est le cas de beaucoup de modèles, il est intéressant de calculer sa densité et de la comparer aux résultats donnés dans la littérature.

Ces résultats concernent souvent des modèles de sphères dures. Nous allons donc calculer la densité de trois façons différentes :

- 1) La densité du modèle de sphères dures associé à notre modèle constitué de sphères de 0,96 u.l. de diamètres concentriques aux sphères de notre modèle, et qui est représenté sur les coupes.
- 2) La densité du même modèle de sphères dures, complété de 32 sphères dans les cavités qui ont été détectées dans le modèle (cf. paragraphe 5.1).
- 3) La densité du modèle de sphères molles, considérant que ces sphères sont déformées, mais conservent cependant le même volume correspondant à celui d'une sphère de diamètre 1 u.l..

La densité a été calculée selon la méthode utilisée par MASON (99) et par ADAMS et MATHESON (81). On considère que les sphères ont la densité 1 et que l'espace entre les sphères à la densité 0. On calcule la densité dans un volume sphérique  $S(R)$  centré à l'origine et de rayon  $R$ , en fonction de  $R$ . La méthode est la suivante : toutes les sphères entièrement incluses dans  $S(R)$  sont d'abord comptées. Puis, pour les sphères coupées par la surface de  $S(R)$ , le volume de sphère situé à l'intérieur de  $S(R)$  est calculé. Le volume commun à deux sphères de rayons  $r$  et  $r_0$  dont les centres sont séparés par une distance  $d$  est :

$$V = (\pi/3) 2r^3 + 2r_0^3 + d^3 - 3d(a^2 + r_0^2)$$

où  $a = (r^2 + d^2 - r_0^2)/2d$

et  $r > r_0$

La densité calculée pour le modèle de sphères dures associé à l'agrégat initial A de 1684 sphères, après quelques oscillations atteint la valeur 0,614 pour un rayon du domaine étudié de 4,93 u.l.. Il y a ensuite une petite décroissance jusqu'à 0,59 pour 6 u.l.. Après relaxation, il y a de légers changements, mais seulement pour de faibles valeurs de  $R$ . Pour l'agrégat complété, CA, la densité atteint une valeur de 0,63 pour redescendre à environ 0,61. Ces valeurs sont proches de la densité maximum d'un agrégat de sphères dures extrapolée à partir des mesures expérimentales par FINNEY (69) et SCOTT et KILGOUR (100) qui est de 0,633, et proche également des résultats obtenus par MATHESON (101) et ICHIKAWA (83).

Si on considère que l'agrégat est constitué de sphères molles de dia-

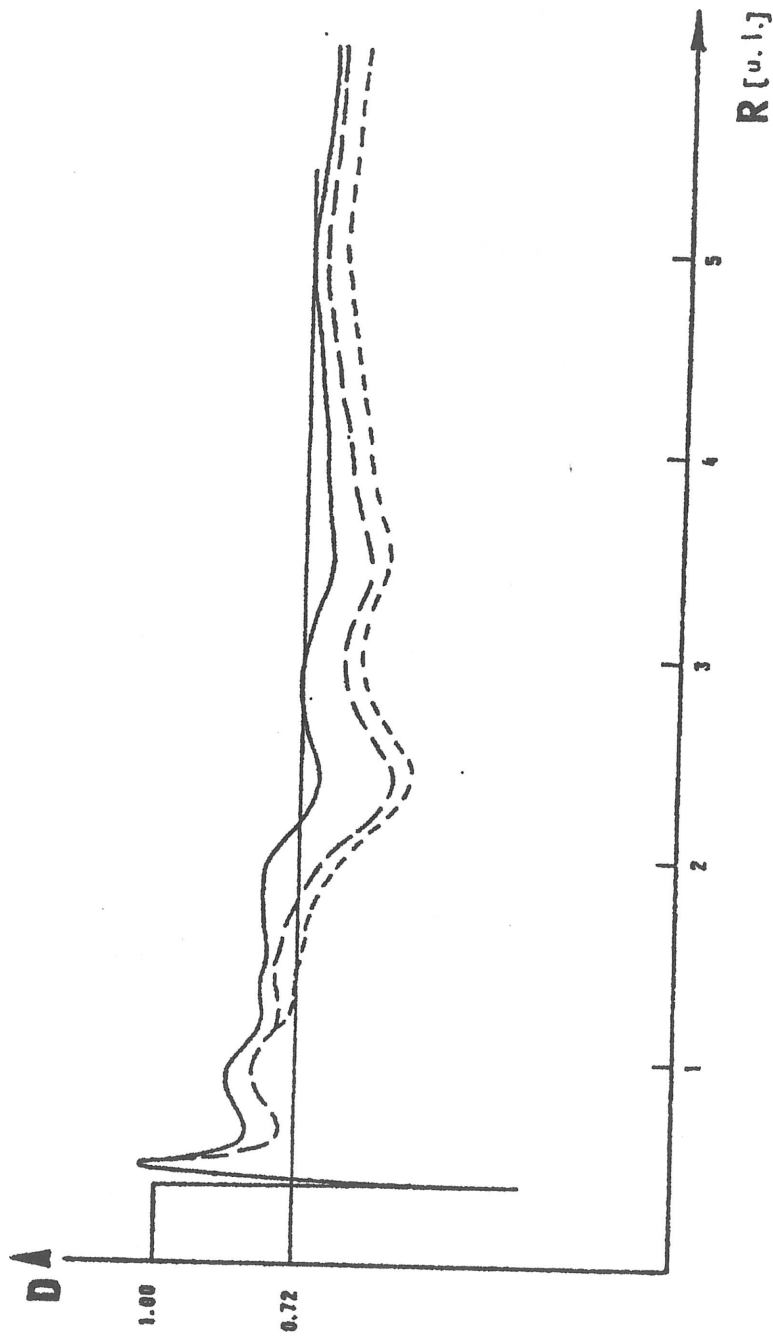


FIG 15 : Densité calculée à l'intérieur d'une sphère de rayon  $R$   
 trait hachuré court : densité de l'agrégat A' (relaxé) - sphères de rayon 0.96  
 trait hachuré long : densité de l'agrégat C' (complété et relaxé) - sphères de rayon 0.96.  
 trait plein : densité de C' en supposant les sphères de rayon 1 et déformées.

mètre 1 u.l., plus ou moins déformées, la densité atteinte 0,722 pour un volume sphérique de 4,90 u.l., et décroît à 0,68 pour 6 u.l..

Ces derniers résultats sont très proches de ceux obtenus, avec les mêmes conventions, par EGAMI et col. (102) sur le modèle de MAEDA et TAKEUCHI (86)(103).

Ces résultats sont reportés sur la fig. (15).

#### 5.4 ENERGIE D'INTERACTION

Ce modèle ayant été construit à partir du principe de minimisation de l'énergie, il est évidemment intéressant de calculer son énergie potentielle d'interaction. Comme le potentiel de Lennard-Jones utilisé ici est normalisé, c'est-à-dire que l'énergie minimale d'interaction de deux centres est prise pour unité d'énergie (u.e.), la valeur de l'énergie par atome donne très directement une idée de la coordinence moyenne.

Comme nous l'avons vu dans le § 5.2, le modèle construit est très proche d'une configuration métastable. Lors de la relaxation, on atteint très vite une configuration d'équilibre voisine de la configuration initiale, et lors des derniers cycles, la fluctuation de l'énergie totale d'interaction est de l'ordre de 0,1 unité d'énergie (u.e.).

Pour éviter les effets de bord, on a calculé l'énergie d'interaction de tous les centres situés à l'intérieur d'une sphère de 6 u.l. de rayon. Ces centres ont tous un environnement complet de proches voisins, non perturbé par les effets de bord.

Dans le calcul, le potentiel a été écranté au-delà d'une distance 1. 5. On considère qu'au-delà, deux atomes ne peuvent plus être vraiment considérés comme proches voisins, et que l'interaction est certainement écrantée par d'autres atomes.

Pour les 1018 atomes centraux de A' (A relaxé), l'énergie totale est de



- 11296 u.e., ce qui donne une énergie moyenne par atome de - 11,2 u.e. Pour les 1050 atomes centraux de l'agrégat complété et relaxé CA', l'énergie totale est - 11165 u.e. soit une énergie moyenne par atome de - 10,65 u.e..

L'occupation des sites intersticiels ne modifie pas sensiblement l'énergie totale d'interaction. L'énergie par atome est un peu plus basse, du fait que les intersticiels se trouvent dans des positions énergétiquement moins favorables.

La coordination moyenne est de l'ordre de 11, ce qui est normal pour un modèle compact non cristallin.

Les auteurs de modèles n'ont malheureusement pas choisi des potentiels d'interaction normalisés et de même nature, et ne calculent pas généralement l'énergie potentielle d'interaction de leur modèle. Il n'est donc malheureusement pas possible de faire des comparaisons sur cette caractéristique.

## 5.5 ANALYSE LOCALE - COEFFICIENTS ELASTIQUES LOCAUX

### 551 Introduction

Une structure cristalline se définit de façon simple, par la donnée des coordonnées des atomes dans la maille élémentaire, et de la nature du réseau. Par contre, pour définir complètement une structure non cristalline, il faut donner les coordonnées de tous les atomes de la structure. L'environnement de chaque atome est différent, et il est difficile d'extraire de la masse des données des renseignements permettant une description simple des caractéristiques. La FDP ne donne qu'une information structurale tronquée.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les premières méthodes de caractérisation ont fait appel à la géométrie statistique. BERNAL (71), FINNEY (72) et leurs collaborateurs ont cherché d'abord à caractériser la forme des cavités contenues dans leurs modèles, et à les classer en un nombre limité de types. Il est possible aussi de considérer les polyèdres de Voronoi, qui

caractérisent la répartition des plus proches voisins de chaque atome. Ces méthodes donnent des renseignements intéressants. Cependant, il est difficile de relier les résultats de cette géométrie statistique à des propriétés physiques mesurables expérimentalement.

Une autre méthode d'analyse locale a été développée, initialement pour l'étude des défauts dans les métaux, par BASINSKI et al. (104), DUESBERRY, VITEK et BOWEN (105) et VITEK (106). Cette méthode a été appliquée plus récemment par EGAMI et al. (102) à un modèle de structure non cristalline élaboré par MAEDA et TAKEUCHI (86) et a permis de caractériser dans ce modèle des régions de haute symétrie et faible tension, et des régions de basse symétrie et forte tension.

C'est une méthode semblable qui a été appliquée ici (103).

#### 552 Coefficients élastiques locaux : C.E.L. - Définition

Rappelons que l'interaction entre deux atomes séparés par une distance  $r$  est représentée par le potentiel de paire  $U(r) = -2r^{-6} + r^{-12}$ .

$$U(r) = -2r^{-6} + r^{-12} \quad (E1)$$

Le modèle établi ici est métastable sous ce potentiel. On va considérer les structures locales, c'est-à-dire que chaque centre sera considéré à son tour comme fixe, l'origine étant prise en ce point, et les positions des centres voisins définies par des vecteurs,  $A_i$ . Une déformation locale définit le tenseur des déformations par la relation :

$$A_i = (1 + \epsilon)A_i \quad (E2)$$

où  $A_i$  est le nouveau vecteur définissant la position du centre d'indice  $i$ . On définit classiquement (107) un vecteur de déformation  $\epsilon$  par la relation :

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 2\epsilon_{xx}, \quad \epsilon_2 = 2\epsilon_{yy}, \quad \epsilon_3 = 2\epsilon_{zz} \\ \epsilon_4 &= \epsilon_{yz} + \epsilon_{zy}, \quad \epsilon_5 = \epsilon_{xz} + \epsilon_{zx}, \quad \epsilon_6 = \epsilon_{xy} + \epsilon_{yx} \end{aligned} \quad (E3)$$

La variation de  $r_i = A_i$  peut être décomposée en deux parties d'ordre croissant en puissances de  $\epsilon$

$$dr_i = dr_i^{(1)} + dr_i^{(2)} \quad (E4)$$

et les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés. Si  $\alpha, \beta, \gamma$  sont les

coordonnées de A, les termes correctifs sont :

$$rdr^{(1)} = \overline{\alpha^2 : \beta^2 : \gamma^2 : \beta\gamma : \gamma\alpha : \alpha\beta} \quad [E] \quad (E5)$$

où  $\varepsilon$  est un vecteur colonne

$$2rdr^{(2)} = \overline{\varepsilon^t} \begin{pmatrix} \alpha^2 & 0 & 0 & 0 & \alpha\gamma & \alpha\beta \\ 0 & \beta^2 & 0 & \beta\gamma & 0 & \alpha\beta \\ 0 & 0 & \gamma^2 & \beta\gamma & \alpha\gamma & 0 \\ 0 & \beta\gamma & \beta\gamma & \beta^2 + \gamma^2 & \alpha\beta & \alpha\gamma \\ \alpha\gamma & 0 & \alpha\gamma & \alpha\beta & \alpha^2 + \gamma^2 & \beta\gamma \\ \alpha\beta & \alpha\beta & 0 & \alpha\gamma & \beta\gamma & \alpha^2 + \beta^2 \end{pmatrix} [E] \quad (E6)$$

où  $\overline{\varepsilon^t}$  est le vecteur ligne transposé de  $[E]$

La variation  $U_i$  du potentiel provenant de la déformation peut s'écrire (jusqu'aux termes du second ordre en  $\varepsilon$ ) :

$$\Delta U_i = dr_i^{(1)} \frac{\partial U_i}{\partial r} + dr_i^{(2)} \frac{\partial U_i}{\partial r} + \frac{1}{2} (dr_i^{(1)})^2 \frac{\partial^2 U_i}{\partial r^2} \quad (E7)$$

Ceci peut être transformé en :

$$\Delta U_i = A_i + \varepsilon^t B_i + \varepsilon^t C_i \quad (E8)$$

avec une notation évidente qui permet de sommer sur tous les voisins  $i$  du centre considéré  $O$  où il s'agit de définir les coefficients élastiques locaux (C.E.L.)

$$\sum_i A_i = A, \quad \sum_i B_i = B \quad \text{et} \quad \sum_i C_i = C \quad (E9)$$

Les matrices  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont facilement déduites des équations (E5) et (E6) :

$$A = \sum \frac{\partial U_i}{\partial r} \times \frac{1}{r_i} \times \overline{\alpha_i^2 : \beta_i^2 : \gamma_i^2 : \beta_i \gamma_i : \alpha_i \gamma_i : \alpha_i \beta_i} \quad (E10)$$

$$B = \left[ \frac{\partial U_i}{\partial r_i} \cdot \frac{1}{2r_i} \right] \times \begin{bmatrix} \alpha_i^2 & 0 & 0 & 0 & \alpha_i \gamma_i & \alpha_i \beta_i \\ 0 & \beta_i^2 & 0 & \beta_i \gamma_i & 0 & \alpha_i \beta_i \\ 0 & 0 & \gamma_i^2 & \beta_i \gamma_i & \alpha_i \gamma_i & 0 \\ 0 & \beta_i \gamma_i & \beta_i \gamma_i & \beta_i^2 + \gamma_i^2 & \alpha_i \beta_i & \alpha_i \gamma_i \\ \alpha_i \gamma_i & 0 & \alpha_i \gamma_i & \alpha_i \beta_i & \alpha_i^2 + \gamma_i^2 & \beta_i \gamma_i \\ \alpha_i \beta_i & \alpha_i \beta_i & 0 & \alpha_i \gamma_i & \beta_i \gamma_i & \alpha_i^2 + \beta_i^2 \end{bmatrix} \quad (E11)$$

$$C = \left[ \frac{1}{2r_i^2} \frac{\partial^2 U_i}{\partial r_i^2} \right] \times \begin{bmatrix} \alpha_i^4 & \alpha_i^2 \beta_i^2 & \alpha_i^2 \gamma_i^2 & \alpha_i^2 \beta_i \gamma_i & \alpha_i^3 \gamma_i & \alpha_i^3 \beta_i \\ \alpha_i^2 \beta_i^2 & \beta_i^4 & \beta_i^2 \gamma_i^2 & \beta_i^3 \gamma_i & \alpha_i \beta_i^2 \gamma_i & \alpha_i \beta_i^3 \\ \alpha_i^2 \gamma_i^2 & \beta_i^2 \gamma_i^2 & \gamma_i^4 & \beta_i \gamma_i^3 & \alpha_i \gamma_i^3 & \alpha_i \beta_i \gamma_i^2 \\ \alpha_i^2 \beta_i \gamma_i & \beta_i^3 \gamma_i & \beta_i \gamma_i^3 & \beta_i^2 \gamma_i^2 & \alpha_i \beta_i \gamma_i^2 & \alpha_i \beta_i^2 \gamma_i \\ \alpha_i^3 \gamma_i & \alpha_i \beta_i^2 \gamma_i & \alpha_i \gamma_i^3 & \alpha_i \beta_i \gamma_i^2 & \alpha_i^2 \gamma_i^2 & \alpha_i^2 \beta_i \gamma_i \\ \alpha_i^3 \beta_i & \alpha_i \beta_i^3 & \alpha_i \beta_i \gamma_i^2 & \alpha_i \beta_i^2 \gamma_i & \alpha_i^2 \beta_i \gamma_i & \alpha_i^2 \beta_i^2 \end{bmatrix} \quad (E12)$$

Dans les matrices A et B, il y a seulement 6 quantités indépendantes, qui sont nulles si tous les  $r'_i$  sont égaux à  $r_0$ , valeur pour laquelle  $U(r)$  est minimum. Dans la structure considérée ici, de nombreuses distances interatomiques sont inférieures à  $r_0$  (contraction), et alors  $U' < 0$ . D'autres sont supérieures à  $r_0$  (dilatation) et alors  $U' > 0$ . La stabilité de la structure implique davantage de contractions que de dilatations, et ceci sera confirmé dans l'analyse numérique par le signe négatif des trois premiers coefficients de A.

Les symétries de la matrice C sont bien connues (107) et donnent naissance aux 6 relations de CAUCHY ; il y a donc seulement 15 paramètres indépendants dans C. Quand l'énergie locale totale U est dérivée en fonction de la déformation, on obtient la contrainte F :

$$F_K = \frac{\delta U}{\delta \varepsilon_k} = A_k + 2 [(B + C)\varepsilon]_k$$

où l'indice  $k$  désigne la  $k^{\text{ième}}$  colonne dans ces notations covariantes.  $A_k$  est la contrainte due aux fluctuations gelées, tandis que  $(B + C)$  est la matrice des coefficients de rigidité.  $C$  représente la matrice classique de compliance, tandis que  $B$  est la correction due aux fluctuations gelées.

On peut donner deux règles d'additivité pour les coefficients élastiques. Tout d'abord, il y a une règle d'additivité pour les CEL si les cavités sont occupées par de petits atomes, ou s'il y a un trou. Dans les deux cas, la variation pour les autres sites provient de l'uniformité de la contrainte  $\varepsilon$  dans la théorie de l'élasticité et de l'additivité des interactions de paire. Ainsi, les CEL sont additifs pour les atomes remplissant un site interstitiel ou quittant un trou, sous réserve qu'il n'y ait pas de réarrangements, ce qui est une première approximation. La seconde règle d'additivité concerne le passage des CEL aux coefficients élastiques globaux. On ajoute alors toutes les énergies  $\Delta U_i$  pour tous les atomes  $i$  qui appartiennent à la même unité de volume. Cette additivité est simple pour les potentiels de paire et conduit à ajouter les matrices  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  sur les deux indices  $i$  et  $j$ , du fait que le vecteur des contraintes est toujours uniforme. La force par unité de volume, c'est-à-dire la contrainte, est obtenue par une généralisation évidente de l'équation (13), où  $\varepsilon$ , qui est le vecteur local des déformations dans cet espace local à 6 dimensions, est aussi le vecteur global des contraintes dans la théorie de l'élasticité. Ainsi, les coefficients élastiques sont la somme des CEL des sites appartenant à une unité de volume. Statistiquement, on peut s'attendre à une moyenne isotrope de ces coefficients élastiques, alors que dans les cristaux, les lois de symétrie imposent des conditions aux CEL.

### 553 CEL - Résultats numériques

Chaque site est représenté par 21 coefficients : 6 pour les matrices  $A$  et  $B$ , et 15 pour la matrice de compliance  $C$ . Une étude systématique de ces coefficients est très longue et il est utile de simplifier. On peut noter que la nature tensorielle de  $A$  et  $C$  fait que ces 21 CEL entraînent la définition de différents axes locaux de symétrie. Ces axes locaux de symétrie changent d'un site à l'autre, et si on admet une anisotropie aléatoire, on peut admettre que les directions de ces axes sont distribués de façon aléa-

toire à une échelle macroscopique. Dans cette hypothèse, on peut se libérer de ce caractère directionnel, et il reste seulement 9 paramètres.

Les atomes du modèle ont été classés par ordre de distance au centre croissante, et chacun est affecté d'un numéro d'ordre, N. Cette classification permet deux modes de représentation graphique des résultats numériques : soit selon un axe R, distance au centre, soit selon un axe  $N^{1/3}$ , comme dans les figures suivantes. La première met en relief la structure en coquille, la seconde met en relief la distribution des CEL.

Dans les calculs numériques, on prend en compte seulement l'interaction entre les plus proches voisins, ce qui équivaut à un écrantage très rapide de l'interaction. Cette approximation ne doit pas changer trop gravement les résultats.

#### Structure en couches et CEL linéaires

Par CEL linéaires, on entend les 6 coefficients des matrices A et B qui se réduisent à 3 : p,  $\tau$  et p', quand le caractère directionnel des axes de symétrie principaux est :

$$p = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{3} \quad (\text{E16-a})$$

$$\tau = \sqrt{\frac{(A_1 - A_2)^2 + (A_2 - A_3)^2 + (A_3 - A_1)^2}{3}} \quad (\text{E16-b})$$

$$p' = \sqrt{\frac{A_4^2 + A_5^2 + A_6^2}{3}} \quad (\text{E16-c})$$

p est la pression hydrostatique de SROLOVITZ et EGAMI (111),  $\tau$  leur contrainte de cisaillement. Comme nous l'avons déjà dit, p est la mesure négative de la contraction, tandis que  $\tau$  mesure l'anisotropie de la contraction. La fig. (E1) montre p(R) pour les 525 atomes centraux : on voit apparaître une structure en couches et 5 valeurs de la pression locale avec différentes contractions des sites considérés. La fig. (E2) montre p en fonction de  $(N^{1/3})$  avec le même aspect, avec en plus le nombre de particules dans la couche. Les fig. (E3) et (E4) montrent  $\tau(N^{1/3})$  et  $p'(N^{1/3})$ . Ils définissent des couches isotropes avec p' et  $\tau$  voisins de 0, et donnent la mesure de

l'anisotropie des termes diagonaux et  $p'$  l'anisotropie des termes non-diagonaux. De nombreuses couches sont structurées en sous-couches avec différentes fourchettes de valeurs de  $\tau$  et  $p'$ . D'autre part, on peut remarquer le large domaine de variation de  $\tau$  et  $p'$ , qui confirme la nature amorphe du modèle.

CEL quadratiques : coefficients de rigidité des sites

Les éléments de B sont en fait beaucoup plus petits que ceux de C, ce qui signifie que les fluctuations gelées n'altèrent pas de façon importante les coefficients de rigidité, comme on peut s'y attendre pour un modèle proche de l'équilibre. De ce fait, nous avons calculé seulement les éléments de C. Toujours en négligeant le caractère directionnel, on calcule les coefficients suivants :

$$C_{11} = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \quad (\text{E17-a})$$

$$C_{44} = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \quad (\text{E17-b})$$

$$C'_{11} = \sqrt{\frac{(C_{11} - C_{22})^2 + (C_{22} - C_{33})^2 + (C_{33} - C_{11})^2}{3}} \quad (\text{E17-c})$$

$$C' = \sqrt{\frac{C_{15}^2 + C_{16}^2 + C_{24}^2 + C_{26}^2 + C_{34}^2 + C_{35}^2}{3}} \quad (\text{E17-d})$$

$$C'_{44} = \sqrt{\frac{(C_{44} - C_{55})^2 + (C_{55} - C_{66})^2 + (C_{66} - C_{44})^2}{3}} \quad (\text{E17-e})$$

$$c' = \sqrt{\frac{C_{14}^2 + C_{25}^2 + C_{36}^2}{3}} \quad (\text{E17-f})$$

$C_{11}$  et  $C_{44}$  ressemblent aux paramètres usuels (cf. BORN et HUANG (107)) avec ici une symétrisation, qui interdit la définition de  $C_{12}$ . Les fig. (E5) (E6) et (E7) montrent respectivement  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C'_{11}$  en fonction de  $N^{1/3}$ .

L'ordre des paramètres  $C_{22}$  à  $C'$  énumérés dans les équations E17-a à f est celui de l'amplitude décroissante, ce qui confirme la forte symétrie sphérique de chaque site, car  $C'_{11}$ ,  $C'$ ,  $C'_{44}$  et  $C'$  mesurent différents écarts par rapport à cette symétrie. Dans la table E1, les valeurs de  $p$ ,  $\tau$ ,  $p'$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ , etc. sont reportées pour les différentes couches. Ces valeurs confirment toutes l'existence de couches et d'un petit nombre de types de sites. Il y a deux catégories principales de sites : les sites isotropes qui ont un nombre de coordination  $N_c$  correct, et subissent une pression hydrostatique, et les sites anisotropes, qui ont un  $N_c$  plus bas et sont frustrés. A l'intérieur de ces catégories, on peut faire une subdivision en plusieurs classes : A = isotropes, D = très isotropes, B = modérément isotropes, C = anisotropes, E = oblongs et très anisotropes. En d'autres termes, on peut dire que les sites A et D ne sont pas frustrés, tandis que les sites B, C et E sont plus ou moins frustrés. Les figures E1 et E2 montrent l'ordre naturel des couches successives, et les oscillations de pression montrent l'alternance des couches frustrées et non-frustrées. Les figures E3 à E7 montrent la nature du désordre observé pour les différents CE. mais il n'y a pas correspondance complète. Chaque couche définit un domaine de valeurs pour chaque CEL, et le recouvrement des couches est rare : même la couche D' qui est assez particulière a une "classe D". Il y a un désordre qui semble typique des structures amorphes, à cause de l'ordre partiel attendu dans ce 4e état de la matière, et du fait de résultats obtenus sur d'autres modèles (cf. EGAMI (102)).

Les coefficients de rigidité locaux peuvent être utilisés pour définir des modes locaux approximatifs alors que les coefficients de rigidité globaux définissent des modes de grande longueur d'onde (cf. KITTEL (108)). Pour ces modes locaux approximatifs, le  $N^{\text{ième}}$  atome ou particule est mobile tandis que les autres sont supposés fixes. Deux modes d'Einstein typiques sont définis par  $C_{11}$  et  $C_{44}$ .  $C_{11}$  est la constante de ressort d'un mouvement rectilinéaire où les déplacements et les forces sont parallèles, tandis que  $C_{44}$  est la constante de ressort d'un mouvement circulaire où les mouvements et les forces sont orthogonaux .

Ces mouvements sont les déplacements locaux des modes de phonons longitudinaux et transverses (108). Naturellement, des modes mous peuvent être observés quand  $C_{11}$  ou  $C_{44}$  tendent vers 0. Ceci se produit pour  $N^{1/3} \approx 6,5$ ,



soit  $N \approx 276$ , dans la couche appelée E, c'est-à-dire celle ayant une symétrie oblongue.

Le rapport d'affaiblissement, c'est-à-dire  $(C_E/C_A)$ , qui concerne les deux classes de sites est voisin de 0,5, comme on peut le voir sur les figures E5 et E6 et dans la table E1. Si la taille de l'agrégat est limitée à 300 particules, avec la structure de ce modèle, du fait du principe variationnel utilisé pour sa construction, cet agrégat est encore stable. La première règle d'additivité citée précédemment montre qu'il y a décroissance des CEL pour la couronne extérieure. Par conséquent, le rapport d'affaiblissement  $C_E/C_A$  devient encore plus faible que 0,5. La stabilité dynamique d'un tel agrégat devient problématique. La comparaison avec l'instabilité des structures pentagonales (87) s'impose.

#### Valeurs moyennes et tailles des fluctuations

Les valeurs moyennes sont importantes et il est facile de les obtenir à partir de la seconde règle d'additivité citée précédemment. Il est plus difficile d'estimer si, à partir de la taille des fluctuations gelées, on peut reconnaître une superstructure analogue à celle observée dans certains modèles théoriques (102)(86). Un premier calcul consiste à faire la moyenne des CEL sur les sites des plus proches voisins. Ce calcul a été fait pour tous les paramètres, et montre une très courte longueur de fluctuation, comme on peut le voir sur la figure E8. Cette figure montre les valeurs moyennes  $p$ ,  $\tau$  et  $C_{11}$ , nommées respectivement  $V_p$ ,  $V$  et  $V_{C_{11}}$ , moyennes effectuées sur les sites des plus proches voisins de chaque particule et reportées fig. E8 en fonction de  $N^{1/3}$ .

L'effet de moyenne se voit même si la catastrophe du mode mou reste apparente. Pratiquement, cela signifie que la longueur d'onde des fluctuations gelées, c'est-à-dire de la superstructure est d'environ deux ou trois distances interatomiques, avec une alternance de couches frustrées et non frustrées. Frustration signifie manque de voisins, anisotropie, etc., tandis que non-frustration signifie coordination élevée, isotropie, pression hydrostatique, etc..

#### Autres structures en couches

Il est évident que la structure construite et analysée dans ce travail

(structure ML) est une structure en couches. Par exemple SROLOVITZ et EGAMI (111) ont montré que dans la structure MT (construite par MAEDA et TAKEUCHI) (103), on pouvait déceler une structure assez régulière de sites dilatés ou contractés, semblable à une structure en couches.

Le modèle en couches des noyaux atomiques est bien connu. Les nucléons sont des fermions, et leur interaction est fortement répulsive aux très courtes distances, tandis que le potentiel de Yukawa est attractif aux grandes distances et très écranté. Le pseudopotentiel effectif des forces nucléaires doit avoir une forme qui ressemble à un potentiel de Lennard-Jones. Ceci explique la ressemblance des structures, même s'il y a des différences notables.

#### Paramètres élastiques

Après calcul des paramètres élastiques moyens, qui sont ceux d'un milieu isotrope, avec  $C_{12} = C_{44}$  à cause des relations de Cauchy, on obtient :

$$C_{11} \approx 80 \text{ u} \quad (\text{E18-a})$$

$$C_{44} \approx 36 \text{ u} \quad (\text{E18-b})$$

et le module volumique

$$B \approx 50 \text{ u} \quad (\text{E18-c})$$

où l'unité u est la taille du puits de potentiel divisé par le cube de la distance atomique, le potentiel étant défini par l'équation E1.

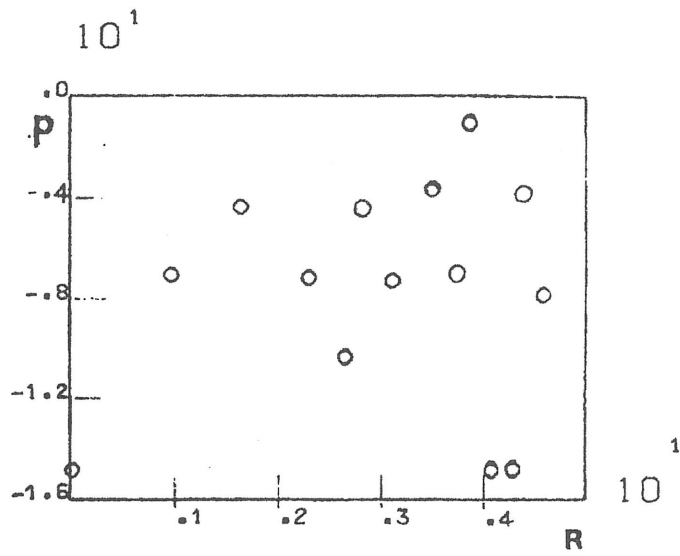
Le rapport  $C_{11}/C_{44} = 2,22$  est sans dimension, et a un caractère universel pour ce type de structure et d'interaction limitée aux premiers voisins. Ce rapport, qui est le rapport des vitesses du son pour les vibrations longitudinales et transverses, a été mesuré expérimentalement par BELESSA et BETHOUX (112) et est voisin de 2,22 à 0°K dans  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  et  $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$ , en très bon accord avec nos résultats.

Cet accord expérimental n'est pas dû au hasard, et peut s'expliquer. La structure ML contient beaucoup de cavités. Si on explore cette structure, comme cela a été dit au § 5.1, pour trouver les cavités dont la taille est supérieure à 0,6 diamètres unités (0,6 u.l.), on trouve un nombre de cavités égal à environ 20 % du nombre de particules. Cette structure peut donc constituer un modèle de structure d'alliage amorphe  $\text{M}_{80}\text{m}_{20}$ , M étant un atome métallique et m un atome de métalloïde, plus petit. Une suggestion semblable

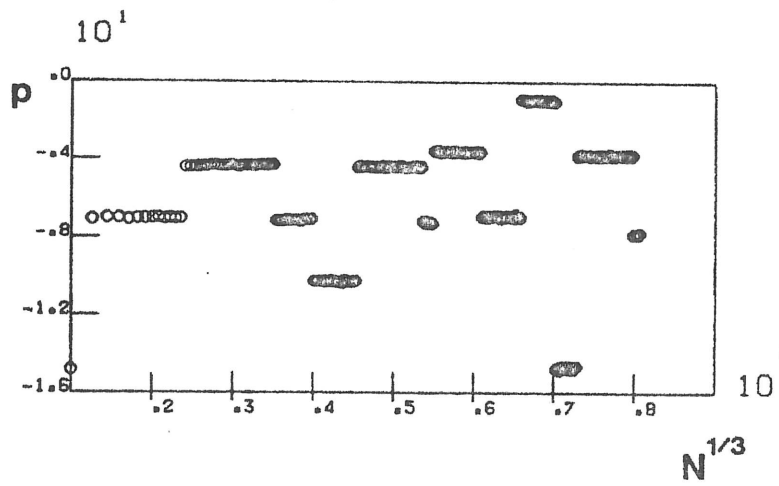
TABLE E1 - C.E.L. pour différentes couches  
Classification et nom des couches selon N

nombre dans la couche	1	2-13	14-43	44-64	65-86	87-95	98-153	154-166	167-216	216-275	275-345	346-386	386-500
Nom	D	A	C	A'	B	D'	C'	A''	B'	A'''	E	D''	B''

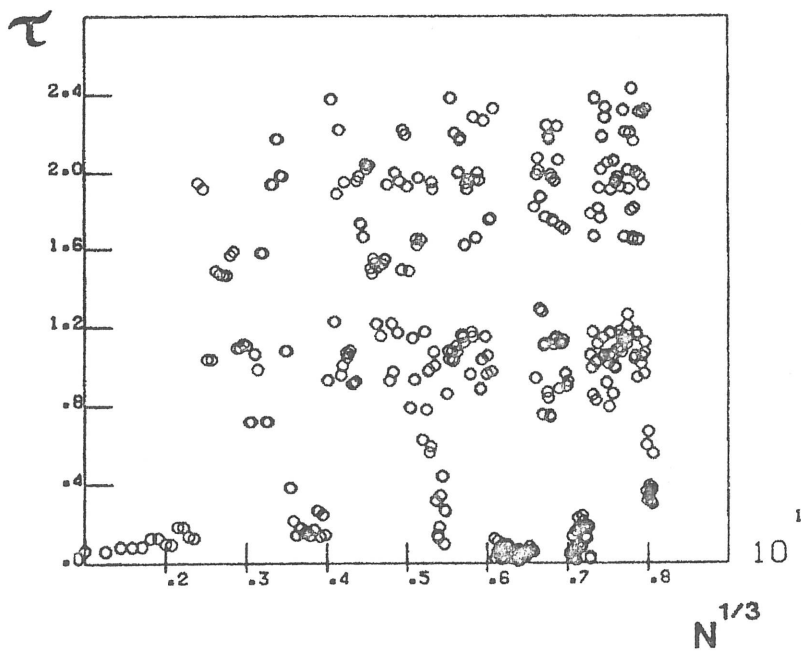
Paramètre	t	p'	C <sub>11</sub>	C <sub>44</sub>	C'	C <sub>11</sub>	C'	C <sub>11</sub>	C'	C <sub>44</sub>	C'	C <sub>11</sub>	C'
-p													
A	7	0-0.1	0.05	110-120	37-42	0-12	0-4	1-3	0-2				
A'	7	0.1-0.3	0-0.1	95-110	31-36	4-8	1-4	0.5-3.5	0-2				
A''	7	0.1-0.5	0-0.2	100-120	36-42	0-12	0-4	1-6	0-2.4				
A'''	6.5	0-0.1	0-0.05	110-120	36-42	0-10	0-4	1-2.5	0-2				
B	10	0.9-2.4	0.4-1	110-120	34-44	12-30	6-10	2-6	2.5-4.2				
B'	3.8	1-2.4	0.5-1	90-110	28-35	8-35	6-10	2-8.5	1.8-4.4				
B''	3.8	0.8-2.4	0.4-1	90-110	28-36	10-35	6-10	2-8.5	1.2-4.5				
C	4.2	0.7-2.3	0.5-0.9	80-90	25-31	12-45	7-13	2.5-7.5	2.4-4.4				
C'	.4	1-2.2	0.3-0.9	80-90	26-32	10-45	7-12	2.5-7.5	0-4.2				
D	15	0	0	165	56	0	0	0	0				
D'	10	1-1.4	0.6-0.8	130	30	8-25	6	2.5-5	2.4				
D''	15	0-0.3	0-0.1	165	56	0-2	0-1	0-0.5	0-0.2				
E	0.8	1-2.2	0.4-0.9	65-75	18-26	10-45	4-14	0.5-9	0.8-4				



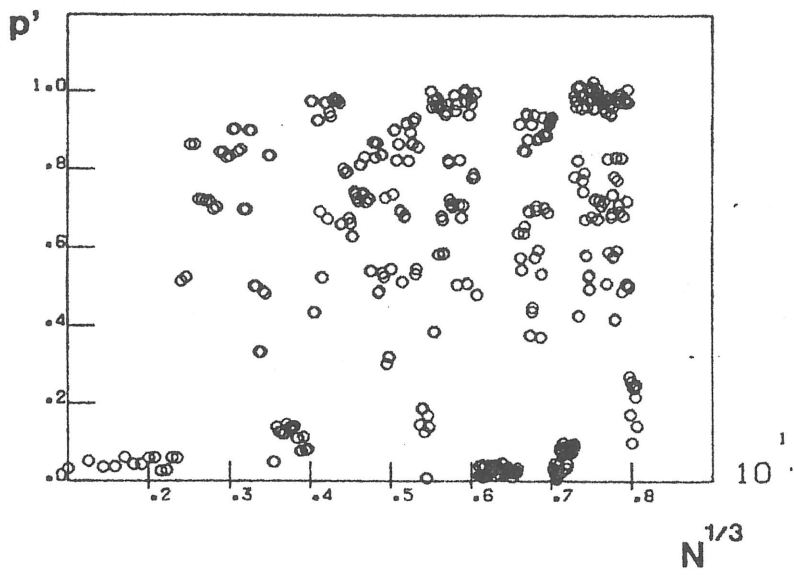
E1



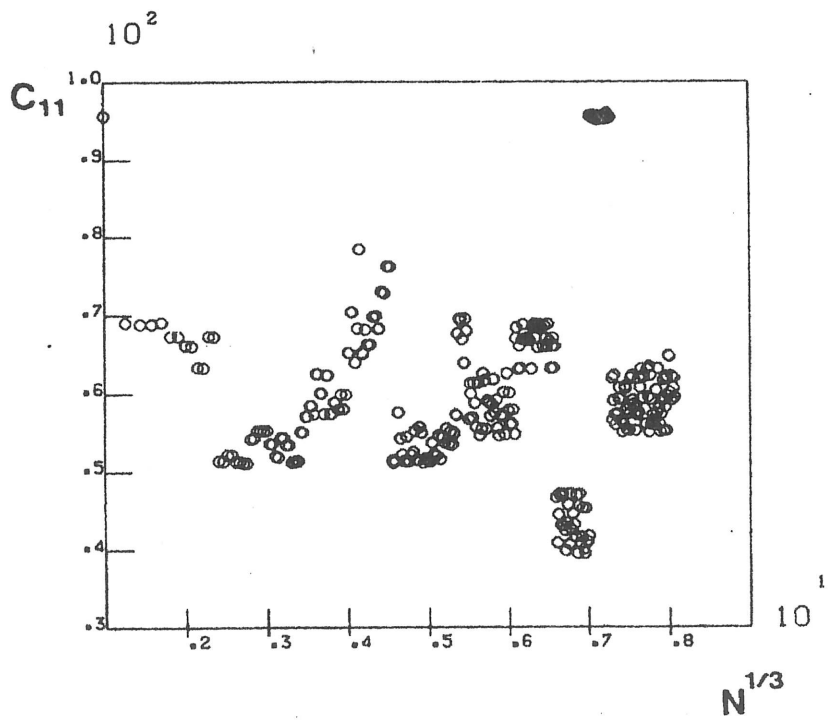
E2



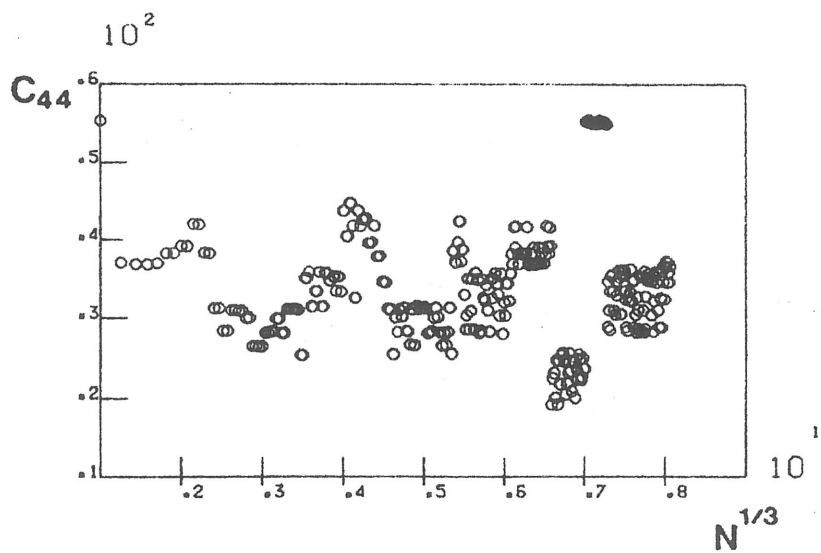
E3



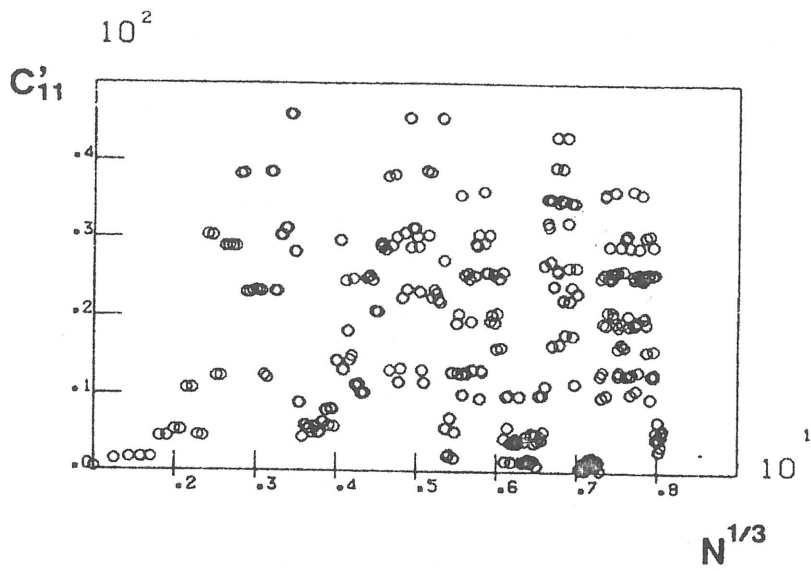
E4



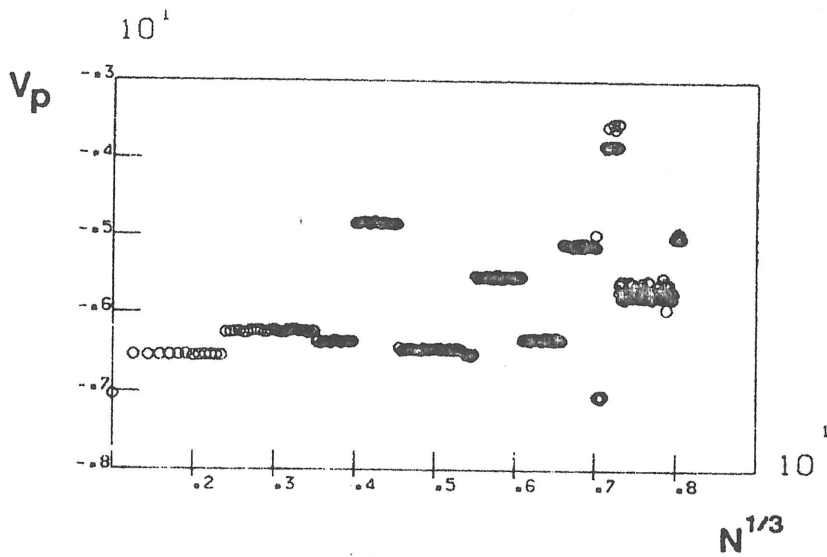
E5



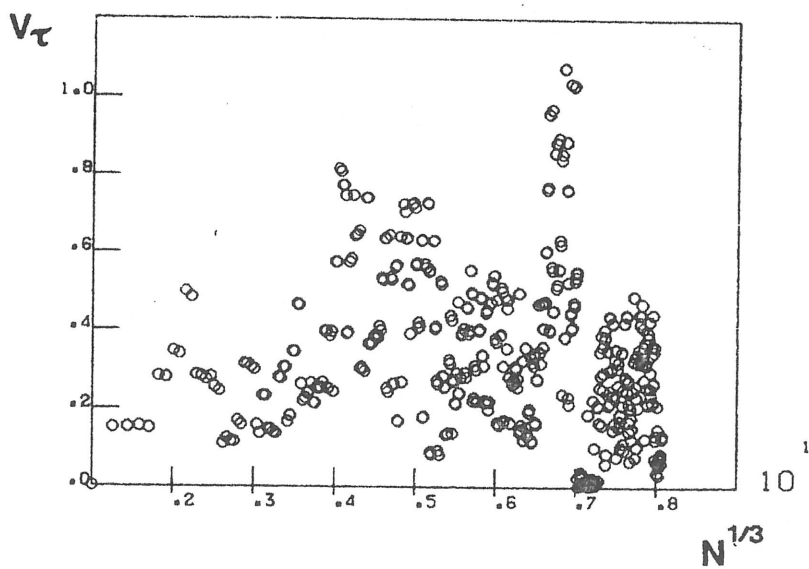
E6



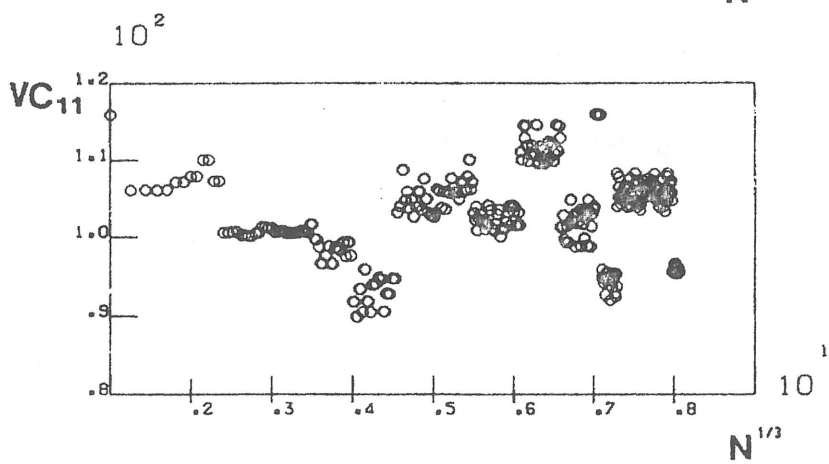
E7



E8-1



E8-2



E8-3

a d'ailleurs déjà été fait par POLK (113) pour d'autres modèles. Si on suppose les cavités d'une structure métallique de type ML remplies par des atomes de métalloïde, on peut calculer les coefficients élastiques à partir des règles d'additivité définies précédemment. La contribution principale provient des atomes métalliques, qui sont plus nombreux et plus lourds. Aux basses fréquences acoustiques, les atomes de métalloïde suivent instantanément les atomes métalliques, et ainsi leur contribution relative aux CEL est plus faible que leur densité. De plus, ce remplissage des cavités conduit à l'homogénéisation des CEL, spécialement pour la couche E. Les variations de  $C_{11}$  et  $C_{44}$  dues à ce remplissage seront à peu près proportionnelles respectivement à  $C_{11}(A) - C_{11}(E)$  et à  $C_{44}(A) - C_{44}(E)$ , dans l'hypothèse d'un comportement linéaire. On peut alors considérer que la variation des valeurs moyennes de  $C_{11}$  et  $C_{44}$ , quand les cavités sont comblées avec des atomes légers, sont assez faibles et que  $\langle C_{11} \rangle / \langle C_{44} \rangle$  ne varie pas, ce qui explique les résultats expérimentaux.

La "catastrophe" correspondant à  $R = 3,6$  u.l. se traduit probablement dans les matériaux réels, par la présence de défauts, c'est-à-dire de cavités, pouvant être occupées par de petits atomes. Ceci explique la diminution de  $C_{11}$  et  $C_{44}$  ou du module de Young et du rapport de Poisson rapportés par CHEN (114).

#### Modes normaux

Les CEL sont utiles pour décrire des modes strictement localisés. Les modes de grande longueur d'onde sont déduits de moyennes des CEL. De plus, la structure en couches du modèle ML nous conduit à supposer des "modes de couche" où les différentes couches conservent leur individualité. Par exemple, on peut localiser un mouvement dans une couche, ou on peut considérer le mouvement relatif de couches tournant en bloc l'une par rapport à l'autre. Ce dernier concept est dû à LANDAU (115) dans le cadre de la superfluidité. Ces "rotons" de basse fréquence impliquent la rotation d'une grande quantité de matière.

On peut penser que le mouvement serait plus facile dans la région  $R = 3,6$  u.l., où la structure est plus faible. D'autres modes normaux peuvent exister, et être utiles pour interpréter la fusion vitreuse, avec apparition de clusters libres plus ou moins grands.

Pour conclure ce paragraphe, on peut dire que l'analyse locale révèle un désordre très particulier. La distribution géométrique des types de sites montre l'alternance de couches frustrées et non frustrées. De plus, on peut imaginer un grand nombre de structures très voisines de la structure ML décrite ici, obtenues par un mouvement de "hopping" des atomes dans les plus grandes cavités. Ces structures sont très voisines, et la modification des CEL ne peut être très grande. Il peut seulement y avoir une diversification des 5 types principaux. Enfin, la stabilité générale de la structure ML est due à sa grande "self-similarité": loin du centre, la structure est très semblable à ce qu'elle est au voisinage du centre.

## 5.6 LIMITES DE LA METHODE DE CONSTRUCTION

La structure a été construite sur un certain volume de l'espace. La question qui se pose maintenant est de savoir si cette opération peut se poursuivre indéfiniment, ou si à une certaine distance, la méthode cessera d'opérer.

A titre expérimental, la structure a été calculée dans un petit volume autour d'un point situé à une distance d'environ 100 unités de longueurs ( 100 diamètres) de l'origine ; des maximums sensiblement de même valeur ont été calculés, et on a trouvé une structure semblable.

Les coupes du § 4.1 nous montrent que la structure dans le domaine proche de l'origine, c'est-à-dire la structure de départ, et son environnement immédiat, se retrouve autour de nombreux points de l'espace. C'est ce qui fait la compacité globale de la structure.

Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : supposons qu'on ait trouvé dans l'espace des  $k$  un ensemble de points  $n'(X,Y,Z)=\sum \vec{R}_i$ , telle que la Transformée de Fourier donne dans l'espace réel une fonction  $n'(x,y,z)$  dont les plus grands maximums correspondent aux points de la structure de départ  $n(x,y,z)$ .

Soit un point  $\vec{r}$  de l'espace réel.



La valeur de la T.F. en ce point de la structure  $\Sigma \vec{R}_i$  est :

$$n'(\vec{r}) = \sum_j e^{-2i\pi \vec{R}_j \cdot \vec{r}}$$

posons  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{r}_1$ ,  $r_1$  étant un vecteur de faible module (quelques unités de longueur au plus)

$$\text{alors } n'(\vec{r}) = e^{-2i\pi \vec{R}_j \cdot (\vec{r}_0 + \vec{r}_1)}$$

$$n'(\vec{r}) = e^{-2i\pi \vec{R}_j \cdot \vec{r}_0} \times e^{-2i\pi \vec{R}_j \cdot \vec{r}_1}$$

Si on parvient à trouver une valeur de  $\vec{r}_0$  telle que  $\vec{R}_j \cdot \vec{r}_0 = n_j$  avec  $n_j$  entier quelque soit  $j$ , alors on aura :

$$n'(\vec{r}) = e^{-2i\pi \vec{R}_j \cdot \vec{r}_1}$$

$$n'(\vec{r}) = n'(\vec{r}_1)$$

autrement dit, on verra se développer autour du point  $\vec{r}_0$  la même structure qu'autour de l'origine. Cherchons donc de telles solutions dans le cas de l'icosaèdre.

Cherchons une solution sur un axe de symétrie de la structure de départ. Les  $\vec{R}_j$  sont les sommets d'un icosaèdre, homothétique de la structure de départ. Cherchons les angles que font les segments joignant l'origine aux  $\vec{R}_j$ , avec un axe quinaire.

On trouve les résultats suivants  $\cos(i) = \cos \text{angle} (O\vec{R}_i, \text{Axe } 5)$  :

COS( 1) =	. 00000000
COS( 2) =	. 44721359
COS( 3) =	. 44721365
COS( 4) =	. 44721383
COS( 5) =	. 44721365
COS( 6) =	. 44721371
COS( 7) =	-. 44721377
COS( 8) =	-. 44721371
COS( 9) =	-. 44721341
COS( 10) =	-. 44721353
COS( 11) =	-. 44721389
COS( 12) =	1. 00000000
COS( 13) =	-1. 00000000

On constate qu'on obtient 2 valeurs différentes seulement, 1 et environ 0,45. Il suffit donc de réaliser 2 conditions :

$$|\vec{R}| \times |\vec{r}_0| \times 1 = n_1 \text{ entier} \quad \text{et} \quad |\vec{R}| \times |\vec{r}_0| \times 0,45 = n_2 \text{ entier}$$

Ceci est réalisé pour environ  $R \times r_0 = 20$  auquel cas  $n_1 = 20$  et  $n_2 = 9$ .

On voit qu'il s'agit d'une condition de commensurabilité entre 2 cosinus, condition qui, réalisée de façon approchée, permet de retrouver autour du point  $\vec{r}_0$  une structure semblable à celle autour de l'origine, avec des valeurs des maximums voisines puisque

$$e^{-2i \vec{R}_j \cdot \vec{r}_0} \approx 1, \forall j$$

La même opération faite avec un axe binaire donne les résultats suivants :

COS ( 1 ) =	.00000000
COS ( 2 ) =	.85065103
COS ( 3 ) =	.85065138
COS ( 4 ) =	.00000074
COS ( 5 ) =	-.52573103
COS ( 6 ) =	.00000006
COS ( 7 ) =	.52573097
COS ( 8 ) =	-.00000006
COS ( 9 ) =	-.85065047
COS ( 10 ) =	-.85065144
COS ( 11 ) =	-.00000062
COS ( 12 ) =	.52573150
COS ( 13 ) =	-.52573186

Là encore nous avons 2 valeurs : 0.525 et 0.850, au millième près : la condition devient :

$$R_j \cdot r_0 \times \frac{525}{1000} = n_1$$

$$R_j \cdot r_0 \times \frac{850}{1000} = n_2$$

$$\text{soit } R_j \cdot r_0 \times \frac{21}{40} = n_1$$

$$R_j \cdot r_0 \times \frac{34}{40} = n_2$$

la solution est  $R_j r_0 = 40$ ,  $n_1 = \pm 21$ ,  $n_2 = \pm 34$ . Ce qui, avec  $R_j = 13,84$  donne  $r_0 = 2,8 \text{ u.l.}$  5 axes binaires se trouvant dans le plan de coupe de la figure C5-0, on voit bien apparaître ces 10 structures autour de points à 2,8 u.l. du centre, bien sûr incomplètes du fait qu'elles entrent en conflit avec d'autres. Autre solution approchée :  $R_j r_0 = 60$ ,  $n_1 = \pm 31$ ,  $n_2 = \pm 51$ ,  $r_0 \approx 4,3 \text{ u.l.}$

On peut donc trouver de tels points sur tous les axes de symétrie de la structure de départ.

Si les conditions étaient réalisées exactement, on aurait une infinité de solutions, à savoir toutes les combinaisons linéaires avec coefficients entiers des premières solutions trouvées. C'est d'ailleurs le cas des structures cristallines.

Si les conditions sont réalisées approximativement, pour des valeurs élevées des coefficients des combinaisons linéaires, l'accord sera moins bon autour des points ainsi déterminés, mais il y aura un déplacement du point solution. On voit qu'il y aura toujours des solutions, quelle que soit la distance à l'origine.

Dans le cas de l'icosaèdre, il y aura de très nombreux points où la condition sera réalisée de façon très approchée. Les structures développées autour de ces points vont entrer en conflit entre elles. Ce sont celles qui réalisent le mieux la condition  $\vec{R}_j \cdot \vec{r}_0 = n_j$  entier  $\forall_j$  qui vont l'emporter avec l'algorithme utilisé ici.

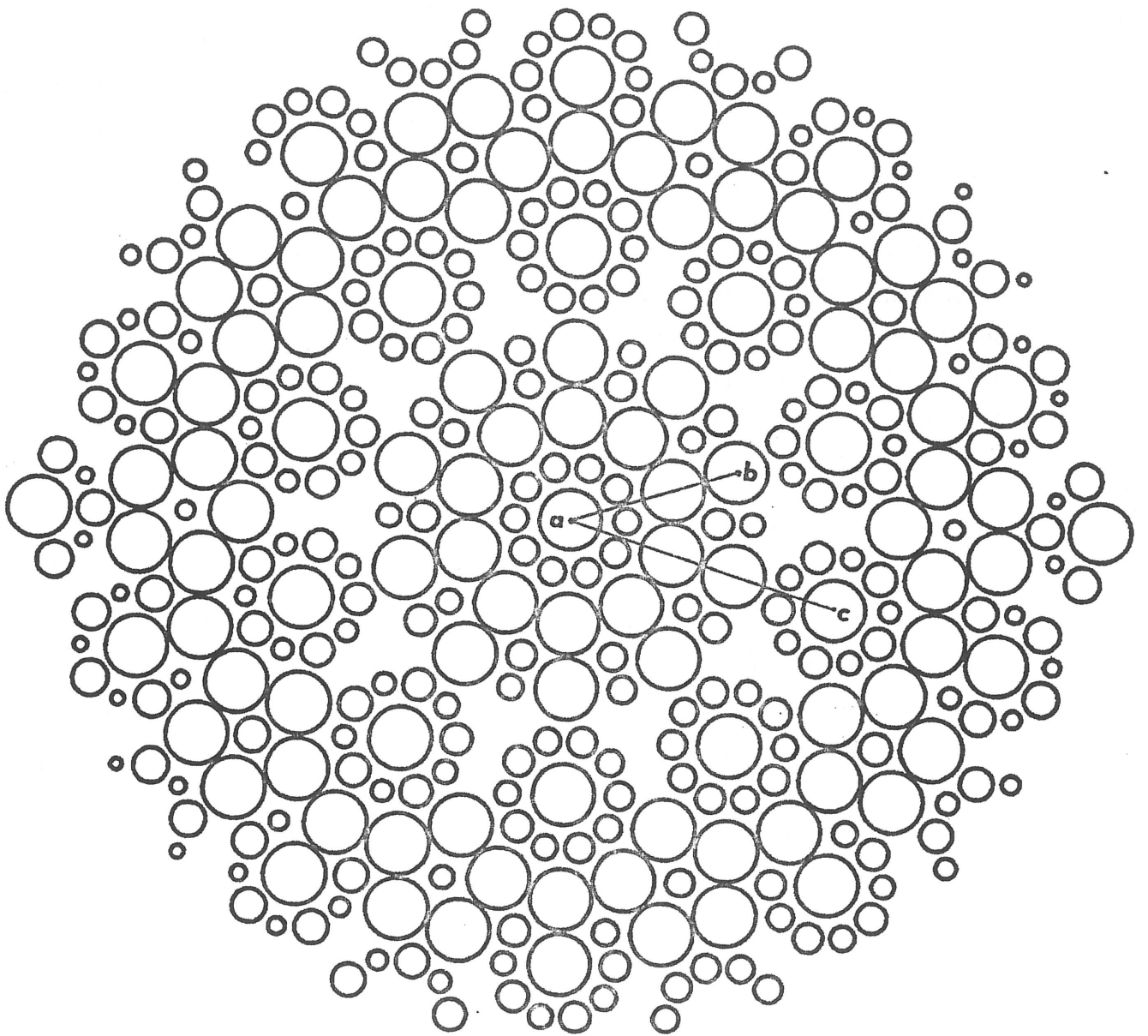


FIG C'5-0 - Unité de longueur = 1 cm

ab 2,8 u.l.

ac 4,3 u.l.

## CHAPITRE 6

### CONSTRUCTION D'UN MODELE DE STRUCTURE MONOATOMIQUE TETRACOORDONNEE

---

#### 6.1 INTRODUCTION

Les corps tétracoordonnés ont une structure fondamentalement différente de celle des gaz rares, ou de celle des métaux de transition, puisque les atomes sont liés par des liaisons directives, de symétrie tétraédrique, dues au recouvrement des orbitales  $sp^3$ . Il n'est donc pas certain, à première vue, que la méthode qui nous a permis de construire un modèle de structure amorphe compacte puisse produire, telle quelle, un modèle de structure amorphe tétracoordonnée.

Toutefois, il nous a paru intéressant d'essayer de construire un tel modèle en se guidant sur des principes analogues et en utilisant les résultats obtenus précédemment.

Les corps tétracoordonnés sont très abondants, et leurs propriétés donnent lieu à de multiples applications. L'espoir d'utiliser les propriétés semi-conductrices du Germanium et du Silicium amorphe, notamment, a poussé de nombreux chercheurs à s'intéresser à eux, et les études sur ce sujet, tant expérimentales que théoriques, sont innombrables. Elles mettent en évidence la variété des structures non cristallines possibles, en fonction des méthodes et des conditions d'obtention. Nous nous bornerons, ici, à citer quelques-uns de ces travaux, parmi les plus connus, qui concernent essentiellement le Silicium et le Germanium. Une revue de ces travaux a été donnée par MOTT (117).

## 6.2 PRINCIPALES METHODES D'OBTENTION DU SILICIUM ET DU GERMANIUM AMORPHES

---

### Evaporation sous vide

Cette technique a été employée par TAUC, GRIGOROVICI et VANCU (118), GRIGOROVICI et al. (119), SPICER et DONOVAN (120), etc..

L'évaporation sous vide peut produire des films assez épais, jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, mais ces films sont très fragiles en raison des tensions internes, et la plupart des mesures ont été faites sur des films n'ayant que quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les conditions sont généralement un très bon vide ( $< 10^{-10}$  torr), un matériau de départ très pur, une croissance très lente, de quelques  $\mu\text{m}$  par heure, un substrat très propre et lisse. Lorsque les conditions varient, les propriétés varient également. Par exemple, la baisse de densité, par rapport au cristal, varie de quelques pour cent à 30 %. La densité croît avec la température du substrat.

### Sputtering

Cette technique a été employée par TAUC et col. (121), MOSS, FLYNN et BAUER (122), HAUSER (123) et PAUL et col. (124). Le dépôt se fait sous une atmosphère d'argon, de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr, à une vitesse de quelques  $\mu\text{m}$  par heure, et il y a toujours incorporation d'une petite quantité d'argon. Les propriétés de ces films sont voisines de celles des films obtenus par évaporation sous vide. La densité croît avec la température du substrat.

### Dépôt électrolytique

Cette technique a été employée par SZEKELY (125) dès 1951, et par TAUC et col. (126). Des films de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur peuvent être déposés sur une cathode de cuivre immergée dans une solution électrolytique de  $\text{GeCl}_4$  dans  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ . Peu de mesures ont été effectuées sur ces films.

### Décomposition d'un gaz par décharge

Cette technique consiste à produire une décharge dans un gaz de Germane

( $\text{GeH}_4$ ) ou de Silane ( $\text{SiH}_4$ ). Elle fut développée par CHITTICK et col. (127), puis par LE COMBER, MADAN et SPEAR (128) et de nombreux autres. La particularité des films produits ainsi est de contenir une certaine quantité d'hydrogène, dont l'effet est de fixer les liaisons pendantes. Ces films ont une résistivité de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des films obtenus par les autres techniques. La quantité d'hydrogène incorporé varie avec la température de dépôt et la vitesse de dépôt.

Les films obtenus par ces quatre types de techniques sont essentiellement la diffraction des Rayons X et des électrons. Ces mesures permettent, après transformation et diverses corrections, d'obtenir une valeur approchée de la FDP.

A partir de ces FDP, les différents auteurs ont tiré les conclusions que l'ordre à courte distance restait proche de celui de la structure diamant, c'est-à-dire que l'arrangement des premiers voisins était à peu près tétraédrique, la distance entre premiers voisins restant la même que dans le cristal à quelques pourcents près, et la coordinance étant proche de 4. La distance entre seconds voisins reste également proche de la valeur correspondante du cristal et la coordinance semble rester proche de 12. Cependant, le pic des 3èmes voisins subit une très forte réduction, bien que restant apparent, et les deux pics suivants sont fondus en un seul.

### 6.3 MODELES DE SILICIUM ET DE GERMANIUM AMORPHES

Les modèles proposés jusqu'à présent pour représenter la structure du Silicium ou du Germanium amorphes utilisent les mêmes concepts généraux que ceux qui ont été passés en revue dans le chapitre 3, évidemment adaptés à la structure tétracoordonnée des corps en question.

#### 631 Modèles géométriques

Les premières tentatives de modélisation sur ce sujet ont été l'oeuvre de GRIGOROVICI et MANAILA (129)(130). TILTON (131) avait construit des modèles de Silice non cristalline en empilant des tétraèdres selon des struc-

tures dodécaédriques. Dans une structure tétraédrique, pour deux atomes voisins, il y a deux arrangements possibles en ce qui concerne les plus proches voisins de ces deux atomes : la configuration "chaise" et la configuration "bateau". Lorsque toutes les configurations sont du type "chaise", la structure est cristalline du type diamant. Lorsque 25 % des configurations sont du type bateau, on a un empilement du type Wurtzite. Dans cet empilement, certains atomes, en configuration bateau, forment des empilements pentagonaux, au prix d'une très faible distorsion angulaire. L'angle de deux liaisons dans une configuration tétraédrique est en effet de  $109^{\circ}28'$ , c'est-à-dire très proche des angles du pentagone régulier, qui sont de  $108^{\circ}$ . Ces anneaux pentagonaux peuvent constituer des dodécaèdres. GRIGOROVICI et MANAILA (129) ont remarqué que la FDP expérimentale pouvait être simulée en supposant la structure composée à 50 % d'assemblages dodécaédriques, appelés "amorphons", et à 50 % d'amas ayant la structure du cristal. Toutefois, l'arrangement relatif de ces deux types de groupement n'était pas défini. COLEMAN et THOMAS (132) étaient d'ailleurs parvenus indépendamment à une remarque analogue, avec des proportions légèrement différentes de 60 % - 40 %. GRIGOROVICI et MANAILA (130) ont ensuite cherché à perfectionner leur modèle en construisant autour de l'amorphon initial des couches successives d'atomes, selon des configurations "chaise" ou "bateau" plus ou moins distordues par rapport aux configurations idéales. Il existe de très nombreuses possibilités. GRIGOROVICI et MANAILA proposent de rendre compte des nombreuses structures possibles observées dans les films de Germanium non-cristallin par des modèles constitués par un assemblage de tels grains. Au cours des recuits, il se produirait des réarrangements à la frontière des grains, aux prix d'une augmentation des distorsions et des défauts à l'intérieur des grains, d'où l'évolution observée expérimentalement.

Un autre modèle géométrique a été donné par GASKELL (133) qui empile des unités tétraédriques en admettant une distorsion des angles mais en évitant de faire varier les distances entre premiers voisins et de laisser apparaître des liaisons pendantes. Il parvient ainsi à construire des assemblages de l'ordre de 300 atomes. Ces assemblages simulent une FDP assez proche de l'expérience, quoique avec quelques écarts. Toutefois, le problème de l'empilement de telles unités structurales pour former un modèle n'est pas non plus résolu.



### 632 Modèles construits expérimentalement

Le plus connu, et semble-t-il le premier modèle de cette catégorie, fut construit par POLK (134) sur des principes inspirés de ZACHARIASEN (135). Sur une structure initiale de quelques atomes, d'autres atomes sont ajoutés un par un en respectant les conditions suivantes : a) il n'y a pas de liaisons pendantes à l'intérieur du modèle ; b) la longueur des liaisons varie de moins de 1 % ; c) les angles qui font les liaisons varient au maximum de  $\pm 20$  % autour de la valeur tétraédrique  $109^{\circ}28'$  ; c) on cherche à minimiser les contraintes. Le modèle initial comportait 440 atomes, et semblait pouvoir être étendu indéfiniment. La FDP calculée à partir de la mesure directe des coordonnées des atomes sur le modèle, sur les 16 atomes centraux, est en bon accord avec l'expérience, ainsi que la densité calculée, qui est de  $93 \pm 2$  % de la densité du cristal.

Ce premier modèle fut ensuite perfectionné par POLK et BOUDREAUX (136) : étendu à 519 atomes, les positions de ces atomes sont ajustées par ordinateur de façon à minimiser les distorsions par rapport à la structure tétraédrique. Les distances interatomiques varient alors de moins de 0,2 %, les angles de liaisons de  $\pm 9,1$  %.

Ce même modèle fut ensuite relaxé d'une façon plus sophistiquée par STEINHARDT, ALBEN et WEAIRE (137) et par DUFY, BOUDREAUX et POLK (138). Les FDP calculées sur ces modèles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

CONNELL et TEMKIN (139) ont également construit un modèle de 238 atomes avec les mêmes principes que POLK, mais sans admettre la formation d'anneaux comportant un nombre impair d'atomes. Leurs résultats peuvent également être ajustés sur les résultats expérimentaux.

### 633 Algorithmes séquentiels

Des modèles ont été construits en calculant les coordonnées de chaque nouvel atome en fonction de la structure déjà existante. STEINHARDT et col. (137) construisirent ainsi un modèle de 201 atomes à partir d'une structure

initiale de 21 atomes, en relaxant, par ordinateur, les coordonnées de chaque nouvel atome de façon à minimiser l'énergie de la structure.

SHEVCHIK (140) a construit un modèle de Germanium amorphe en ajoutant des atomes un par un à une structure ; seul l'atome peut se déplacer, le reste de la structure est fixe. Le choix du site est satisfaisant si :

- a) toutes ses liaisons ont la longueur standard =  $1s$  ;
- b) s'il n'y a pas d'autres voisins à une distance comprise entre cette longueur  $1s$  et  $1,30 \times 1s$  ;
- c) aucun des voisins de l'atome n'a une coordination supérieure à 4.

SHEVCHIK construit ainsi deux modèles de 1000 atomes, selon deux types de recherche de site légèrement différents. La FDP calculée de ces modèles simule bien les résultats expérimentaux. Ces modèles ont environ 8 % de liaisons pendantes.

Les autres méthodes de construction de modèles, à savoir la dynamique moléculaire et les méthodes aléatoires avec réarrangements collectifs, sont peu praticables dans le cas présent, et, à notre connaissance, n'ont pas donné lieu à des tentatives de construction de modèles.

#### 6.4 CONSTRUCTION D'UN MODELE

Le raisonnement qui a été appliqué dans le cas de l'empilement dense non cristallin ne peut être transposé au cas d'un empilement tétracoordonné. Toutefois, on peut se demander s'il ne serait pas possible de trouver une structure initiale, de coordinance 4 et cependant non cristalline, qui serait susceptible de se propager avec plus ou moins de frustration, comme la structure icosaédrique de 13 atomes.

La première chose à faire est donc de considérer la plus petite structure tétracoordonnée possible. Elle se compose d'un atome central, entouré de 4 atomes en position tétraédrique. Cependant, cet agrégat présente une symétrie cristalline. En lui appliquant notre méthode de construction, il conduit à une structure cristalline, ou plus exactement à une structure composée du réseau diamant dont fait partie l'agrégat initial et du réseau symétrique du précédent par rapport à l'origine, le réseau symétrique étant introduit automatiquement par l'algorithme de calcul.

Une autre solution consisterait à prendre comme structure de départ un dodécaèdre, des sphères de diamètre unité étant disposées aux sommets d'un dodécaèdre d'arête de longueur unité. En effet, l'angle que font deux arêtes aboutissant au même sommet est l'angle d'un pentagone soit  $108^\circ$ , alors que l'angle entre 2 segments joignant le centre d'un tétraèdre à un sommet est de  $109^\circ 45'$ . La construction de structures tétracoordonnées a été tentée depuis longtemps par GRIGOROVICI et TILTON (129,130,131) à partir de dodécaèdres.

Il est bien entendu possible de construire une structure en prenant le dodécaèdre comme structure de départ, puisque ce polyèdre est le dual de l'icosaèdre et qu'il présente les mêmes symétries.

Toutefois, les tentatives que nous avons faites n'ont pas abouti à des structures satisfaisantes du point de vue de la densité et de la coordinence.

Il faut donc trouver une structure de coordinence 4 plus complexe. Pour que cette structure présente une compacité satisfaisante, il faut lui ajouter une couche complète de seconds voisins, soit 12 atomes. Ceci nous conduit à un agrégat de 17 atomes, dans lequel l'atome central et les 4 atomes de la première couche ont chacun 4 premiers voisins.

Le problème est donc maintenant de positionner les atomes de la couche périphérique par rapport à ceux de la couche intermédiaire. On peut penser par exemple à les mettre dans des positions tétraédriques. Les atomes de la couche périphérique sont alors associés trois par trois à l'un des atomes de la couche intermédiaire.

Trois atomes voisins de la couche périphérique forment, avec l'atome central, l'environnement tétraédrique parfait d'un atome de la couche périphérique. Avec les trois atomes de la couche intermédiaire qui ne lui sont pas proches voisins, chacun de ces groupes peut former soit une configuration chaise, soit une configuration bateau. Il y a donc 5 structures possibles, selon que l'agrégat comporte :

- a) 4 configurations chaise,
- b) 3 configurations chaise et 1 configuration bateau,

- c) 2 configurations bateau et 2 configurations chaise,
- d) 1 configuration chaise et 3 configurations bateau,
- e) 4 configurations bateau.

La structure a) est cristalline. Elle doit nous conduire au même résultat que le tétraèdre, ce qu'on vérifie en calculant sa transformée de Fourier.

La structure b) devrait nous conduire à un empilement du type Wurtzite, après un choix convenable des conditions de sélection des sites. Elle n'est donc pas susceptible de produire un modèle tel que celui que nous cherchons.

Les structures c), d) et e) sont moins faciles à prévoir, à première vue. Elles nous conduisent à des structures dans lesquelles les maximums de la transformée de Fourier d'un ensemble de vecteurs du réseau réciproque, choisis sur des critères analogues à ceux décrits dans le chapitre 4, se trouvent à des noeuds d'un réseau cubique dont le pas est  $1/3$  de celui du réseau associé au tétraèdre central. Pour sélectionner les positions acceptables, il faut vérifier qu'elles sont bien, au moins approximativement, en position tétraédrique par rapport à la structure déjà existante. Au cours des essais que nous avons pu faire, cela nous a conduit à des structures trop peu denses pour constituer un modèle tétravalent non cristallin satisfaisant.

L'idée suivante est de chercher une répartition plus symétrique de la couche périphérique. La répartition la plus équilibrée de 12 atomes sur une sphère est icosaédrique. Cette nouvelle disposition entraîne une légère distorsion angulaire des liaisons. Nous retrouvons ainsi l'"amorphon" de 17 atomes de GRIGOROVICI (129).

Il y a un choix arbitraire dans cette structure : on peut par exemple choisir : a) rayon de la sphère égal à la distance entre seconds voisins du réseau cristallin, et dans ce cas les distances entre les atomes de la couche intermédiaire sont un peu plus courtes que l'unité (= distance entre premiers voisins dans le réseau cristallin) ; b) toutes les distances entre premiers voisins égales à l'unité, et dans ce cas le noyau de la sphère périphérique sera un peu plus grand que la distance entre seconds voisins dans

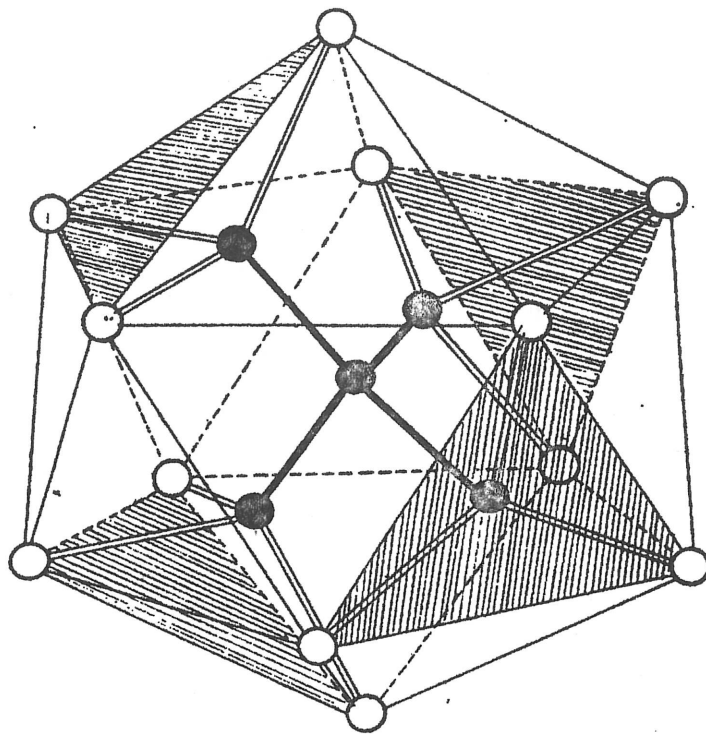


FIG 17 - 'Amorphon' de Grigorovici

- atome central et atomes de la couche intermédiaire en noir (tétraèdre)
- atomes de la couche périphérique en clair (icosaèdre)
- traits fins : arêtes de l'icosaèdre dont les atomes de la couche périphérique constituent les sommets.
- triangles hachurés : faces de l'icosaèdre dont les 3 sommets sont occupés par des atomes reliés à un même atome de la couche intermédiaire. Une face hachurée ne possède aucun sommet commun avec une autre face hachurée.

le réseau cristallin ; c) le cas a) mais en diminuant le rayon de la couche intermédiaire, ce qui constitue un cas homothétique de b) ; d) une solution intermédiaire entre ces divers choix.

Plusieurs solutions ont été essayées. Cependant, les structures obtenues n'étaient pas satisfaisantes, tant du point de vue de la coordinence que du point de vue de la distance angulaire. Nous n'avons donc pas pu les retenir.

D'une façon générale, il semble que quel que soit le choix envisagé pour les paramètres de la structure initiale, il y ait une mauvaise propagation de cette structure, c'est-à-dire que la structure propagée, quels que soient les critères de sélection des sites retenus parmi les maximums de la transformée de Fourier, ne présente pas les mêmes symétries que la structure initiale. Ceci s'explique par le fait que cette structure initiale est complexe, constituée de deux couches, de symétrie différente. La couche périphérique présente la symétrie icosaédrique, c'est-à-dire celle du groupe 532 : 6 axes quinaires, 10 axes ternaires et 15 axes binaires ; elle est centrosymétrique. La couche intermédiaire présente la symétrie du tétraèdre : 4 axes ternaires et 4 plans de symétrie ; elle n'est pas centrosymétrique. Le tétraèdre ne possède qu'une partie des éléments de symétrie de l'icosaèdre.

Pour propager dans l'espace la structure de l'amorphon de 17 atomes, il est donc plus simple de propager la structure isocaédrique, ce qui a déjà été fait précédemment, et de rajouter ensuite ce qu'on pourrait appeler une "propagation du tétraèdre". Nous avons donc procédé de la façon suivante. La structure ML obtenue précédemment a été dilatée avec une homothétie de 1,63. Cette structure contient de nombreuses structures locales icosaédriques. Chaque atome est considéré comme le centre d'un amorphon, c'est-à-dire qu'on introduit autour de lui 4 atomes de l'amorphon central par une translation égale à celle qui fait passer de l'atome central à l'atome considéré. Chacun de ces 4 atomes est ensuite testé. S'il est compatible avec la structure tétraédrique, il est conservé. Les conditions qui sont imposées sont les suivantes : a) pas de distance inférieure à 0,8 u.l. entre les atomes ajoutés (avec les autres, ce cas ne peut se produire) ; b) pas de distance comprise entre 1,1 et 1 entre le nouvel atome et un atome de la structure

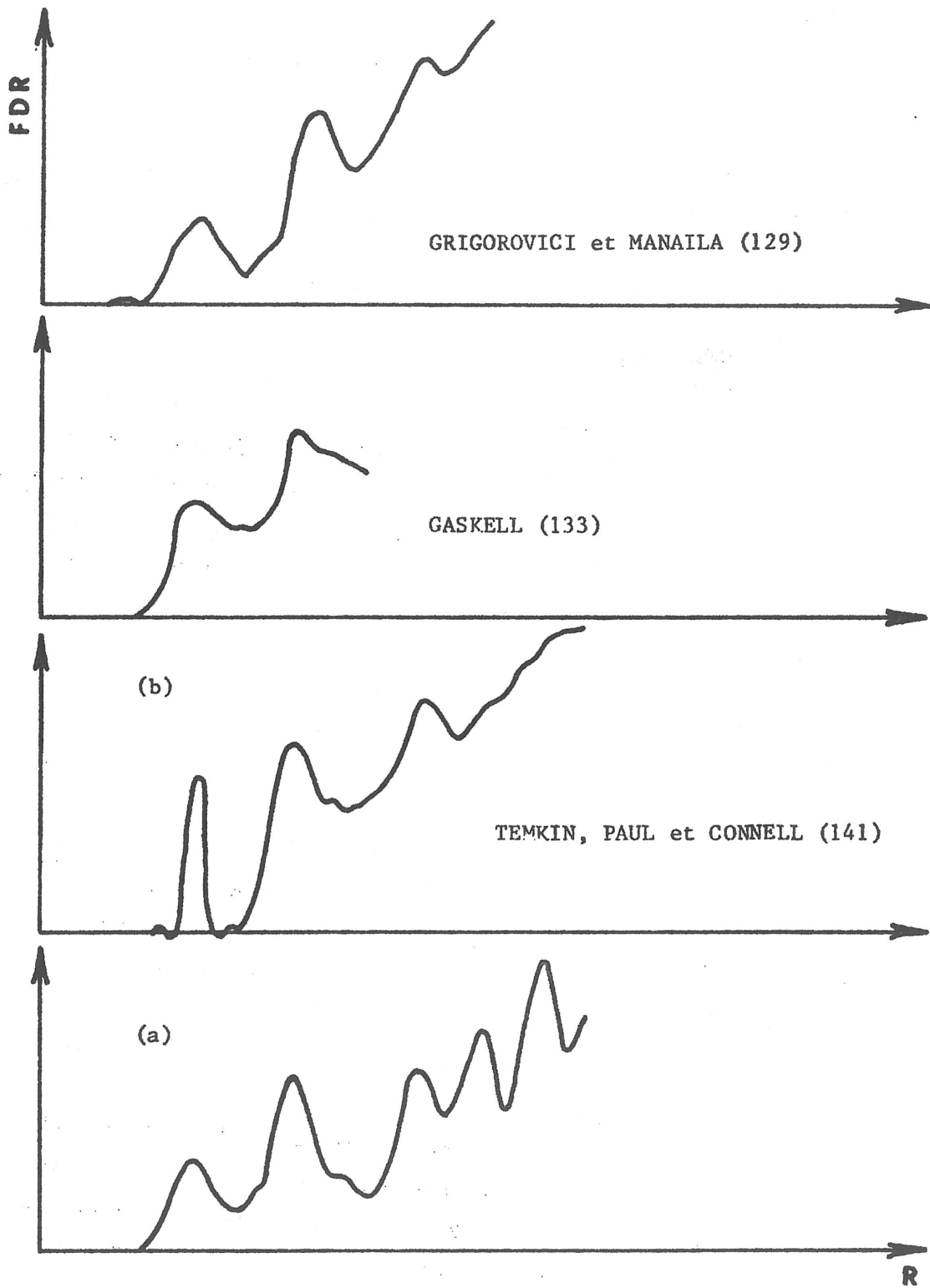


FIG 16 - Comparaison de la F.D.R. du modèle construit ici (a) avec celles de quelques résultats expérimentaux (b, c, d)

déjà existante. Le paramètre  $l$  a été successivement choisi égal à 1,6, 1,41, 1,25. Il apparaît que le cas de  $l = 1,41$  conduit à une densité raisonnable.

Cette opération de décoration a été menée pour les 525 atomes centraux de la structure ML, ce qui a conduit à retenir 629 atomes supplémentaires.

On obtient ainsi une structure tétraédrique de l'ordre d'un millier d'atomes.

#### 6.5 ANALYSE DE LA STRUCTURE

La coordinence est de 3,5 pour les 200 atomes les plus proches du centre ; elle descend ensuite lorsqu'on s'éloigne du centre et tend à se stabiliser au voisinage de 3,1. Cette valeur peut être considérée comme faible, si on considère que toutes les liaisons restent pendantes, car une proportion de 15 à 25 % de liaisons pendantes semble incompatible avec les résultats expérimentaux qui montrent que la proportion de liaisons pendantes est de l'ordre de quelques pourcents.

Cependant, si on admet que deux liaisons pendantes voisines peuvent se regrouper pour former une double liaison, le modèle peut être acceptable de ce point de vue.

Sa densité est alors inférieure d'environ 25 % à celle du cristal, résultat tout-à-fait compatible avec les estimations expérimentales pour des films déposés sur des substrats à basse température.

La FDP a été calculée, avec un élargissement destiné à simuler les résultats expérimentaux. Cet élargissement a été calculé de la même façon que dans le cas de la structure compacte, chapitre 5. Elle est reportée fig. (16) avec deux résultats expérimentaux de type différent, ceux de GRIGOROVICI et MANAILA (129), ceux de GASKELL (133) et ceux de TEMKIN, PAUL et CONNELL (141), résultats expérimentaux concernant dans les deux cas les films de Germanium amorphe.



Comme on peut le voir, les résultats expérimentaux sont assez variés, sauf en ce qui concerne la position des 2 premiers maximums, qui reste très voisine de celle des 2 premiers maximums du réseau cristallin. Il est bien connu qu'il existe des structures assez différentes, selon les conditions d'obtention, la proportion d'impuretés, la température de recuit, etc..

Le premier pic, assez large chez GRIGOROVICI et GASKELL, comme sur la FDP de notre modèle, devient beaucoup plus étroit pour la FDP de TEMKIN et col.. Il se peut que la structure de ce dépôt soit mieux relaxée. Il se pourrait aussi que le procédé de calcul permettant de passer des données expérimentales à la FDP soit quelque peu différent.

Dans tous les cas, le 3e pic du réseau cristallin est très fortement diminué. Il reste cependant nettement perceptible, sur notre modèle comme sur les mesures, sauf dans le cas de GRIGOROVICI.

Un épaulement apparaît nettement sur la base avant du 2e pic, dans notre modèle comme dans le cas des résultats expérimentaux, excepté pour TEMKIN et col.

Les résultats commencent à diverger vers le 3e pic. Il existe dans notre FDP des pics plus nombreux que dans les FDP expérimentales. Ce qui signifie que notre modèle est beaucoup plus structuré que les matériaux. Ce fait est d'ailleurs perceptible dès les faibles valeurs de R puisque les minimums de notre FDP sont relativement plus bas que ceux des FDP expérimentales. Ce n'est pas étonnant, pour deux raisons. D'abord, notre modèle n'a pas été relaxé. Il aurait fallu le faire pour avoir une bonne comparaison ; malheureusement, cela n'a pas été possible. D'autre part, les films non cristallins en raison de très fortes tensions internes, ont tendance à se briser et à voir apparaître en leur sein des zones de rupture. Les caractéristiques de notre FDP sont compatibles avec les résultats expérimentaux si on admet que la taille des domaines dans les films correspond à un rayon de 3 distances interatomiques, ce qui correspond à un nombre d'atomes de l'ordre de 200. Ce nombre ne semble pas absurde. Cette explication serait tout-à-fait compatible avec celles de RICHTER et BREITLING (142) qui expliquent leurs ré-

sultats expérimentaux par l'existence de petits domaines bien structurés reliés par des zones de transition.

### Dispersion des angles

La plupart des angles de liaison entre plus proches voisins sont très proches de la valeur du réseau cristallin avec une différence de l'ordre de 2 ou 3 degrés. Quelques autres présentent des écarts beaucoup plus importants, de l'ordre de 20°. Il est clair qu'une relaxation conduirait à une répartition très différente.

### 6.6 CONCLUSION

Un modèle de matériau atomique tétravalent a été dérivé de la structure ML d'empilement dense, par l'emploi du concept de propagation d'une structure non cristalline possédant un nombre réduit d'atomes, et une symétrie remarquable, bien qu'incompatible avec la symétrie d'un réseau cristallin. Notons d'ailleurs que nous avons ainsi rejoint, par un concept différent, l'idée de CHAUDHARI et col. (143) qui consiste à passer d'une structure dense à une structure tétravalente.

Etant donné la variété des observations expérimentales, il est naturel que de nombreux modèles aient été proposés et la plupart d'entre eux ont sans doute leur valeur dans tel ou tel cas. Disons simplement que le modèle construit ici semble compatible avec un certain nombre de résultats expérimentaux parmi les plus représentatifs.

## CONCLUSION

---

Un modèle de structure non cristalline compacte a été construit par une méthode nouvelle. Fondée sur des concepts généraux de minimisation de l'énergie potentielle d'interaction et de propagation d'une structure de départ de quelques atomes, et utilisant une technique de calcul originale, cette méthode est fondamentalement différente de toutes celles mises en oeuvre jusqu'à présent pour construire des modèles de structures non cristallines.

Il est possible par ce moyen, une fois l'algorithme de construction mis au point, d'obtenir facilement et avec un temps de calcul relativement réduit, un modèle de structure comportant un très grand nombre d'atomes.

L'analyse numérique du modèle permet de comparer ses performances avec les autres modèles connus et avec les résultats expérimentaux.

La structure, visualisée par des coupes du modèle de sphères dures associé, présente les symétries de l'agrégat de départ, composé de 12 sphères en position icosaédrique autour d'une sphère centrale. On retrouve cette structure en de nombreux endroits. Plus précisément, la structure du modèle est composée d'agrégats de 43 sphères, imbriqués.

L'étude des fonctions de distribution de paire montre l'ordre non cristallin de la structure. Les pics sont très étroits, mais leurs positions ne correspondent pas à celles des pics d'un réseau cristallin.

La relaxation numérique du modèle montre que la structure est bien métastable, puisqu'il y a élargissement des pics mais que leur position ne varie pas.

La simulation de l'élargissement des pics dû à l'agitation thermique et à la présence de défauts permet de comparer le modèle avec les mesures expérimentales disponibles concernant des matériaux non cristallins compacts, métaux de transition et leurs alliages. L'accord est satisfaisant, l'écart étant probablement dû au fait que le modèle représente une structure méta-

stable à 0°K, ce qui n'est évidemment pas le cas des matériaux observés expérimentalement. Cette structure pourrait, par introduction de défauts, c'est-à-dire déplacement de certains atomes à des positions d'équilibre voisines, donner naissance à de nombreuses structures dérivées, qui seraient sans doute susceptibles de mieux représenter les résultats expérimentaux en question. Pour cela, il faudra faire des calculs de dynamique moléculaire, afin de simuler l'action d'un recuit sur la structure. Ce sera l'objet d'un prochain travail.

Le calcul de la densité montre que celle-ci est proche de la valeur maximum obtenue avec d'autres modèles ; ce fait est d'autant plus remarquable que la méthode de construction ne vise à aucun moment à maximiser la densité, ce qui est souvent le cas pour la construction des autres modèles.

Le calcul de l'énergie potentielle d'interaction donne une valeur qui paraît très satisfaisante pour une structure non cristalline. Il n'est pas possible pour cette caractéristique de comparer avec les autres modèles, faute de données publiées. L'analyse locale du modèle, par le calcul des coefficients élastiques locaux, complète l'étude des caractéristiques. Cette analyse met en évidence une structure en couches, avec la présence d'un nombre limité de catégories de sites. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par EGAMI (102) sur le modèle de MAEDA (86) pourtant construit par une méthode tout-à-fait différente.

On peut donc dire que le modèle obtenu ici présente des caractéristiques qui sont toutes satisfaisantes, ce qui montre l'efficacité des concepts mis en oeuvre et de la méthode de construction utilisée et que ce travail a atteint ses buts, puisque :

- des concepts généraux et une méthode de calcul ont été choisis et élaborés, en vue de permettre la construction de "structures de base" non cristallines ;

- la construction numérique d'une de ces structures a été réalisée ;

- l'analyse la plus complète et la plus précise possible, et la comparaison avec les autres modèles et les résultats expérimentaux ont montré que la structure obtenue est satisfaisante dans toutes ses caractéristiques.

De plus, l'adaptation de la structure à un modèle de structure tétra-coordonnée a donné des résultats intéressants.

Ce travail peut maintenant être poursuivi par :

- des calculs de dynamique moléculaire, permettant de simuler l'évolution de la structure lors d'une élévation de la température,
- la construction d'autres structures non cristallines avec des structures de départ autres que l'icosaèdre,

Ceci en vue de confirmer l'idée exprimée dans l'introduction : les matériaux non cristallins peuvent être rattachés à un nombre fini de "structures non cristallines de base", chacune de ces structures idéales pouvant donner naissance par modification locale et introduction de défauts à une famille de modèles permettant de rendre compte des résultats expérimentaux et de calculer avec une meilleure précision les propriétés physiques et électroniques des matériaux non cristallins.

\*

## A N N E X E

### DETERMINATION D'UNE CONDITION DE MESTABILITE DANS LE CAS D'UNE DISTRIBUTION DE MASSES INTERAGISSANT PAR UN POTENTIEL DE PAIRE

L'espace est divisé en cellules cubiques de paramètre  $a$ ,  $a$  pouvant être choisi très petit devant toutes les autres longueurs. La cellule  $i$  a une densité  $n_i$ . Soit  $V_{ij}$  la valeur du potentiel d'interaction de paire entre un site  $i$  et un site  $j$ , l'Hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} n_i n_j. \quad (1)$$

On peut noter la ressemblance avec l'Hamiltonien d'Heisenberg  $\mathcal{H}_E$

$$\mathcal{H}_E = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (2)$$

dans lequel  $S_i$  est le spin sur le site  $i$  et  $J_{ij}$  l'intégrale d'échange entre les sites  $i$  et  $j$ .

Il est intéressant d'écrire l'équation (1) en utilisant une expression locale des deux densités  $n$ , c'est-à-dire un Hamiltonien de type Landau. Comme on considère un paramètre de réseau  $a$  très petit, l'interaction  $V_{ij}$  est à longue portée, on ne peut éliminer les ordres élevés des séries de Taylor de  $n$ , et il faut faire un développement complet. Si le vecteur  $(j-i)$  a pour composantes  $x, y, z$  dans le repère  $\underline{i}, \underline{j}, \underline{k}$  choisi tel que ses axes soient parallèles aux axes du pseudoréseau, la densité  $n_j$  peut s'écrire

$$n_j = \sum_{p,q,r:0}^{\infty} \frac{x^p y^q z^r}{p! q! r!} \frac{\partial^{p+q+r}}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} n_i, \quad (3)$$

où  $n_i$  est considéré comme une fonction, ou une distribution de l'espace à 3 dimensions.

Les valeurs  $V_{ij}$  du potentiel sont les mêmes, pour un  $i$  donné, lorsque  $j$  parcourt un ensemble  $\Delta$  de cellules unité. Par exemple, pour des forces centrales, le potentiel ne dépend que de  $|i - j|$  et pour un valeur donnée  $R$  de  $|i - j|$ ,  $\Delta_R$  signifie l'ensemble de cellules unité situées à la surface d'une sphère de rayon  $R$ . Ceci définit une partition simple des cellules unité selon la symétrie du potentiel. On est ainsi amené à définir le paramètre  $T$

$$T_{p,q,r,(i,\Delta)} = \frac{1}{2a^3} \frac{V_{i,j}}{p!q!r!} \sum_{\Delta} x^p y^q z^r, \quad (4)$$

où  $j$  parcourt les cellules de  $\Delta$ . Ceci conduit à une nouvelle expression de l'énergie totale du système,  $\epsilon$ , à partir de (1) :

$$\epsilon = \iiint_V \sum_{p,q,r,\Delta} T_{p,q,r,(i,\Delta)} n_i \frac{\partial^{p,q,r} n_i}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} di, \quad (5)$$

où le point courant  $i$  appartient au volume considéré  $V$ , limité par une surface fermée  $S$  et où la somme est étendue sur les différents  $\Delta$ . La dissymétrie entre les deux rôles joués par  $n$  dans l'équation (5) peut être atténuée par une intégration par parties. Avec

$$\epsilon = \sum_{p,q,r,\Delta} \epsilon_{p,q,r,\Delta}^{0,0,0},$$

On peut d'abord intégrer  $\epsilon_{p,q,r,\Delta}^{0,0,0}$  par parties pour la coordonnée  $x$ , avec l'apparition de nouvelles intégrales de surface et de volume

$$\epsilon_{p-1,q,r}^{1,0,0}, \quad X_{p-1,q,r}^{0,0,0}, \quad L_{1,0,0;p-1,q,r}^{0,0,0},$$

ainsi définis, avec  $\Delta$  omis,

$$\epsilon_{p-1,q,r}^{1,0,0} = \iiint_V T_{p,q,r} \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial^{p+q+r-1} n}{\partial x^{p-1} \partial y^q \partial z^r} dV, \quad (7)$$

$$X_{p-1,q,r}^{0,0,0} = \iint_S T_{p,q,r} n \frac{\partial^{p+q+r-1} n}{\partial x^{p-1} \partial y^q \partial z^r} dS \cdot i, \quad (7a)$$

$$L_{1,0,0;p-1,q,r}^{0,0,0} = \iiint_V \frac{\partial T_{p,q,r}}{\partial x} n \frac{\partial^{p+q+r-1} n}{\partial x^{p-1} \partial y^q \partial z^r} dV, \quad (7b)$$

où évidemment les indices  $p, q, r$  indiquent les indices de dérivation respectivement pour  $x, y$  et  $z$ . L'intégration par parties donne :

$$\epsilon_{p,q,r}^{0,0,0} = X_{p-1,q,r}^{0,0,0} - \epsilon_{p-1,q,r}^{1,0,0} - L_{1,0,0;p-1,q,r}^{0,0,0} \quad (8)$$

$X$  est une intégrale de surface. L'intégrale de volume  $L$  se réduit à zéro si  $T$  est homogène, ce qui arrive habituellement dans le volume avec un potentiel de paire homogène  $V_{ij}$ , c'est-à-dire indépendant de  $i$  pour un  $(j-i)$  donné. Comme nous sommes ici, principalement concernés par la réponse volumique à la perturbation de surface, nous supposons dans la suite que le  $T$  volumique est homogène, et ainsi l'intégrale  $L$  peut être négligée. Toujours selon ce point de vue volumique, le réseau a un centre de symétrie, de sorte qu'en faisant la somme sur les sites, les valeurs impaires de  $p, q$ , ou  $r$  conduisent à des valeurs nulles de  $T_{p,q,r}^{0,0,0}$  et  $\epsilon_{p,q,r}^{0,0,0}$ . Donc les intégrales de volume sont restreintes aux valeurs paires de  $p, q, r$ . On a maintenant une version simplifiée de l'équation (8) :

$$\epsilon_{2p,2q,2r}^{0,0,0} = X_{2p-1,2q,2r}^{0,0,0} - \epsilon_{2p-1,2q,2r}^{1,0,0} \quad (9)$$

et après une récurrence triviale on obtient :

$$\begin{aligned} \epsilon_{2p,2q,2r}^{0,0,0} &= (-1)^{p+q+r} \epsilon_{p,q,r}^{p,q,r} + \sum_{k_1:0}^{p-1} (-1)^{k_1} X_{2p-k_1-1,2q,2r}^{k_1,0,0} \\ &+ \sum_{k_2:0}^{q-1} (-1)^{k_2} Y_{p,2q-k_2-1,2r}^{p,k_2,0} + \sum_{k_3:0}^{r-1} (-1)^{k_3} Z_{p,q,2r-k_3-1}^{p,q,k_3} \end{aligned} \quad (10)$$

où  $Y$  et  $Z$  sont des généralisations évidentes de l'intégrale  $X$ , respectivement pour les directions  $x$  et  $y$ , avec

$$X = U \cdot i, \quad Y = U \cdot j, \quad Z = U \cdot k, \quad (11)$$

et,

$$U_{\delta,\epsilon,\eta}^{\alpha,\beta,\gamma} = \iint_S T_{\alpha+\delta,\beta+\epsilon,\gamma+\eta} \frac{\partial^{\alpha+\beta+\gamma} n}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\gamma} \frac{\partial^{\delta+\epsilon+\gamma} n}{\partial x^\delta \partial y^\epsilon \partial z^\eta} dS. \quad (12)$$



Ceci conduit à la partie volumique  $\epsilon_V$  et à la partie superficielle  $\epsilon_S$  de l'énergie totale,  $\epsilon$  avec bien sur

$$\epsilon = \epsilon_V + \epsilon_S \quad (13)$$

et à l'expression simple de  $\epsilon_V$ .

$$\begin{aligned} \epsilon_V &= \sum_{p,q,r,\Delta} (-1)^{p+q+r} \epsilon_{p,q,r}^{p,q,r} \\ &= \sum_{p,q,r,\Delta} (-1)^{p+q+r} \iiint T_{2p,2q,2r} \left( \frac{\partial^{p+q+r} n}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} \right)^2 dV. \end{aligned} \quad (14)$$

Ceci est une généralisation de la formule de LANDAU (93) en négligeant les puissances d'ordre élevé de  $n$ .

#### METHODE VARIATIONNELLE

Comme on l'a déjà dit, la densité est une distribution au sens mathématique du terme (91); on peut donc admettre la forme suivante pour les variations de  $n$  :

$$n(M) = n_0 + C \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0), \quad (15)$$

où le point courant  $M$  a les coordonnées  $x, y, z$ , tandis que la variation est strictement localisée au point arbitraire  $M_0$ , avec une amplitude  $C$  aussi petite que l'on veut. Une telle variation de  $n$  produit une variation des dérivées de  $n$ , avec le résultat.

$$\frac{\partial^{p+q+r} n}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} = \frac{\partial^{p+q+r} n_0}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} + C \delta^{(p)}(x - x_0) \delta^{(q)}(y - y_0) \delta^{(r)}(z - z_0). \quad (16) \chi$$

où  $\delta^{(p)}(x - x_0)$  signifie (91)

$$f(x) \delta^{(p)}(x - x_0) = (-1)^p f^{(p)}(x_0) \delta(x - x_0), \quad (17)$$

$f(x)$  étant une fonction continue de  $x$ .

Ainsi la variation  $\Delta n = n - n_0$  produit une variation  $\Delta \epsilon$  de l'énergie volumique totale définie dans l'équation (14), et le principe variationnel appliqué ici consiste à annuler la contribution linéaire en  $C$  de ce  $\Delta \epsilon$ . Ceci conduit à l'équation pour chaque point  $M$  :

$$\sum_{p,q,r,\Delta} \frac{\partial^{p+q+r}}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} \left[ T_{2p,2q,2r} \frac{\partial^{p+q+r} n}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r} \right] = 0, \quad (18)$$

De plus, dans ce problème volumique,  $T_{2p,2q,2r}$  ne dépend pas de  $M$ , en sorte qu'on obtient la forme plus compacte.

$$\sum_{p,q,r,\Delta} T_{2p,2q,2r} \frac{\partial^{2p+2q+2r}}{\partial x^{2p} \partial y^{2q} \partial z^{2r}} n(M) = 0. \quad (19)$$

Cette équation ressemble à l'équation d'onde et la généralise, de sorte que la solution peut être appelée une onde 'gelée'. De plus, comme on peut l'espérer pour des structures bien définies, c'est-à-dire pour des fonctions densité très pointues, les dérivées d'ordre élevé ne peuvent être négligées. Naturellement, dans le cas d'inhomogénéités ou de défauts, la différence  $\Delta n$  entre la solution volumique  $n_b$  et la solution exacte peut être supposée faible et se propageant sur plusieurs distances interatomiques. Dans ce cas de relaxation statique les dérivées d'ordre élevé peuvent être négligées et l'équation 19 se réduit à l'équation d'onde sur  $\Delta n$  (89). Cette équation est valide dans les problèmes d'élasticité où  $\Delta n$  est du à un changement des conditions aux limites. On peut se servir de la linéarité de l'équation 19 en utilisant une Transformée de Fourier de la densité  $n$  :

$$n(M) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint n(K) \exp(iK \cdot M) dK, \quad (20)$$

L'équation différentielle de densité devient l'équation du vecteur d'onde propre  $K$  de la densité  $n$ .

$$\sum_{p,q,r,\Delta} (-1)^{p,q,r} T_{2p,2q,2r} K_x^{2p} K_y^{2q} K_z^{2r} = 0. \quad (21)$$

Compte tenu de la définition de  $T$  (équation 4) et après sommation sur  $p,q,r$ , on a

$$\sum_{\Delta} \cos(K \cdot M) V_{\Delta}(M) = 0, \quad (22)$$

où la somme sur  $\Delta$  signifie 1) la somme sur les différents points du réseau donnant la même valeur  $V_{\Delta}$  du potentiel  $V$ , et 2) la somme sur ces différentes valeurs  $V_{\Delta}$ . En d'autres termes les vecteurs d'onde propres  $K$  sont les noeuds de la transformée de Fourier  $V(K)$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1a - MERCIER, D. et MAURIN, G., Métaux, Corrosion. Industrie 654, 33 (1980).
- 1b - MAURIN, G. et MERCIER, D., C.R. Acad. Sci. Paris 282, B-99 (1976).
- 2 - MERCIER, D., et DIEP THE, H., Scripta Met. 13, 999 (1979).
- 3 - MERCIER, D., et LEVY, J.C.S., Phys. Rev. B, 27, 2, 15 janv. 1983.
- 4 - KUHNAST, F.A., MACHIZAUD, F., et FLECHON, J., J. de Phys. Coll. C8 sup. n° 8 41 p. C8-280 (1980).
- 5 - MAURIN, G., thèse, Paris 1970. Oberflache Surface, 11, 297 ; 12, 309 (1970) ; 1 8 (1971).
- 6 - DIGARD, C., MAURIN, G., et ROBERT, J., C.R. Acad. Sci. Paris 280, B-83 (1975).
- 7 - FRIEDEL, G. Leçons de Cristallographie (1911).
- 8 - PRICE, P.B., Phil. Mag. 4, 1229 (1959).
- 9 - MINKOFF, I. et MYRON, S., Phil. Mag. 19, 379 (1969).
- 10 - LIAW, H.M., et FAUST, J.W., J. Cryst. Growth, 18, 250 (1973).
- 11 - ITOH, S., YAMAZOE, N., et SEIYAMA, T., Surf. Technology, 5, 27 (1977).
- 12 - WRANGLÉN, G., Trans. Roy. Inst. Tech., Stockholm, 94 (1955).
- 13 - OGBURN, F., BECHTOLDT, C., MORRIS, J.B., DEKORANYI, A., J. Electrochem. Soc. 112 n° 6 (1965).
- 14 - MELMED, A.J., et HAYWARD, D.O., J. Chem. Phys. 31, 545 (1959).
- 15 - GILLET, E., ROUX, J.F., et GILLET, M., Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 90, 54 (1965).
- 16 - De BLOIS, R.W., J. Appl. Phys. 36, 1647 (1965).
- 17 - SCHWOEBEL, R.L., J. Appl. Phys. 37, 2515 (1966).
- 18 - INO, S., J. Phys. Soc. Japan 21, 346 (1966).
- 19 - INO, S. et OGAWA, S., J. Phys. Soc. Japan 22, 1365 (1967).
- 20 - ALLPRESS, J.G., et SANDERS, J.V., Surf. Sci. 7, 1 (1967).
- 21 - KIMOTO, K. et NISHIDA, I., J. Phys. Soc. Japan 22, 940 (1967).
- 22 - GILLET, E. et GILLET, M., J. Cryst. Growth 13/14, 212 (1972).
- 23 - KIMOTO, K., KAMIYA, Y., NONOYAMA, M. et UYEDA, R., Japan J. Appl. Phys. 2, 702 (1963).
- 24 - TAKAHASHI, I., Trans. J.I.M., 16, 549 (1975).
- 25 - BRENNER, A., COUCH, D.E., WILLIAMS, E.K., J. Res. Natl. Bur. Stand. 44, 109 (1950).
- 25' - BRENNER, A., "Electrodeposition of Alloys", Academic Press, N.Y. (1963).

- 26 - FLECHON, J. et VOIRIOT, F., J. de Physique, 10, 767 (1963).
- 27 - BAGLEY, B.G., et TURNBULL, D., J. Appl. Phys. 39, 5681 (1968).
- 28 - BRENNER, A. et RIDDELL, G., J. Res. Natl. Bur. Stand. 39, 385 (1947).
- 29 - DIXMIER, J. et DOI, K., C.R. Acad. Sci. 257, 2451 (1963).
- 30 - RICHTER, H., FURST, O., Z. Naturforsch. 69, 38 (1951).
- 31 - BUCKEL, W., HILSCH, R., Z. Phys. 132, 420 (1952).
- 32 - BUCKEL, W., HILSCH, R., Z. Phys. 138, 109 (1954).
- 33 - FUJIME, S., Jap. J. of Appl. Phys. 5 n° 9, 59, 643, 739, 763, 778, 1029 (1966).
- 34 - FUJIME, S., Jap. J. of Appl. Phys. 6, 305 (1967).
- 35 - CARGILL, G.S., J. Appl. Phys. 41, 12 (1970).
- 36 - CARGILL, G.S., J. Appl. Phys. 41, 2240 (1970).
- 37 - DAVIES, L.B. et GRUNDY, P.J., Phys. Stat. Sol. (a) 8, 189 (1971).
- 38 - BENNETT, M.R. et WRIGHT, J.G., Phys. Stat. Sol. (a) 13, 135 (1972).
- 39 - AMBLARD, MAURIN, MERCIER, SPYRELLIS, Scripta Met., 16, 579 (1982).
- 40 - ICHIKAWA, T., Phys. Stat. Sol. (a) 19, 707 (1973).
- 41 - LAZAREV, B.G., KUZ'MENKO, U.M., SUDOV'TZOV, A.I., et MEL'NIKOV, Soviet Phys. Dokl. 17, 917 (1973).
- 42 - LEUNG, P.K., et WRIGHT, J.G. Phil. Mag. 30, 185 (1974).
- 43 - LEUNG, P.K., et WRIGHT, J.G. Phil. Mag. 30, 995 (1974).
- 44 - DUWEZ, P., WILLENS, R.H., KLEMENT, W. J. Appl. Phys. 31, 1136 (1960).
- 45 - DUWEZ, P., Trans. Amer. Soc. Metals 60, 607 (1967).
- 46 - CHEN, H.S. et MILLER, C.E., Rev. Sci. Instrum. 41, 1237 (1970).
- 47 - WASEDA, Y. et CHEN, H.S., Phys. Stat. Sol. (a) 49, 387 (1978).
- 48 - MANGIN, G., MANGIN, Ph. et JANOT, C., Phil. Mag. 32, 1007 (1975).
- 48<sup>1</sup> - MANGIN, Ph., MARCHAL, G., RODMACQ, B., et JANOT, C., Phil. Mag. 36, 643 (1977).
- 49 - BERERHI, A., BIZID, A., BOSIO, L., DEFRAIN, A., et SEGAUD, C., Journal de Physique, Colloque C8, Supplément au n° 8, 41, C8-218 (1980).
- 50 - FUJIWARA, T., CHEN, H.S., et WASEDA, Y., J. Phys. F 11, 1237 (1981).
- 51 - HOARE, M.R., Advances in Chemical Physics, XL, 49 (1979).
- 52 - BARLOW, W., Nature, 29, 186, 205 (1883).
- 53 - WEFELMEIER, W., Z. Phys. 107, 332 (1937).
- 54 - BOERDIJKE, A.H., Philips Res. Rep. 7, 303 (1952).
- 55 - FRANK, F.C., Proc. Roy. Soc. A215, 43 (1952).
- 56 - FRANK, F.C. et KASPER, J.S., Acta Cryst. 11, 184 (1958).
- 57 - MACKAY, A.L., Acta Cryst. 15, 916 (1962).
- 58 - BAGLEY, B.G., Nature, 225, 1040 (1970).

- 59 - HOARE, M.R., Ann. New York. Acad. Sci. 279, 186 (1976).
- 60 - PAULING, L., Science, 150, 297 (1965).
- 61 - ALLPRESS, J.G., et SANDERS, J.V., Aust. J. Phys. 23, 23 (1970).
- 62 - SADOE, J.F., DIXMIER, J., et GUINIER, A., J. non cryst. Sol. 12, 46 (1973).
- 63 - KOMODA, T., Japan J. Appl. Phys. 7, 27 (1968).
- 64 - BRIANT, C.L., et BURTON, J.J., Phys. Stat. Sol. (b) 85 393 (1978).
- 65 - HAMADA, T. et FUJITA, F.E., Japan J. of Appl. Phys. 21 n° 7, 981 (1982).
- 66 - KLEMAN, M. et SADOE, J.F., J. Phys. Lett. 40 L569 (1979).
- 67 - BERNAL, J.D., Nature, Lond. 183, 141 (1959).
- 68 - BERNAL, J.D., Nature, 188 910 (1960).
- 69 - BERNAL, J.D., et FINNEY, J.L., Nature, Lond. 215, 269 (1967).
- 70 - SCOTT, G.D., Nature, 188, 908 (1960).
- 71 - BERNAL, J.D., Proc. Roy. Soc. Lond. A214, 299 (1964).
- 72 - BERNAL, J.D., et FINNEY, J.L., Discuss. Farad. Soc. 43 62 (1967).
- 73 - FINNEY, J.L., Proc. Roy. Soc. A319, 479 (1970).
- 74 - WHITTAKER, E.J.W., J. non cryst. Solids 28, 293 (1978).
- 75 - FROST, H.J., Acta Met. 30, 889 (1982).
- 76 - BARKER, J.A., HOARE, M.R., et FINNEY, J.L., Nature 257, 120 (1975).
- 77 - FINNEY, J.L., et WALLACE, J., J. non cryst. Sol. 43, 165 (1981).
- 78 - HOARE, M.R., et PAL, P., Adv. Phys. 20, 161 (1971).
- 79 - HOARE, M.R., et MACINNES, J., Farad. Disc. Chem. Soc. 61, 12 (1976).
- 80 - BENNETT, C.H., J. Appl. Phys. 43 n° 6, 2727 (1972).
- 81 - ADAMS, D.J., et MATHESON, A.J., J. Chem. Phys. 56 n° 5, 1989 (1970).
- 82 - NORMAN, L.D., MAUST, E.E., et SKOLNICK, L.P., Bull. U.S. Bur. Min. 658 (1971).
- 83 - ICHIKAWA, T., Phys. Stat. Sol. (a) 29, 293 (1975).
- 84 - SADOE, J.F., DIXMIER, J. et GUINIER, A., J. non cryst. Sol. 12, 46 (1973).
- 85 - MASON, G., Farad. Discuss. Soc. 43, 75 (1967).
- 86 - MAEDA, K., et TAKEUCHI, S., J. Phys. F, 12, L283 (1978).
- 87 - FARGES, J., thèse Université Paris-Sud (1977).
- 88 - FARGES, J., De FERAUDY, M.F., RAOULT, B., TORCHET, G., J. de Phys. Coll. C-2, 7 (1977).
- 89 - LEVY, J.C.S., Surf. Sci., 86, 760 (1979).
- 90 - LEVY, J.C.S., Surf. Sci., 104, 1 (1981).

- 91 - SCHWARTZ, L., Méthodes Mathématiques pour les sciences physiques, Hermann, Paris (1960).
- 92 - ABRAMOVITZ, M., STEGUN, I.A., Handbook of Mathematical functions, NBS Applied Mathematic Series 55 (1964).
- 93 - LANDAU, L., Cours de Mécanique statistique, Editions MIR,
- 94 - FINNEY, J.L., in : Diffraction Studies of Non-Crystallin Substances, Eds I. HARGITTAI, and W.J. ORVILLE-THOMAS (Akademiai Kiach. Budapest, 1980) p. 440.
- 95 - BENNETT, C.H., et FINNEY, J.L., in : Rapidly quenched metals, Ed. NJ GRANT, and B. GIESSEN, MIT Press Cambridge (1976).
- 96 - VON HEIMENDAHL, L., J. Phys. F : Metal Phys. 5, L141 (1975).
- 97 - FRANCHETTI, S., Il Nuovo Cimento, LVB, n° 2, 335 (1968).
- 98 - CARGILL, G.S., Solid State Physics 30, 227 (1975).
- 99 - MASON, G., Nature (London) 217, 733 (1968).
- 100 - SCOTT, G.D., et KILGOUR, D.M., J. Phys. D 2, 863 (1969).
- 101 - MATHESON, A.J., J. Phys. C 7, 2569 (1974).
- 102 - EGAMI, T., MAEDA, K., et VITEK, V., Phil. Mag. A41 883 (1980).
- 103 - LEVY, J.C.S., et MERCIER, D., Journal de Physique, Paris (à paraître février 1984).
- 104 - BASINSKI, Z.S., DUESBERRY, M.S., et TAYLOR, R., Can. J. Phys. 49, 2160 (1971).
- 105 - DUESBERRY, M.S., VITEK, V., et BOWEN, D.K., Proc. Roy. Soc. A332, 85, (1973).
- 106 - VITEK, V., Crystal Lattice Defects, 5, 1 (1974).
- 107 - BORN, M. et HUANG, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1954).
- 108 - KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 4th Edition, John Wiley and Sons, 1971.
- 109 - ECHT, O., REYES-FLOTTE, A., KNAPP, M., SATTLER, K., et RECKNAGEL, E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 860 (1982).
- 110 - MUHLBACH, J., SATTLER, K., PFAU, P., et RECKNAGEL, E., Phys. Lett. 87A, 415 (1982).
- 111 - SROLOVITZ, D., EGAMI, T. et VITEK, B., Phys. Rev. B 24, 6936 (1981).
- 112 - BELESSA, G., et BETHOUX, O., Phys. Lett. 65 A, 125 (1977).
- 113 - POLK, D.E., Acta Metallurgica 20, 485 (1972).
- 114 - CHEN, H.S., Rept. Progr. Phys. 43, 254 (1980).
- 115 - LANDAU, L., et LIFSHITZ, E., Physique Statistique, Edition MIR Moscou (1973).

- 116 - HERITIER, M., MONTAMBAUX, G., et LEDERER, P., J. Phys. Paris 40, 4493 (1979).
- 117 - MOTT, N.F., et DAVIS, E.A., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, chap. 7 (Clarendon Press, Oxford) (19 ).
- 118 - TAUC, J., GRIGOROVICI, R., et VANCU, A., Phys. Status Solidi 15, 627 (1966).
- 119 - GRIGOROVICI, R., CROITORU, N., et DEVENYI, A., Phys. Status Solidi 23, 621 (1967).
- 120 - SPICER, W.E., et DONOVAN, T.M., J. non cryst. Solids 8-10, 122 (1970).
- 121 - TAUC, J., MENTH, A., et WOOD, D.L., Phys. Rev. Letters 25, 749 (1970).
- 122 - MOSS, S.C., FLYNN, P. et BAUER, L.O., Phil. Mag. 27, 441 (19 ).
- 123 - HAUSER, J.J., Phys. Rev. B 8, 3817 (1973).
- 124 - PAUL, W., CONNELL, G.A.N., et TEMKIN, R.J., Adv. in Physics, 22, p. 529 et 581 (1972).
- 125 - SZEKELY, G., J. Electrochim. Soc. 98, 318 (1951).
- 126 - TAUC, J., ABRAHAM, A., ZALLEN, R. et SLADE, M., J. non cryst. Solids 4, 279 (1970).
- 127 - CHITTICK, R.C., ALEXANDER, J.H., et STERLING, H.F., J. Electrochim. Soc. 116, 77 (1969).
- 128 - LE COMBER, P.G., MADAN, A., et SPEAR, W.E., J. non cryst. Solids 11, 219 (1972).
- 129 - GRIGOROVICI, R., et MANAILA, R., Thin solid films 1, 343 (1967).
- 130 - GRIGOROVICI, R., et MANAILA, R., J. of non cryst. Sol. 1, 371 (1969).
- 131 - TILTON, L.W., J. Res. Natl. Bur. Stand. 59, 139 (1957).
- 132 - COLEMAN, M.V., et THOMAS, D.J.D., Phys. Status Solidi 24, K111 (1967).
- 133 - GASKELL, P.H., Phil. Mag. 32, 211 (1975).
- 134 - POLK, D.E., J. non cryst. Solids 5, 365 (1971).
- 135 - ZACHARIASEN, W.H., J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- 136 - POLK, D.E., et BOUDREAUX, D.S., Phys. Rev. Letters 31 n° 2, 92 (1973).
- 137 - STEINHARDT, P., ALBEN, R., et WEAIRE, D.J., J. non cryst. Solids, 15, 199 (1974).
- 138 - DUFFY, M.G., BOUDREAUX, D.S., et POLK, D.E., J. non cryst. Solids, 15, 435 (1974).
- 139 - CONNELL, G.A.N., et TEMKIN, R.J., Phys. Rev. B. 9, 5323 (1974).
- 140 - SHEVCHIK, N.J., Phys. Status Solidi (b) 58, 111 (1973).
- 141 - TEMKIN, R.J., PAUL, W., et CONNELL, G.A.N., Adv. Phys. 22, 581 (1973).
- 142 - RICHTER, Von H., et BREITLING, G., Z. Naturforsch, A13, 988 (1958).