

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## **THESE DE DOCTORAT**

SPECIALITE : PHYSIQUE  
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :

**HARCHAOUI NADRA**

Sujet :

---

---

### **CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE IONIQUE DES METAUX SIMPLES ET ALLIAGES EN PHASE LIQUIDE**

---

Devant le jury d'examen composé de:

Hamid BOUZAR	Professeur	Université de Tizi-Ouzou	Président
Slimane HELLAL	Maître de conférences	Université de Tizi-Ouzou	Rapporteur
Jean Georges GASSER	Professeur	Université de Metz	Co-rapporteur
Benoît GROSDIDIER	Maître de conférences (HDR)	Université de Metz	Examineur
Ahmed AITKACI	Professeur	Université d'Alger (USTHB)	Examineur
Mohand BELHADI	Professeur	Université de Tizi-Ouzou	Examineur

Soutenu le: 03 / 06 / 2010

# Remerciements

*Le travail présenté dans cette thèse est le résultat d'une collaboration scientifique entre le Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD) basé à l'université de Metz et le Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) basé à l'université de Tizi-Ouzou. Cette coopération scientifique est rendue possible par le fait d'une convention algéro-française.*

*Cette thèse a été dirigée par le Docteur Slimane Hellal, maître de conférences de l'université de Tizi-Ouzou et par le professeur Jean Georges Gasser de l'université de Metz, auxquels j'adresse mes remerciements les plus vifs, ma profonde gratitude et l'expression de ma grande reconnaissance. Tous deux ont répondu à mon désir de comprendre la physique de l'état liquide même à travers ses aspects les plus pointus et les plus difficiles et m'ont fait découvrir les outils d'analyse utiles à la compréhension de la structure électronique et de la structure ionique des métaux à l'état liquide à savoir la méthode du pseudopotentiel et les techniques de simulation numérique. C'est grâce à leurs conseils judicieux, à leurs encouragements constants et leurs soutiens que j'ai pu mener à bien ce travail.*

*Je remercie particulièrement Monsieur Jean Georges Gasser, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour sa disponibilité et ces conseils malgré ses multiples tâches. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, parmi tant d'autres, l'excellence des conditions de travail dans lesquelles il m'a accueillie et mon admiration pour ces qualités humaines.*

*Monsieur Hamid Bouzar, professeur à l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO) m'a fait l'honneur d'avoir accepté d'être le président du jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude.*

*Mes remerciements respectueux, s'adressent également à Messieurs Ahmed Ait-Kaci, professeur à l'université d'Alger (USTHB) et Mohand Belhadi, professeur à l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO) qui ont bien voulu être examinateurs de cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.*

*Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur Benoît Grosdidier, maître de conférences à l'université de Metz (LPMD), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury puis pour ses encouragements, ses conseils et pour m'avoir guidé durant ces deux dernières années dans mes travaux de recherche. Vous avez su rendre ces dernières années de thèse très enrichissantes. Merci beaucoup. Ce travail doit également beaucoup à Monsieur Slimane Hellal et à Monsieur Benoît Grosdidier qui m'ont fournis les programmes de dynamique moléculaire qui ont été pour moi de précieux outils de calculs.*

*Que Monsieur Christian Regnaut, professeur de l'université Paris XII trouve, dans ces quelques lignes, l'expression de mes vifs remerciements pour le sens de communication que j'ai pu rencontrer avec lui, sans qui je n'aurais pu faire les calculs de structure ionique avec son code ORPA modifié par Hellal.*

*Je suis très reconnaissante au professeur Mohand Amarouche, ex-Directeur du LPCQ, pour les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition. Je tiens également à remercier l'administration de L'UMMTO pour les facilités administratives durant la préparation de cette thèse.*

*Les calculs effectués dans cette thèse n'auraient pas pu s'effectuer sans la disponibilité du cluster du centre de calcul PMMS de l'université de Metz que Monsieur Etienne Gallant, ingénieur en informatique a mis à notre disposition. Je le remercie vivement et sincèrement pour son aide, ses conseils et sa disponibilité.*

*Je ne saurais oublier Madame Angela Dell Annunziata, secrétaire au LPMD, pour son efficacité et sa gentillesse sans égale.*

*Toute ma gratitude s'adresse à Monsieur Mohamet Berichard tout d'abord pour son aide régulier, son soutien mais aussi pour sa gentillesse et sa générosité. Je tiens à lui dire un GRAND MERCI !*

*Il m'est agréable d'adresser mes sincères remerciements à Monsieur Moussa Mayoufi professeur à l'université d'Annaba pour ces encouragements qu'il na pas cessé de témoigner à mon égard.*

*C'est donc avec une petite larme au coin de l'œil que j'adresse toute ma sympathie et mes salutations à Madame Fadila Lalam, maître de conférences à l'université de Tizi-Ouzou pour les encouragements, la bonne humeur et l'amitié qu'elle m'a témoignée.*

*Un grand merci à tous les collègues et amis que j'ai rencontrés au cours de ces années et qui m'ont encouragée (chacun à sa façon) : Hakima, Saliha, Youcef, Rita, Amar, Lila et son époux Ramdhane, Karima, Souad, Felisane, Karim, Clarice, Françoise, Malika, Zohra, Nadia, Houria, Farida, Djamilia et Belaid.*

*Enfin un grand merci à mes parents et à ma grand-mère pour leurs soutiens et leurs encouragements constants.*

*A toute ma famille, en particulier mon frère, mes sœur ainsi qu'a leurs maris et à ma nièce Mélina. Je vous adore tous.*

*« Mais que se passe-t-il si, quand vous arrivez, il n'y a que du brouillard ? Vous pouvez toujours espérer ceci ou cela, vous pouvez toujours énoncer des théorèmes sur la topologie des lignes de partage des eaux ; mais si vous vous retrouvez dans une nuée où se condensent des formes vagues et où il vous est impossible de distinguer sol et ciel ? Toutes vos belles théories s'effondrent ! Voilà le genre d'aventure qui nous arrive de temps à autre ! »*

(Richard Feynman, 1918-1988)

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>4</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>7</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>9</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>10</b>
<b>1 Modèles de pseudopotentiels pour les métaux simples</b>	<b>15</b>
1.1 Introduction.....	15
1.2 Equation de Schrödinger d'un métal.....	16
1.2.1 Approximation adiabatique (Born-Oppenheimer).....	17
1.2.2 Approximation mono-électronique.....	18
1.2.3 Approximation des petits cœurs.....	19
1.3 Méthode des pseudopotentiels.....	19
1.3.1 Principes généraux.....	19
1.3.2 Théorie des perturbations.....	21
1.3.3 Le facteur de forme individuel écranté.....	22
1.3.4 Lacune de charge ou «depletion hole».....	23
1.3.5 Théorie de l'écrantage.....	24
1.3.6 Effets d'échange et de corrélation.....	26
1.4 Familles de pseudopotentiels.....	28
1.4.1 Pseudopotentiels modèles : OMP de Shaw.....	29
1.4.2 Modèle de potentiel à norme conservée : BHS.....	32
1.4.3 Modèle de potentiel de Fiolhais <i>et al.</i> .....	34
<b>Bibliographie du chapitre 1</b>	<b>37</b>
<b>2 Energie totale dans un métal : potentiel effectif inter-ionique</b>	<b>39</b>
2.1 Introduction.....	39
2.2 Evaluation de l'énergie totale.....	40
2.3 Energie de structure de bande.....	41
2.4 Expression du potentiel effectif inter-ionique.....	43
2.5 Extension de la théorie aux alliages binaires.....	44
2.6 Présentation des potentiels effectifs.....	45
2.7 Conclusion.....	48
<b>Bibliographie du chapitre 2</b>	<b>52</b>
<b>3 La structure ionique des métaux liquides : point de vue théorique</b>	<b>53</b>
3.1 Formalisme général.....	53
3.1.1 Définitions des grandeurs structurales en mécanique statistique :	
Fonction de distribution de paire.....	54

3.1.2	Connexion entre les grandeurs thermodynamiques et les grandeurs structurales.....	55
3.2	Potentiels de paires.....	57
3.2.1	Modèles empiriques.....	57
3.2.2	Potentiels métalliques à longue portée.....	58
3.3	Méthodes théoriques de détermination des fonctions de corrélation.....	59
3.3.1	Equations intégrales.....	59
3.3.2	Les schémas perturbatifs.....	60
3.3.2.1	Principe de la démarche.....	60
3.3.2.2	Approximation de la phase aléatoire ou Random Phase Approximation (RPA).....	61
3.3.2.3	L'Optimized Random Phase Approximation (ORPA).....	62
3.3.2.4	Modèle des Sphères Molles : Méthode WCA.....	64
3.4	Résultats de calculs pour les métaux alcalins : Description de $S(0)$ par la méthode ORPA.....	66
<b>Bibliographie du chapitre 3</b>		<b>73</b>
<b>4</b>	<b>La structure ionique et les propriétés de transport atomique des métaux liquides: point de vue microscopique et méthodes de simulation numérique</b>	<b>74</b>
4.1	Introduction.....	74
4.2	Grandeurs structurales : point de vue microscopique.....	75
4.2.1	Cas des métaux purs.....	75
4.2.1.1	Fonction de distribution de paire.....	75
4.2.1.2	Facteur de structure et lien avec l'intensité de diffusion....	78
4.3	Méthode Monte Carlo : Principe de la méthode.....	78
4.4	Dynamique Moléculaire.....	79
4.4.1	Historique.....	79
4.4.2	Equation du mouvement.....	80
4.4.3	Conditions aux limites périodiques.....	81
4.4.4	Algorithme de Verlet.....	81
4.5	Propriétés dynamiques des liquides.....	83
4.5.1	Densité spectrale.....	84
4.5.2	Propriétés dynamiques «individuelles».....	85
4.5.2.1	Fonction d'autocorrélation des vitesses.....	86
4.5.2.2	Coefficient d'autodiffusion.....	88
4.5.3	Propriétés dynamiques «collectives».....	90
4.6	Présentation des résultats et discussion.....	91
<b>Bibliographie du chapitre 4</b>		<b>109</b>
<b>5</b>	<b>Etude des alliages métalliques à seuil de démixtion : cas de LiNa</b>	<b>111</b>
5.1	Introduction.....	111
5.2	Grandeurs structurales : point de vue microscopique.....	114
5.2.1	Cas des alliages métalliques.....	114
5.2.1.1	Formalisme de Ashcroft-Langreth (AL, 1967).....	115
5.2.1.2	Formalisme de Faber-Ziman (FZ, 1972) .....	115
5.2.1.3	Formalisme de Bhatia-Thornton (BT, 1970).....	116
5.3	Thermodynamiques de la démixtion.....	116
5.4	Effet du potentiel d'ordre sur les facteurs de structure calculés par la méthode RPA. Etude des tendances.....	120
5.5	Etude de la démixtion à partir des interactions effectives de paires issues de la théorie des pseudopotentiels : Facteur de structure concentration-	

concentration.....	123
5.6 Discussion.....	135
<b>Bibliographie du chapitre</b>	<b>138</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>140</b>
<b>Annexe A Energie de Fermi et la notion du «core shift»</b>	<b>143</b>
<b>Annexe B Diverses expressions de la fonction d'échange-corrélation <math>G_{xc}(q)</math></b>	<b>147</b>
<b>Annexe C Modèles des sphères dures</b>	<b>150</b>
<b>Annexe D Constantes physiques et systèmes d'unités utilisés</b>	<b>152</b>

# Liste des figures

1.1	Orbitale de valence et pseudo-orbitale, potentiel coulombien et potentiel modèle.....	20
1.2	Fonctions d'échange et corrélation pour un rayon électronique $r_s=2$ .....	28
2.1	Fonction caractéristique-énergie-vecteur-d'onde normalisée $F_N(q)$ .....	43
2.2	Potentiels effectifs des métaux alcalins calculés à partir des modèles de potentiels BHS, Fiolhais <i>et al.</i> , OMP-I et OMP-II avec la fonction diélectrique VS.....	49
2.3	Potentiels effectifs des métaux alcalins calculés à partir du modèle OMP-II avec différentes fonctions diélectriques.....	50
2.4	Potentiels effectifs de l'alliage Li-Na à la composition critique calculés à partir des modèles de potentiels de BHS, Fiolhais <i>et al.</i> et OMP-II.....	51
3.1	Allures de quelques potentiels interioniques empiriques.....	58
3.2	Découpe du potentiel effectif (WCA).....	62
3.3	Potentiel des sphères dures selon le critère de Barker et Henderson.....	63
3.4	Facteurs de structure du lithium à 463K calculés à partir du pseudopotentiel de Fiolhais <i>et al.</i> avec la méthode ORPA.....	67
3.5	Facteurs de structure du lithium à 463K calculés à partir du pseudopotentiel OMP-II avec la méthode ORPA.....	67
3.6	Facteurs de structure du sodium à 378K calculés à partir du pseudopotentiel de Fiolhais <i>et al.</i> avec la méthode ORPA.....	68
3.7	Facteurs de structure du sodium à 378K calculés à partir du pseudopotentiel OMP-II avec la méthode ORPA.....	69
3.8	Facteurs de structure du sodium à 378K calculés à partir du pseudopotentiel de BHS avec la méthode ORPA.....	69
3.9	Facteurs de structure du potassium à 338K calculés à partir du pseudopotentiel de Fiolhais <i>et al.</i> avec la méthode ORPA.....	70
3.10	Facteurs de structure du potassium à 338K calculés à partir du pseudopotentiel OMP-II avec la méthode ORPA.....	70
3.11	Comportement en $q=0$ des facteurs de structure du sodium obtenus par la méthode ORPA en utilisant le pseudopotentiel de BHS.....	72
4.1	Fonction de corrélation de paire (allure générale).....	77
4.2	Densité spectrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules.....	85
4.3	Fonctions d'autocorrélation des vitesses représentatives des trois états de la matière.....	88
4.4	Fonctions de corrélation de paire calculées par DM à partir des modèles de potentiels de BHS, Fiolhais <i>et al.</i> , OMP-I et OMP-II comparés à l'expérience de Waseda.....	95
4.5	Facteurs de structure calculés à partir des modèles de potentiels de BHS, Fiolhais <i>et al.</i> , OMP-I et OMP-II comparés à l'expérience.....	96
4.6	La fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour les alcalins au voisinage de leur point de fusion.....	98

4.7	VACF normée pour Li, Na et K en fonction du temps.....	100
4.8	La densité spectrale de VACF pour les métaux alcalins à l'état liquide : Li à T = 463K, Na à T = 378K et K à T = 338K.....	102
4.9	Densité spectrale de la VACF pour Li, Na et K en fonction de la fréquence.....	103
4.10	Les variations de Ln(D) en fonction de T <sup>-1</sup> pour Li, Na et K. Le coefficient d'autodiffusion D a été calculé à partir de la VACF .....	106
4.11	Facteurs de structure S(q) correspondant au pseudopotentiel de OMP-II pour Li, Na et K.....	108
5.1	Diagramme de phase de l'alliage Li-Na (Massalski) dans la représentation température-concentration (massique ou atomique).....	114
5.2	Diagramme de phase schématique représentant l'énergie de Gibbs de mélange à une température constante en fonction de la concentration.....	117
5.3a	Effet du potentiel d'ordre sur le facteur de structure S <sub>CC</sub> (q) d'un alliage hétéro coordonnée.....	121
5.3e	Effet du potentiel d'ordre sur le facteur de structure S <sub>CC</sub> (q) d'un alliage homo coordonnée.....	122
5.4	Fonctions de corrélations de paires partielles et fonction de corrélation concentration-concentration de l'alliage correspondant au modèle de Lennard-Jones à T=577K .....	123
5.5	Comparaison des facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth calculés à partir du modèle de Fiolhais <i>et al.</i> par Dynamique Moléculaire pour l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> avec la méthode RPA.....	126
5.6	Comparaison des facteurs de structure réduits S* <sub>CC</sub> calculés à partir du Modèle de Fiolhais <i>et al.</i> par Dynamique Moléculaire pour l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T= 577K.....	127
5.7	Facteurs de structure de Bhatia-Thornton calculés à partir du modèle de Fiolhais <i>et al.</i> par Dynamique Moléculaire pour l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T= 577K.....	128
5.8	Facteurs de structure réduits S* <sub>CC</sub> de l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T = 577K calculés à partir du modèle de Fiolhais <i>et al.</i> dans la région des faibles valeurs de q.....	129
5.9	Fonctions de corrélation de paire partielles de l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T= 577K calculées à partir du modèle Fiolhais <i>et al.</i> .....	129
5.10	Facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth calculés à partir du modèle OMP-II par Dynamique Moléculaire pour l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T=577K.....	130
5.11	Facteurs de structure de Bhatia-Thornton calculés à partir du modèle OMP-II par Dynamique Moléculaire pour l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T=577K .....	131
5.12	Facteurs de structure réduits S* <sub>CC</sub> de l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T=577K calculés à partir du modèle OMP-II dans la région des faibles valeurs de q : comparaison avec l'expérience de Ruppertsberg et Knoll (1977).....	132
5.12	Facteurs de structure réduit S* <sub>CC</sub> de l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à 577K correspondant à nos calculs. Comparaison avec Mori <i>et al.</i> (1992) .....	133
5.14	Fonctions de corrélations de paire partielles de Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T=577K calculées à partir du modèle OMP-II.....	133
5.15	Configuration instantanée de l'alliage Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> (modèle OMP-II) à T=577K.....	134
5.16	Fonctions de corrélations de paires partielles de Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T=577K calculés à partir du modèle de BHS.....	135
5.17	(a) les facteurs de structure partiels par DM de Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T= 577K (b) facteurs de structure partiels de Li <sub>0,61</sub> Na <sub>0,39</sub> à T= 590K et à T= 690K calculés par Cabral <i>et al.</i> (1999).....	137

# Liste des tableaux

1.1	Données expérimentales relatives aux énergies d'ionisation et de cohésion...	31
1.2	Valeurs des paramètres du modèle de pseudopotentiel OMP-II que nous avons calculées à l'énergie de Fermi pour les métaux à étudier.....	32
1.3	Paramètres $\alpha_i$ du potentiel de BHS.....	34
1.4	Paramètres $c_i$ du potentiel de BHS.....	34
1.5	Valeurs calculées de $\alpha$ et $R_M$ dans les cas universel et individuel.....	36
2.1	Caractéristiques du premier minimum du potentiel effectif des liquides alcalins avec le modèle OMP-II.....	47
3.1	Valeurs théoriques de $S(0)$ par la méthode ORPA.....	71
4.1	Coordonnées $N_c$ calculées et comparés à l'expérience de Waseda.....	94
4.2	Les états thermodynamiques étudiés sont caractérisés par la température et le volume atomiques.....	98
4.3	Pas de temps $\tau$ , position du minimum du potentiel $r_{\min}$ et les coefficients de diffusions $D_\varphi$ et $D_\sigma$ pour les métaux alcalins. $D_{Lad}$ sont les valeurs obtenues par Lad <i>et al.</i> $D_{exp}$ sont les valeurs expérimentales (Balucani <i>et al.</i> ).....	105
4.4	Les valeurs de $D_0$ et de $Q$ calculées par la méthode des moindres carrés. Les données expérimentales sont celles données par Egelstaff.....	105
5.1	Propriétés thermodynamiques des alliages liquides binaires présentant une ségrégation.....	112

# Introduction générale

La matière est structurée à diverses échelles. La structure correspond à un arrangement spécifique, c'est-à-dire à une configuration spatiale moyenne dans le temps de ses composants internes. Il existe plusieurs échelles de description de la structure. La structure atomique est l'échelle la plus fine: à ce niveau, on s'intéresse aux densités d'électrons et à leurs interactions mutuelles. Au niveau immédiatement supérieur, on examine l'organisation des atomes ou des molécules, par exemple la répartition exacte des atomes dans le réseau d'un matériau cristallin, dans un solide amorphe ou bien dans un liquide. A plus grande échelle, les structures sont directement identifiables et relèvent alors des techniques de l'ingénieur. D'un point de vue expérimental, on détermine l'arrangement spatial des atomes ou des molécules par diffraction de rayons X ou de neutrons. L'information à l'échelle supérieure est procurée par différents types de spectroscopie (optique, microscopie électronique à transmission ou à balayage). Un des plus grands succès de la science consiste à rapporter les propriétés physiques d'une substance à sa structure interne. La complexité de cette structure sous-tend des comportements très divers : on peut déduire le comportement d'un matériau de l'étude approfondie de son architecture interne. Ainsi la plupart des propriétés physiques et thermo-physiques de la matière dense désordonnée peut être difficilement déterminée sans la connaissance préalable de la structure atomique. Précisément, celle-ci est décrite par une fonction de corrélation de paire  $g(r)$  dans l'espace réel ou bien, par le facteur de structure  $S(q)$  dans l'espace réciproque.

L'état liquide qui est le prototype même de la matière dense désordonnée, est naturellement présent dans la nature et dans la vie de tous les jours. La connaissance de ses propriétés est d'un intérêt considérable pour de nombreuses applications : ainsi les processus d'élaboration des matériaux ne sont souvent possibles qu'à l'état liquide. D'un point de vue théorique, la physique de cet état n'a connu de progrès sensible qu'à partir du milieu du XX siècle avec le développement de la mécanique statistique. C'est dans ce cadre que l'on peut décrire de manière quantitative la structure ionique à partir des interactions microscopiques. Cette structure résulte en effet de l'équilibre des forces interatomiques responsables d'un ordre à courte distance et de l'agitation thermique qui engendre le désordre. A basse température, les forces interatomiques prédominent et la

structure parfaitement ordonnée, est décrite alors par un réseau cristallin. A haute température l'agitation thermique l'emporte et la substance est à l'état gazeux caractérisé par un désordre total. La structure d'un liquide correspond à un état intermédiaire où seul subsiste un ordre à courte distance. Dans les années soixante, la simulation numérique appliquée à la matière dense avait déjà permis de résoudre quelques problèmes ardues relatifs à la physique des liquides et d'en comprendre certaines particularités. Depuis, les concepts théoriques et les techniques expérimentales développés au cours des dernières décennies ont été généralisés permettant alors de calculer de nombreuses propriétés statiques et dynamiques des fluides denses d'un point de vue microscopique.

L'objet de notre travail est la détermination de la structure statique et de quelques propriétés dynamiques des métaux simples à partir d'une description des interactions interatomiques en termes de potentiels effectifs de paires. On montrera que ceux-ci sont le résultat net de deux contributions : l'interaction directe ion-ion donnée par le potentiel de Coulomb et l'interaction indirecte ion-électron-ion correspondant à un effet moyen dû aux électrons de valence. En usant d'un formalisme «*ab initio*», on peut déterminer cette contribution à partir des interactions plus fondamentales dans la matière. Cependant, la nature des interactions à l'échelle microscopique rend l'étude «*ab initio*» très difficile. Un métal est en effet composé de deux types de particules de natures fondamentalement différentes : les ions qui sont des particules classiques qui obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann et les électrons de conduction dont le comportement relève de la statistique de Fermi-Dirac. Le mouvement déterministe des ions est décrit par l'équation de Newton tandis que la dynamique des électrons relève de la mécanique quantique.

Cette thèse comprend deux parties distinctes. Dans la première (chapitres 1 et 2), nous donnons un aperçu sur les principales étapes de calcul de la structure électronique dans le formalisme des pseudopotentiels, conduisant à l'expression générale du potentiel effectif inter-ionique dans le cas d'un métal pur et dans le cas d'un alliage binaire. Dans la seconde partie (chapitres 3 à 5), nous rappelons les définitions des grandeurs caractéristiques de la structure ionique avec un bref aperçu sur les phénomènes de transport atomique (propriétés dynamiques). Les principaux outils de calcul de celle-ci sont également présentés avec une application aux métaux alcalins les plus légers (Li, Na et K) et à un alliage à base de ces métaux à savoir  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$ .

Le point de départ dans les calculs de la structure électronique est l'équation mono-électronique qui comme on le sait est le résultat d'un calcul variationnel (dans le formalisme de Hartree-Fock ou selon le point de vue de la DFT). Les différentes hypothèses et approximations fondamentales qui justifient la validité de cette équation

sont discutées dans le chapitre 1. De plus l'idée de simplifier les calculs en remplaçant l'équation mono-électronique par une autre équation aux valeurs propres est à la base de la théorie des pseudopotentiels. Il s'agit en fait d'une transformation mathématique qui autorise l'emploi d'ondes planes. Les ondes planes sont en effet très pratiques d'un point de vue mathématique. Dans ce même chapitre, nous donnons les caractéristiques essentielles et les problèmes connexes qui interviennent dans les calculs au moyen des pseudopotentiels (écranage par la fonction diélectrique statique, facteurs de forme respectivement écranté et non écranté, développement en perturbation au second ordre des niveaux d'énergie électroniques). Trois modèles de pseudopotentiels que nous avons employé dans nos calculs sont présentés. Pour deux d'entre eux, quelques difficultés liées à leur nature sont indiquées: non localité, dépendance en énergie. Ces trois modèles de pseudopotentiels sont de type «*ab initio*» car dépourvus de paramètres ajustables sur les propriétés macroscopiques. Ce sont :

- Le modèle de pseudopotentiel optimisé de Shaw. Celui-ci est construit dans l'esprit de la méthode du défaut quantique (QDM) en ajustant ses paramètres sur les propriétés spectroscopiques de l'ion isolé.
- le modèle de pseudopotentiel de Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS). Ce modèle dit à «norme conservative», est construit à partir d'un calcul «all-electrons» pour un état de référence qui est celui de l'atome neutre isolé.
- Le modèle de pseudopotentiel semi-empirique de Fiolhais *et al.* Avec ce modèle local et indépendant de l'énergie, les calculs sont beaucoup plus simples car les facteurs de forme «nu» ou écranté, ainsi que la «caractéristique-énergie-vecteur-d'onde normalisée» ont une forme analytique simple.

Dans le chapitre 2, nous donnons la décomposition de l'énergie totale d'un métal en un terme dépendant du volume et une contribution dépendant à la fois du volume et de la structure ionique. Cette deuxième contribution, comprend à la fois l'énergie électrostatique (énergie de Madelung) et l'énergie de structure de bande. Cette dernière peut être évaluée en terme de potentiel effectif inter-ionique. Le lien entre celui-ci et le modèle de pseudopotentiel de départ est réalisé par la «caractéristique-énergie-vecteur-d'onde normalisée» dont nous rappelons l'expression analytique.

Le chapitre 3 est consacré aux définitions des grandeurs structurales dans le cadre de la mécanique statistique. Nous décrivons également deux méthodes analytiques dites des «perturbations thermodynamiques» qui permettent le calcul effectif de la structure

ionique. Cette approche théorique est basée sur l'approximation dite la Phase Aléatoire ou «Random Phase Approximation» (RPA). Divers raffinements apportés à la RPA conduisent à une méthode plus précise à savoir «l'Optimized Random Phase Approximation» (ORPA). La méthode ORPA donne des résultats plus réalistes et comparables à ceux obtenus par les méthodes de simulations numériques. L'intérêt de la RPA et de l'ORPA réside dans le fait que leurs mises en œuvre est plus rapide et permet de décrire les phénomènes physiques aux «petits angles».

Dans le chapitre 4, nous définissons les propriétés structurales des liquides d'un point de vue microscopique. Un tel point de vue autorise une généralisation aux grandeurs structurales dépendant du temps. L'étude des systèmes hors équilibre est ainsi possible. Qui plus est, cette autre présentation est plus adaptée dans les calculs de la structure ionique par les méthodes de simulations numériques (Monte Carlo, dynamique moléculaire). Les propriétés dynamiques des liquides métalliques font appel au formalisme des fonctions de corrélation dépendant du temps dont certaines permettent de suivre le mouvement individuel des ions alors que d'autres permettent d'étudier leur mouvement collectif. Expérimentalement, l'étude des propriétés dynamiques requiert des mesures de structure par diffusion inélastique de neutrons. Après avoir exposé de manière succincte les fondements des méthodes de simulations numériques, nous discutons les résultats de calculs de la structure ionique et atomique par la dynamique moléculaire à la lumière de ceux obtenus par l'expérience.

Dans ce travail, l'une de nos principales contributions à la compréhension des propriétés des métaux liquides concerne l'extension de la théorie aux alliages binaires. Dans le chapitre 5, une application est faite à l'alliage à «gap de miscibilité»  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$ . Jusqu'à une époque récente, un tel alliage a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. A partir des potentiels effectifs de paires calculés au chapitre 2, nous avons analysé de façon détaillée sa structure au chapitre 5. Les facteurs de structures partiels d'Ashcroft-Langreth sont calculés tandis que le phénomène de ségrégation est étudié dans le formalisme de Bhatia-Thornton.

Finalement, dans la conclusion nous faisons une brève synthèse des principaux résultats de calculs obtenus. Nous apportons un éclairage nouveau sur la description des métaux simples par des potentiels effectifs de paires. Les perspectives de calculs ultérieurs relatifs aux propriétés dynamiques sont indiquées.

On notera que dans les calculs de la structure électronique (chapitres 1 et 2), nous avons adopté le système d'unités atomiques pour simplifier les expressions théoriques.

Dans ce système, si  $m$  est la masse de l'électron,  $e$  la charge élémentaire et  $\hbar$  la constante de Planck réduite, on pose :  $\hbar = m = e = 1$ .

# Chapitre 1

## Modèles de pseudopotentiels pour les métaux simples

### 1.1 Introduction

Une longue pratique de calculs dans le champ de la physique de la matière dense a montré que l'étude de différents problèmes nécessite aussi bien des méthodes quantitatives exactes que des méthodes de calculs beaucoup plus simples qui permettent d'identifier les tendances et les traits qualitatifs de divers phénomènes. La méthode du pseudopotentiel s'inscrit dans un type de démarche intermédiaire car pour de nombreuses situations, son utilisation conduit à des résultats de calculs très satisfaisants et autorise en même temps une analyse qualitative. Celle-ci est une méthode de résolution parmi d'autres de l'équation de Schrödinger ou plus exactement de l'équation d'Euler-Lagrange. Une telle équation est obtenue dans un calcul variationnel comme celui de Hartree-Fock (que nous rappelons) ou celui de Kohn-Sham (formalisme de la DFT). Les deux équations (Hartree-Fock et Kohn-Sham) ont la même forme qui est improprement appelée équation de Schrödinger mono-électronique. Il existe toutefois des différences de nature du potentiel d'interaction (auto-cohérent). Dans l'équation de Kohn-Sham le potentiel d'interaction est local et plus général que celui de nature nonlocale présent dans l'équation de Hartree-Fock. Dans l'équation de Kohn-Sham, les effets à N-corps (effets de corrélations) sont d'emblée incorporés. Historiquement le formalisme du pseudopotentiel s'appuie sur une transformation mathématique de l'équation de Schrödinger à une particule. Ceci demande la connaissance du potentiel auto-cohérent. Pour s'exonérer de cette contrainte, l'introduction de modèles de pseudopotentiels constitue une étape majeure dans les calculs de la structure électronique des métaux.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement la théorie des pseudopotentiels et des modèles de potentiels, en incluant les modifications et les raffinements apportés par différents auteurs. Ainsi de nouveaux concepts sont introduits dans la théorie tels que l'optimisation de Shaw ou bien la «conservation de la norme» et la notion de transférabilité (BHS). Dans la méthode du pseudopotentiel, on assimile le métal à un

ensemble de pseudo-atomes (Ziman, 1964), de sorte qu'on doit distinguer deux régions délimitées par un rayon de cœur : à l'intérieur de ce rayon, le potentiel est faible et à l'extérieur de celui-ci, il est de type coulombien. De plus, ce rayon doit être suffisant pour contenir les électrons de cœur de l'atome, mais pas trop grand pour satisfaire à « l'approximation des petits cœurs ». Cette dernière approximation limite en principe la méthode aux métaux normaux (liaison s ou s-p). Dans nos calculs, nous utilisons trois types de modèles de pseudopotentiels. En premier lieu, nous décrivons en détail celui de Shaw (1968). Celui-ci est une version améliorée du potentiel proposé initialement par Heine et Abarenkov (1964). Le potentiel de Shaw est de type « premiers principes », nonlocal et dépendant de l'énergie. Ses paramètres sont déterminés à partir des propriétés de l'ion isolé (termes spectroscopiques) selon la méthode du défaut quantique (QDM). En second lieu, nous considérons le modèle de pseudopotentiel proposé par Bachelet *et al.* (BHS, 1982). Celui-ci est calculé à partir d'un calcul « all-electron » pour un état de référence qui est celui d'un atome isolé. Ce modèle est par construction nonlocal, indépendant de l'énergie et conserve la norme. Qui plus est, il est sensé être transférable pour d'autres configurations chimiques (métal, surface et interface). Dans nos calculs de structure électronique, nous considérons un modèle de pseudopotentiel local proposé par Fiolhais *et al.* (1995) construit pour un état de référence qui est celui du solide. Ses paramètres sont ajustés sur la densité électronique obtenue à partir d'un calcul de DFT.

## 1.2 Equation de Schrödinger d'un métal

La description quantique d'un système métallique formé de  $N$  ions et  $Z_a N$  électrons, où  $Z_a$  désigne le numéro atomique du métal, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger contenant  $3(Z_a + 1)N$  variables :

$$H_M \Phi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha, t) = E_M \Phi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha, t), \quad (1.1)$$

où  $H_M$  est le hamiltonien du métal,  $\Phi_M$ , sa fonction d'onde propre et  $E_M$  est l'énergie du métal. La fonction d'onde du métal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\Phi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha, t) = \Phi_M(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots; t), \quad (1.2)$$

Les grandeurs  $\vec{r}_i$  représentent les coordonnées des électrons et  $\vec{R}_\alpha$  celles des noyaux.

Le hamiltonien  $H_M$  du métal peut être développé comme suit :

$$H_M = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} . \quad (1.3)$$

où les termes  $T_n$  ,  $T_e$  ,  $V_{nn}$  ,  $V_{ee}$  et  $V_{ne}$  désignent respectivement les énergies cinétiques totales des noyaux et des électrons et les énergies potentielles totales d'interactions noyaux-noyaux, électrons-électrons, noyaux-électrons.

Le hamiltonien  $H_M$  ne dépend pas explicitement du temps. Aussi, la dépendance temporelle de la fonction d'onde peut être séparée de sa dépendance spatiale en posant :

$$\Phi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha, t) = \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) e^{iE_M t} , \quad (1.4)$$

où les états d'énergie  $E_M$  du métal et les fonctions d'onde  $\Psi_M$  correspondantes sont données par les solutions de l'équation de Schrödinger aux états stationnaires :

$$H_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) . \quad (1.5)$$

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger (1.5) pour un système renfermant un nombre pharamineux de particules en interactions ( $N \approx 10^{23}$ ). Cette équation reste trop complexe pour que ses solutions analytiques soient possibles. C'est pourquoi de nombreuses approches visant à la résoudre font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer par la suite.

### 1.2.1 Approximation adiabatique (Born-Oppenheimer)

En 1927, Born et Oppenheimer ont mis à profit le fait que la masse de l'électron est très faible comparativement à celle d'un noyau et donc que le mouvement de l'un est infiniment plus rapide que celui de l'autre, pour découpler ces deux mouvements. En d'autres termes, le mouvement d'ensemble des électrons suit «adiabatement» celui des noyaux. On peut alors supposer que la fonction d'onde du système s'exprime sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$  et d'une fonction se rapportant au noyau  $\Psi_n(\vec{R}_\alpha)$  :

$$\Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Psi_n(\vec{R}_\alpha) \cdot \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) . \quad (1.6)$$

De sorte que :

$$H_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = [T_e + V_{ne} + V_{ee}] \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha). \quad (1.7a)$$

et

$$H_n \Psi_n(\vec{R}_\alpha) = [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_\alpha)] \Psi_n(\vec{R}_\alpha) = E_n \Psi_n(\vec{R}_\alpha). \quad (1.7b)$$

Il reste à résoudre l'équation (1.7a) qui décrit le mouvement des électrons dans le champ des noyaux considérés comme fixes. C'est encore un problème à  $Z_a N$  électrons qui reste difficile à résoudre. C'est pourquoi on a recours à des approximations supplémentaires.

## 1.2.2 Approximation mono-électronique

Cette approximation importante nous permet de réduire le hamiltonien  $H_e$  à  $Z_a N$  électrons à un hamiltonien mono-électronique. Elle consiste à remplacer l'interaction entre  $Z_a N$  électrons par un potentiel moyen agissant sur un seul électron. Ce potentiel moyen est calculé à partir des fonctions d'onde décrivant les états occupés par les  $Z_a(N-1)$  autres électrons. Comme ces états ne sont pas connus, ceci nécessite un calcul auto-cohérent pour obtenir ce potentiel incluant les effets d'échange. La méthode consiste à obtenir par la méthode variationnelle, un hamiltonien mono-électronique en cherchant la fonction d'onde du système sous forme d'un déterminant de Slater. On obtient l'équation d'Hartree-Fock (1930), en minimisant l'énergie totale du système d'électrons :

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = [T_i + V_0(\vec{r}) + V_{\text{coul}}(\vec{r}) + V_{\text{éch}}(\vec{r})] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (1.8)$$

où  $V_0(\vec{r})$  correspond à l'énergie d'interaction d'un électron avec les noyaux,  $V_{\text{coul}}(\vec{r})$  est l'énergie d'interaction coulombienne moyenne d'un électron avec les autres électrons de valence et  $V_{\text{éch}}(\vec{r})$  est l'énergie d'échange.

Toutefois, l'équation mono-électronique (1.8), pour être correcte, doit inclure un terme supplémentaire qui correspond à un potentiel de corrélation  $V_{\text{cor}}(\vec{r})$ . Soit :

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = \left[ T_i + \underbrace{V_0(\vec{r}) + V_{\text{coul}}(\vec{r}) + V_{\text{éch}}(\vec{r}) + V_{\text{cor}}(\vec{r})}_{V(\vec{r})} \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (1.9)$$

### 1.2.3 Approximation des petits cœurs

L'approximation des petits cœurs consiste à distinguer les électrons de cœur (électrons liés) de ceux qui participent à la liaison métallique. Cela revient à ignorer les corrélations entre les électrons de valence et les électrons de cœur ainsi que les corrélations entre les électrons de cœur appartenant à deux ions voisins. De plus, le cœur est supposé suffisamment petit pour que les états de cœur restent les mêmes dans l'ion libre et dans le métal. Cette hypothèse implique :

- qu'il n'y a pas de recouvrement des orbitales appartenant à des ions voisins de sorte que la seule interaction directe entre les ions soit la répulsion coulombienne.
- que le potentiel dans le cœur ionique dû aux électrons de conduction est considéré comme constant.

Cette approximation convient pour les métaux simples, mais elle pose de sérieux problèmes dans le cas des métaux nobles et des métaux de transition du fait du recouvrement entre orbitales "d" appartenant à des ions voisins. Néanmoins, des efforts ont été entrepris pour étendre la théorie à ces types de métaux (Harrison 1969, 1972).

## 1.3 Méthode des pseudopotentiels

### 1.3.1 Principes généraux

Certaines expériences (thèse Hellal, 2005) montrent que les surfaces de Fermi des métaux simples peuvent être décrites par le modèle des électrons presque libres. Ceci est étonnant, car le modèle est fondé sur le fait que le potentiel auquel sont soumis les électrons de conduction soit suffisamment faible par rapport à l'énergie cinétique pour être traité par la méthode des perturbations. Comment se fait-il qu'il donne de bons résultats, alors que l'interaction électron-ion dans le métal est très forte au voisinage de l'ion ? La réponse à cette question peut être donnée dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels. Cette théorie consiste à remplacer le potentiel auto-cohérent  $V(\vec{r})$  défini dans l'équation mono-électronique (1.9) par un pseudopotentiel qui conserve les caractéristiques du potentiel réel à longue distance, tout en restant peu profond dans le cœur ionique. Les états propres  $\Psi_k(\vec{r})$  des électrons de conduction sont par définition

orthogonaux aux états de cœur. Ces états peuvent se décomposer en ondes planes orthogonalisées (OPW). Ainsi, on pose :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \underbrace{(1 - \hat{P})|\vec{k} + \vec{q}\rangle}_{\text{OPW}} = (1 - \hat{P})\chi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.10)$$

où  $\hat{P}$  désigne l'opérateur de projection sur les états de cœur. La pseudo-fonction d'onde  $\chi_{\vec{k}}(\vec{r})$  est identique à la vraie fonction d'onde hors du cœur ionique, mais sa caractéristique principale est d'être moins oscillante que la vraie fonction d'onde à l'intérieur des cœurs (voir figure 1.1).

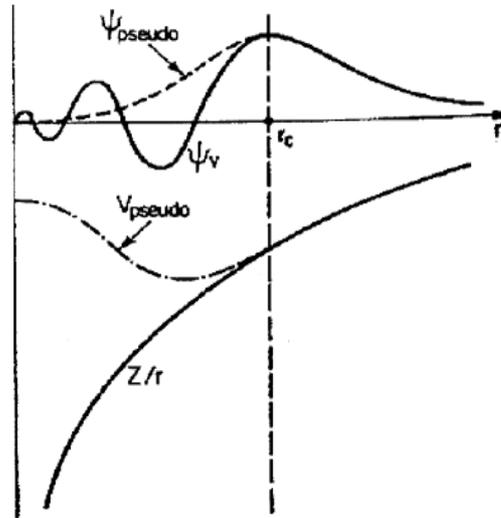


Figure 1.1 : En haut : orbitale de valence (trait plein) et pseudo-orbitale (tirets), en bas : potentiel coulombien (trait plein) et potentiel modèle (points-tirets).

A partir de cette décomposition, Phillipps et Kleinman (1959) ont proposé une réécriture de l'équation mono-électronique (1.9) comme suit :

$$\left[ T + \underbrace{V(\vec{r}) + (E_{\vec{k}} - H)\hat{P}}_{W(\vec{r})} \right] \chi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \chi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.11)$$

Nous pouvons constater que ce réarrangement purement formelle des termes de l'équation mono-électronique revient à introduire un potentiel d'orthogonalisation  $(E_{\vec{k}} - H)\hat{P}$ . Ce dernier permet de définir un pseudopotentiel  $W(\vec{r})$  tel que la pseudo-fonction d'onde  $\chi_{\vec{k}}(\vec{r})$  soit solution de la pseudo-équation de Schrödinger :

$$[\mathbf{T} + \mathbf{W}(\vec{r})]\chi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \chi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.12)$$

dont les valeurs propres  $E_{\vec{k}}$  correspondant aux états de valence sont les mêmes que celles de l'équation (1.9).

### 1.3.2 Théorie des perturbations

Le pseudopotentiel  $\mathbf{W}(\vec{r})$  qui apparaît dans l'équation (1.12) est petit devant l'énergie cinétique  $\mathbf{T}$ , car le potentiel d'orthogonalisation annule en partie le potentiel  $\mathbf{V}(\vec{r})$  (Théorème d'annulation) (Harrison 1966). C'est pourquoi le pseudopotentiel  $\mathbf{W}(\vec{r})$  est alors traité comme une perturbation dans le cadre du modèle d'électrons libres. Dans la plupart des applications, la connaissance des valeurs propres de l'énergie au deuxième ordre est suffisante pour la description des propriétés métalliques. C'est pourquoi on ne conserve que le premier ordre dans le développement de la pseudo-fonction d'onde. L'expression habituelle de l'énergie au second ordre est :

$$E_{\vec{k}} = \frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} | \mathbf{W}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq 0} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \langle \vec{k} | \mathbf{W}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{q} \rangle. \quad (1.13)$$

La pseudo-fonction d'onde peut être développée en ondes planes :

$$|\chi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) |\vec{k} + \vec{q}\rangle. \quad (1.14)$$

$$\text{où} \quad a_{\vec{q}}(\vec{k}) = \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | \mathbf{W}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{\left( k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2 \right)}. \quad \text{si } \vec{q} \neq 0 \quad (1.15)$$

où  $\vec{q}$  représente le vecteur de diffusion d'un électron de conduction entre les états  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ . La grandeur importante dans l'espace réel est le pseudopotentiel  $\mathbf{W}(\vec{r})$ . Sa connaissance, nous permet de calculer les niveaux d'énergie  $E_{\vec{k}}$ .

A partir des équations (1.13), (1.14) et (1.15) qui donnent l'énergie et la pseudo-fonction d'onde, il apparaît clairement que la grandeur utile est l'élément de matrice :

$$\mathbf{W}(\vec{k}, \vec{q}) = \langle \vec{k} + \vec{q} | \mathbf{W}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \mathbf{W}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (1.16)$$

Où  $\Omega$  est le volume du système. Cet élément de matrice peut être exprimé sous la forme du produit de deux quantités aux significations bien distinctes.

En effet, dans l'approximation des petits cœurs, on assume la décomposition suivante :

$$W(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N w(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (1.17)$$

de sorte que l'élément de matrice (éq. 1.16) s'écrit :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \int e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}'} w(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = S(\vec{q}) w(\vec{k}, \vec{q}) \quad (1.18)$$

Dans la décomposition précédente apparaît:

- le facteur de structure  $S(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}$ . Celui-ci dépend du vecteur de transfert  $\vec{q}$  et de la position des ions  $\vec{R}_i$ .
- le facteur de forme  $w(\vec{k}, \vec{q}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | w(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$ .

Si le pseudopotentiel est local :

$$W(\vec{k}, \vec{q}) = S(\vec{q}) w(\vec{q}). \quad (1.19)$$

avec

$$w(\vec{q}) = \frac{N}{\Omega} \int w(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

### 1.3.3 Facteur de forme individuel écranté

D'une façon générale le pseudopotentiel totale  $W(\vec{r})$  se décompose en un pseudopotentiel ionique total  $W_0(\vec{r})$  et un potentiel d'écran défini par les trois derniers termes du potentiel  $V(\vec{r})$  de l'équation (1.9). On admet la même hypothèse de superposition des pseudopotentiels individuels pour  $W_0(\vec{r})$  qui conduit à l'équation (1.18), ou (1.19) :

$$W_0(\vec{k}, \vec{q}) = S(\vec{q}) w_0(\vec{q}). \quad (1.20)$$

Si  $w_0$  est écrit sous la forme  $w_0 = w_0^{\text{loc}} + w_0^{\text{nonloc}}$  alors, il est possible de montrer que :

$$w_0(\vec{k}, \vec{q}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | w_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = v(q) + f(\vec{k}, \vec{q}). \quad (1.21)$$

Le terme  $v(q)$  est la partie locale du facteur de forme non écranté  $w_0(\vec{k}, \vec{q})$ . Le facteur de forme écranté dans les modèles de type Shaw-Heine-Abarenkov (1964,1968) peut écrire :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{v(q) + v_d(q)}{\varepsilon(q)} + f(\vec{k}, \vec{q}) + g(q). \quad (1.22)$$

$\varepsilon(q)$  et  $v_d(q)$  sont respectivement la fonction diélectrique et le potentiel local induit par la distribution de défaut de charge (quantité que l'on définira ci-dessous dans les paragraphes 1.3.4 et 1.3.5).  $g(q)$  une quantité de l'écrantage de la contribution nonlocale.

Dans le cas d'un modèle local les facteurs de forme écranté et non écranté sont liés par :

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\varepsilon(q)}. \quad (1.23)$$

### 1.3.4 Lacune de charge ou «depletion hole»

Cette quantité apparaît dans la théorie des pseudopotentiels en raison de la différence entre la fonction d'onde et la pseudo-fonction d'onde issues des équations (1.9) et (1.12). La densité électronique des équations de valence s'écrit comme suit :

$$n_v(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \Psi_k^*(\vec{r}) \Psi_k(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \chi_k^*(\vec{r}) \chi_k(\vec{r}) + n_d(\vec{r}). \quad (1.24)$$

La densité de charge  $n_d(\vec{r})$  ainsi définie résulte du fait que la vraie fonction d'onde oscille fortement dans le cœur, alors que la pseudo-fonction d'onde est régulière (figure 1.1). La quantité  $n_d(\vec{r})$  est inconnue dans la théorie des pseudopotentiels. Shaw et Harrison (1967) ont pu montrer par la règle de «somme de Friedel» (Kittel 1967), que la valeur  $\rho_d$  de la lacune de charge peut être exprimée en fonction de la dépendance en énergie du modèle de potentiel comme suit :

$$\rho_d = - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} \chi_k^*(\vec{r}) \frac{\partial w(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} \chi_k(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.25)$$

où  $\Omega_c$  est le volume du cœur ionique et  $k_F$  le vecteur d'onde de Fermi. Cependant, la distribution spatiale  $n_d(\vec{r})$  conduisant à la valeur de  $\rho_d$  reste inconnue et il est nécessaire de faire les hypothèses sur cette dernière. Shaw (1968) exprime la transformée de Fourier de la distribution de la lacune de charge  $n_d(\vec{r})$  par :

$$n_d(q) = -\rho_d \frac{N}{\Omega} M(q). \quad (1.26)$$

où  $M(q)$  est une fonction de modulation dont la forme est inconnue par principe. Pour notre part, nous supposons que la lacune de charge est distribuée de façon uniforme dans le cœur de sorte que :  $M(q) = j_0(qR_c) + j_2(qR_c)$ . (1.27)

où  $R_c = \frac{R_0 + 3R_1 + 5R_2}{9}$  est le rayon de coeur et  $j_\ell$  désignant la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $\ell$ .

D'autres expressions de la fonction de modulation  $M(q)$  ont été proposées et utilisées dans la littérature (Bretonnet 1982). Nous justifions notre choix par le fait qu'aucune indication tierce ne nous permet de préjuger de la nature de répartition. Il faut cependant exclure le cas d'une distribution ponctuelle qui conduit à un pseudopotentiel inter-ionique non physique.

### 1.3.5 Théorie de l'écrantage

Lorsque l'on considère la pseudo-équation de Schrödinger électronique, le pseudopotentiel total s'écrit :

$$W = W_0 + V_e. \quad (1.28)$$

$V_e$  est le potentiel d'écran (ou potentiel de polarisation des électrons de valence), il correspond aux trois derniers termes de l'équation (1.9). Dans le cas général, compte tenu de la présence de la lacune de charge,  $V_e$  se décompose en deux contributions :

$$V_e = V_{sc} + V_d. \quad (1.29)$$

$V_{sc}$  est le potentiel auto-cohérent résultant de la densité électronique, et  $V_d$  la contribution de la lacune de charge. L'expression  $V_{sc}$  dans l'espace réciproque est :

$$V_e(q) = v_b(q)[n_{sc}(q) + n_d(q)]. \quad (1.30)$$

avec  $v_b(q) = \frac{4\pi}{q^2} [1 - G_{XC}(q)]$  est le terme coulombien résultant de la définition du champ auto-cohérent à partir de l'équation de Poisson. Le terme local  $G_{XC}(q)$  est un terme correctif d'échange et corrélation.

L'expression de  $n_{sc}(q)$  s'obtient à partir du développement en perturbation au second ordre de la pseudo-équation de Schrödinger. Il en résulte que la partie oscillante de la densité de charge des électrons de valence  $n_{sc}(\mathbf{r})$  a une transformée de Fourier proportionnelle aux éléments de matrice  $\langle \vec{k} + \vec{q} | W(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$ , alors en usant de la notation de Hellal (2005) :

$$n_{sc}(q) = -\hat{\chi}_0(W), \quad (1.31)$$

où  $\hat{\chi}_0$  est l'opérateur de la susceptibilité électronique. En général  $W(\vec{r})$  n'est pas local. Si  $W(\vec{r})$  est local, l'équation (1.31) se réduit à un simple produit dans l'espace réciproque :

$$\hat{\chi}_0(W) = \chi_0(q)W(q), \quad (1.32)$$

qui par conséquent correspond à un produit de convolution dans l'espace réel. L'expression de la susceptibilité électronique peut se mettre sous la forme :

$$\chi_0(q) = \frac{4k_F}{\pi} \text{Ld} \left( \frac{q}{2k_F} \right). \quad (1.33)$$

Où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi et Ld est la fonction de Lindhardt (1954) définie par :

$$\text{Ld} \left( \eta = \frac{q}{2k_F} \right) = \frac{1}{2} + \frac{4 - \eta^2}{8\eta} \ln \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right|. \quad (1.34)$$

Le potentiel d'écran (éq. 1.29) peut finalement s'écrire :

$$V_e = -v_b(q)\hat{\chi}_0(W) + v_d. \quad (1.35)$$

or on a, par la linéarité de  $\hat{\chi}_0(W)$  :

$$\hat{\chi}_0(W) = \hat{\chi}_0(W_0) + \chi_0 V_e. \quad (1.36)$$

ce qui permet d'écrire en reportant l'équation (1.36) dans (1.35) :

$$V_e = -\frac{V_0}{\varepsilon} \hat{\chi}_0(W_0) + \frac{V_d}{\varepsilon}. \quad (1.37)$$

en posant : 
$$\varepsilon(q) = 1 + v_b \chi_0 = 1 + \frac{4\pi}{q^2} [1 - G_{XC}(q)] \chi_0(q). \quad (1.38)$$

Le pseudopotentiel  $W$  est alors décomposé en parties locale et nonlocale comme suit :

$$W = \frac{W_0^{\text{loc}} + V_d}{\varepsilon} + W^{\text{nonloc}} - \frac{V_b \hat{\chi}_0(W_0^{\text{nonloc}})}{\varepsilon}. \quad (1.39)$$

Par suite de la factorisation en pseudopotentiels individuels (éq. 1.17), on obtient l'expression (1.22) présentée plus haut. Après avoir posé :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W_0^{\text{loc}} | \vec{k} \rangle = S(q) v(q). \quad (1.40)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | V_d | \vec{k} \rangle = S(q) v_d(q). \quad (1.41)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W_0^{\text{nonloc}} | \vec{k} \rangle = S(q) f(\vec{k}, \vec{q}). \quad (1.42)$$

on obtient :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{v(q) + v_d(q)}{\varepsilon(q)} + f(\vec{k}, \vec{q}) + g(q). \quad (1.43)$$

avec, en l'absence de masses effectives :

$$g(q) = \frac{2}{\Omega} \frac{v_b(q)}{\varepsilon(q)} \sum_{k \leq k_F} \frac{f(\vec{k}, \vec{q})}{E_k^0 - E_{k+\vec{q}}^0}. \quad (1.44)$$

et 
$$v_d(q) = \frac{4\pi \rho_d}{q^2} \frac{N}{\Omega} [1 - G_{XC}(q)] M(q). \quad (1.45)$$

### 1.3.6 Effets d'échange et de corrélation

La détermination de la correction du champ local  $G_{XC}(q)$  (éq. 1.38) a été abondamment développée dans la littérature. Les efforts pour exprimer cette correction avec précision dans le cas des métaux s'expliquent en partie parce que cette grandeur, entre autres, a un rôle prépondérant sur la détermination de l'interaction effective inter-ionique dans la région des premiers voisins. Dans son principe, cette correction s'obtient à partir de la dérivée fonctionnelle seconde de l'énergie d'échange et

corrélation  $E_{XC}(n_v)$ ,  $n_v$  étant la densité numérique du gaz d'électrons de valence (Pines 1963).  $E_{XC}(n_v)$  étant exprimée dans l'approximation LDA, si la variation de densité  $\delta n_v$  est suffisamment faible, le potentiel d'échange et corrélation peut se développer au premier ordre, comme :

$$V_{XC}(n_v) = V_{XC}(n_0) + K_{XC} \delta n_v. \quad (1.46)$$

avec :

$$K_{XC}(q) = -\frac{4\pi}{q^2} G_{XC}(q). \quad (1.47)$$

Après avoir exprimé les différentes contributions à l'énergie des électrons de valence sous forme de développement limités analogues à celui utilisé dans l'expression (1.46), Hellal *et al.* (2005) ont montré que :

$$-K_{XC}(q) = \frac{1}{R(q)} + \frac{1}{\chi_0(q)} + \frac{4\pi}{q^2}. \quad (1.48)$$

$R(q) = \frac{\delta V_0}{\delta n_v}$  est la susceptibilité diélectrique ( $V_0(q)$  désigne le potentiel ionique total exprimé dans l'espace réciproque). La fonction diélectrique électronique est par définition le rapport :

$$\varepsilon(q) = \frac{V_0(q)}{V(q)} = 1 - [1 - G_{XC}(q)] \frac{4\pi}{q^2} \chi_0(q). \quad (1.49)$$

où  $V(q)$  désigne le potentiel effectif de Kohn-Sham.

Plusieurs expressions de  $G_{XC}(q)$  ont été proposées dans la littérature. Celles qui semblent actuellement les plus réalistes sont celles de Vashista-Singwi (VS) (1972), Ichimaru-Utsumi (IU) (1981). Récemment, Hellal *et al.* (2003) ont obtenu de nouvelles expressions de  $G_{XC}(q)$  que nous désignerons par la suite LFC-I et LFC-II (figure 1.2), obtenues à partir des résultats d'une étude Monte Carlo de la structure électronique d'un gaz d'électrons homogène (Ortiz-Ballone 1994). Leurs résultats sont sans doute les plus fiables actuellement. Les formes explicites de ces fonctions sont données dans l'annexe B.

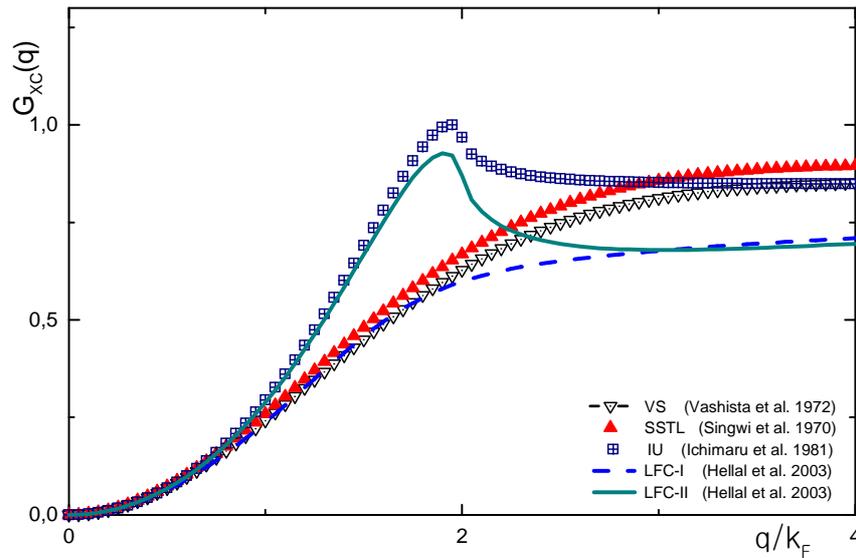


Figure 1.2 : Fonctions d'échange et corrélation pour un rayon électronique  $r_s=2$ .

## 1.4 Familles de pseudopotentiels

Les développements de la théorie des pseudopotentiels ont emprunté plusieurs voies conduisant à des modèles que l'on peut classer en plusieurs familles. L'une d'elles est fondée sur une approche opératorielle ou « operator approach ». Elle décrit les pseudopotentiels dits « first principles ». Ceux-ci, engendrés à partir du potentiel métallique  $V(r)$ , sont nonlocaux et dépendant de l'énergie. Ils sont obtenus de manière particulière par orthogonalisation des fonctions d'onde des électrons de valence sur les états du cœur (méthode OPW) (Harrison 1966). Une construction plus générale a été proposée par Austin (1962), Heine et Weaire (1970) et Sham (1961). Une seconde approche théorique est basée sur le concept de « modèles de pseudopotentiels » et « potentiels modèles ». Ceux-ci sont générés à partir des propriétés spectroscopiques de l'ion isolé. Le modèle de Heine-Abarenkov (1964) est le prototype de cette seconde famille de pseudopotentiels. Plus récemment une équipe du « Bell Laboratory » (Bachelet *et al.*, 1982) a publié plusieurs articles concernant des pseudopotentiels « transférables » et « conservant la norme ». Ces potentiels sont construits à partir de l'équation de Kohn-Sham (1965) pour un état de référence qui est celui d'un atome isolé. Une autre famille de pseudopotentiels est constituée de modèles phénoménologiques dont les propriétés sont plutôt ajustées sur les propriétés métalliques. Le modèle de Fiolhais *et al.* (1995) etc...

### 1.4.1 Pseudopotentiels modèles : OMP de Shaw

Dans les années 1960, Heine et Abarenkov (1964, 1965) ont été les premiers à introduire et à discuter une nouvelle manière de construire des modèles de pseudopotentiel qui s'avèrent être plus facile d'emploi, grâce à leur formulation, que la méthode des pseudopotentiels « first principles ».

Ces modèles de pseudopotentiel sont nonlocaux et dépendent de l'énergie. Ils sont construits pour un état de référence qui est celui de l'ion libre. On place ensuite l'ion dans son environnement métallique de sorte que les interactions entre les électrons de conduction et des autres ions doivent être prises en compte. Cette opération produit un décalage en énergie, nommé « core shift », de sorte que les paramètres du modèle sont modifiés. Enfin, les interactions entre les électrons de conduction sont prises en compte dans un écrantage auto-cohérent du modèle de potentiel.

Le premier modèle de potentiel a été fourni par Heine et Abarenkov (1964, 1965). Il a pour forme :

$$w_0(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell}(E)P_{\ell} & r < R_M \\ -\frac{Z_V}{r} & r > R_M \end{cases} . \quad (1.50)$$

où  $P_{\ell} = \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell}^m\rangle\langle Y_{\ell}^m|$  est l'opérateur de projection dans les sous espaces de moment cinétique  $\ell$  dans lequel  $|Y_{\ell}^m\rangle$  désignent les harmoniques sphériques. Les paramètres  $A_{\ell}(E)$  sont ajustés initialement sur les données spectroscopiques de l'ion libre. En fait, en raison de l'absence des données nécessaires au calcul des termes d'ordre supérieur à  $\ell = 2$ , Abarenkov et Heine posent :  $A_{\ell} = A_2, \forall \ell > 2$ . Avec cette approximation, le potentiel s'écrit :

$$w_0(\mathbf{r}) = \begin{cases} -A_2 - (A_1 - A_2)P_1 - (A_0 - A_2)P_0 & r < R_M \\ -\frac{Z_V}{r} & r > R_M \end{cases} . \quad (1.51)$$

Des progrès théoriques relatifs aux modèles de potentiels sont apportés ultérieurement par divers auteurs : Shaw et Harrison (1967) et Shaw (1968). Ainsi Shaw (1968) a introduit une condition d'optimisation tandis que Hallers (1974) a utilisé une combinaison du modèle de H-A et de Shaw. Shaw a optimisé le modèle de H-A en proposant deux améliorations.

- La première consiste à remplacer le potentiel dans le cœur par  $A_\ell(E)$  uniquement si les valeurs expérimentales le permettent  $\ell \leq \ell_0$ ,  $\ell_0$  désigne le moment cinétique orbital le plus élevé présent parmi les électrons de cœur. Pour les valeurs de  $\ell > \ell_0$ , il propose d'utiliser le vrai potentiel qui est suffisamment faible pour que la théorie des perturbations s'applique.

- La deuxième amélioration de Shaw consiste à choisir un rayon  $R_\ell(E)$  différent pour chaque valeur de  $\ell$  en introduisant le critère d'optimisation :

$$A_\ell(E) = \frac{Z_v}{R_\ell(E)}. \quad (1.52)$$

Ce critère réduit les oscillations du facteur de forme en supprimant la discontinuité non physique en  $R_M$  dans le cas du modèle de Heine-Abarenkov (éq. 1.50 ou 1.51). Le modèle de potentiel de Shaw pour l'ion libre s'écrit alors :

$$w_0(r) = \begin{cases} -\frac{Z_v}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \left[ A_\ell(E) - \frac{Z_v}{r} \right] P_\ell & r < R_\ell \\ -\frac{Z_v}{r} & r > R_\ell \end{cases}. \quad (1.53)$$

La détermination des paramètres  $A_\ell(E)$  du modèle de Shaw est détaillée dans les articles originaux et la synthèse qui a été faite par Bretonnet (1982) et Hellal (2005).

#### 1.4.1.1 Notion de « core shift »

L'équation de Schrödinger décrivant un électron dans le métal à l'énergie de Fermi est donnée par :

$$\left[ T + \sum_i w_i(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = E_F \chi(\vec{r}). \quad (1.54)$$

Dans cette équation, les potentiels ioniques ont été remplacés par des pseudopotentiels écrantés. Le potentiel  $V_e(\vec{r})$  représente l'interaction d'un électron de valence avec les autres électrons de valence. L'équation (1.54) se réécrit pour le  $j^{\text{ème}}$  ion :

$$\left[ T + w_j(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = \left[ E_F - \underbrace{\sum_{i \neq j} w_i(\vec{r}) - V_e(\vec{r})}_{\text{CS}} \right] \chi(\vec{r}) = \varepsilon_F \chi(\vec{r}). \quad (1.55)$$

Dans l'équation précédente, il apparaît le décalage en énergie entre l'ion libre et l'ion dans le métal, appelé décalage de cœur ou « core shift » (CS) :

$$CS = \sum_{i \neq j} w_i(\bar{r}) - V_e(\bar{r}). \quad (1.56)$$

Toutes les approximations nécessaires pour le calcul de l'énergie de Fermi  $E_F$ , dans une échelle d'énergie absolue sont décrites en annexe A. Pour plus de détails, le lecteur est aussi renvoyé aux articles originaux de Shaw *et al.* (1967-1970) et la synthèse qui a été faite par Gasser (1982) ou Hellal (2005). Le « core shift » déterminé selon la méthode d'Animalu-Heine (A-H) (1965) ou bien Ballentine et Gupta (1971) nécessite la connaissance des données expérimentales relatives à l'énergie d'ionisation et l'énergie de cohésion du métal (voir tableau 1.1). Cette méthode n'est pas applicable, aux cas des alliages pour lesquels ces données ne sont pas toujours disponibles. Pour cela, Taut et Paash (1972) utilisent une méthode de calcul auto-cohérent qui est en pratique utile que dans le cas des faibles concentrations de l'un des éléments de l'alliage. Par la suite, la méthode de Taut et Paash a été adaptée par Hallers *et al.* (1974) et Hellal (2005) pour le cas des alliages à forte concentration.

Dans ce présent travail, le modèle de Shaw est noté OMP-I lorsque le «core shift» est calculé selon la méthode d'A-H, et OMP-II lorsque le « core shift » est obtenu à partir d'un calcul auto-cohérent. Les paramètres du modèle pour l'ion dans son environnement métallique sont alors ceux présentés dans le tableau (1.2). Notre principale contribution est le calcul auto-cohérent de l'énergie de Fermi dans une échelle absolue ainsi que la détermination du « core shift » dans le cas des métaux alcalins sans faire appel aux énergies expérimentales d'ionisation et de cohésion (Harchaoui *et al.* 2009).

	Li	Na	K
EMI (u.a)	0.1981	0.1889	0.1595
ECO (u.a)	0.0582	0.0414	0.036

Tableau 1.1 : Données expérimentales relatives aux énergies d'ionisation EMI et de cohésion ECO (Ese et Reissland 1973).

		Li	Na	K
$\ell=0$	$A_\ell(0)$	0.291	0.262	0.189
	$\left(\frac{\partial A_\ell(E)}{\partial E}\right)_{(0)}$	-0.182	-0.229	-0.311
	$A_\ell(E_F)$	0.326	0.305	0.247
$\ell=1$	$A_\ell(0)$	-	0.343	0.228
	$\left(\frac{\partial A_\ell(E)}{\partial E}\right)_{(0)}$	-	-0.097	-0.165
	$A_\ell(E_F)$	-	0.361	0.259

Tableau 1.2 : Valeurs des paramètres du modèle de pseudopotentiel OMP-II que nous avons calculées à l'énergie de Fermi pour les métaux à étudier.

### 1.4.2 Modèle de potentiel à « norme conservée » : BHS

Les modèles de pseudopotentiels à « norme conservée » ont été introduits par Hamann, Schlüter et Chiang (HSC, 1979) puis discutés par Bachelet, Hamann et Schlüter dans un article fameux (BHS, 1982). Un pseudopotentiel de ce type est construit pour chaque valeur du moment angulaire  $\ell$  et doit pour une configuration électronique donnée (pas forcément l'état fondamental) satisfaire les propriétés suivantes :

- Pour une configuration électronique choisie (atome neutre), les valeurs propres du hamiltonien exact et du pseudo-hamiltonien doivent coïncider pour les énergies autres que celles relatives aux orbitales de cœur.
- Les orbitales et les pseudo-orbitales des électrons de conduction sont identiques au delà d'un certain rayon  $R_c$ .
- Condition de la conservation de la norme: la pseudocharge contenue à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_c$  est égale à la charge exacte. Avec cette propriété, le problème de la lacune de charge est d'un modèle de pseudopotentiel dépendant de l'énergie est éliminé.
- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$  et de la pseudo-fonction

d'onde  $\chi$  coïncident pour  $r = R_c$

$$\left( \frac{d \text{Log} \Psi}{d \text{Log} r} \right)_{r=R_c} = \left( \frac{d \text{Log} \chi}{d \text{Log} r} \right)_{r=R_c}. \quad (1.57)$$

• La même condition s'applique à la dérivée de cette quantité par rapport à l'énergie:

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{d \text{Log} \Psi}{d \text{Log} r} \right)_{r=R_c} = \frac{d}{dE} \left( \frac{d \text{Log} \chi}{d \text{Log} r} \right)_{r=R_c}. \quad (1.58)$$

Ceci assure que les propriétés de diffusion des électrons par le potentiel réel et par le modèle de pseudopotentiel soient les mêmes pour toute une certaine gamme d'énergie. Le modèle de potentiel est de ce fait sensé être transférable à un environnement métallique. Dans cette partie, nous n'allons pas discuter la complexité de la mise en œuvre du modèle de BHS. Celle-ci a été notamment détaillée dans la thèse de Koubaa (1990) et de Hellal (2005). Nous rappelons seulement les principales expressions relatives à ce modèle de pseudopotentiel (voir aussi l'article original).

Le pseudopotentiel ionique total de BHS (1982) a pour expression :

$$V_{ps}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{\ell} \left[ \left( V_{\ell}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\ell}^{\text{SO}}(\mathbf{r}) \right) \vec{L} \cdot \vec{S} \right]. \quad (1.59)$$

avec :

$$V_{\ell}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \Delta V_{\ell}^{\text{ion}}(\mathbf{r}). \quad (1.60)$$

$V_{\ell}^{\text{ion}}$  est le potentiel ionique.

$V_{\ell}^{\text{SO}}$  est le potentiel spin-orbite.

$V_{\text{core}}$  décrit la contribution locale, c'est un potentiel de cœur.

$\Delta V_{\ell}^{\text{ion}}$  est une correction nonlocale sur le potentiel.

$P_{\ell}$  est un opérateur de projection dans les sous espaces de moment cinétique  $\ell$ .

BHS donnent les expressions suivantes :

$$V_{\text{core}}(\mathbf{r}) = - \frac{Z_v}{r} \left[ \sum_{i=1}^2 C_i^{\text{core}} \text{erf} \left( \left( \alpha_i^{\text{core}} \right)^{1/2} r \right) \right]. \quad (1.61)$$

$$\Delta V_{\ell}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \left[ A_i(\ell) + r^2 A_{i+3}(\ell) e^{-\alpha_i(\ell)r^2} \right]. \quad (1.62)$$

Les paramètres  $C_i^{\text{core}}$ ,  $\alpha_i^{\text{core}}$  et  $\alpha_i$  sont tabulés par (Bachelet *et al.* 1982). Ici, ils sont reproduits dans les tableaux (1.3) et (1.4). Les paramètres  $A_i$  sont calculés à partir des constantes  $C_i^{\text{core}}$  suivant une procédure détaillée dans la thèse de Koubaa (1990) et celle de Hellal (2005).

ATOME	$\ell$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
Lithium	Core	1.84	0.73	-
	0	1.10	1.23	1.42
	1	2.48	7.47	8.20
	2	0.33	0.46	0.62
Sodium	Core	1.71	0.50	-
	0	0.99	1.10	1.24
	1	0.51	0.65	0.84
	2	0.38	0.55	0.73
Potassium	Core	1.42	0.26	-
	0	0.58	0.64	0.71
	1	0.39	0.56	0.73
	2	2.84	3.12	55.36

Tableau 1.3 : Paramètres  $\alpha_i$  du potentiel de BHS (1982).

ATOME	$\ell$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
Lithium	Core	2.9081	-1.9081	-	-	-	-
	0	-1.4520	0.2543	0.0381	0.0581	-0.0004	-0.0114
	1	-0.0046	-0.1402	0.1055	0.1259	0.0241	0.0122
	2	-0.6347	-0.5406	-0.1712	-0.0055	-0.0300	0.0316
Sodium	Core	5.1815	-4.1815	-	-	-	-
	0	-2.4718	0.3334	0.0619	0.0890	-0.0014	-0.0123
	1	-1.6202	-0.4908	-0.0861	0.0375	-0.0161	0.0070
	2	-0.9415	-0.9710	-0.2336	-0.0593	-0.0228	0.0455
Potassium	Core	6.3140	-5.3140	-	-	-	-
	0	-3.9287	0.2938	-0.0613	0.1062	0.0000	-0.0092
	1	-3.2276	-0.4254	-0.1754	0.0803	0.0067	0.0111
	2	2.0774	-0.7044	-0.1248	-0.3174	-0.0802	-0.0004

Tableau 1.4 : Paramètres  $c_i$  du potentiel de BHS (1982).

### 1.4.3 Modèle de potentiel de Fiolhais *et al.*

Le modèle de Fiolhais *et al.* (1995, 1996) est local et indépendant de l'énergie. Construit pour un état de référence qui est celui de l'état solide, il se présente comme un raffinement du modèle du jellium (Fiolhais *et al.*, 1992). Il comprend deux paramètres  $\alpha$  et  $R_M$  (tableau 1.5) ajustés sur la densité électronique calculée par la DFT. Ces paramètres sont déterminés pour toute une série de métaux simples (Fiolhais *et al.* 1996)

de telle sorte que pour chaque métal, trois caractéristiques de la densité sont reproduites (modèle dit individuel) ou bien seulement deux caractéristiques (modèle dit universel).

Le modèle de potentiel de Fiolhais *et al.* s'écrit dans l'espace réel comme suit :

$$w_0(r) = -\frac{Z_v}{R_M} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x)] - A \exp(-x) \right\}. \quad (1.63)$$

avec  $x = \frac{r}{R_M}$ ,  $R_M$  étant le rayon de cœur et  $\alpha > 0$ .

Au voisinage de  $r = 0$ , ce pseudopotentiel est fini mais non nul et son développement limité est :

$$w_0(r) = -\frac{Z_v}{r} \left\{ [\alpha - \beta - A] + x \left[ -\frac{1}{2} \alpha^2 + \alpha \beta + A \right] + \frac{x^2}{2} \left[ \frac{1}{3} \alpha^3 - \alpha^2 \beta - A \right] + \frac{x^3}{6} \left[ -\frac{1}{4} \alpha^4 + \alpha^3 \beta + A \right] + \dots \right\}. \quad (1.64)$$

Les dérivées première et troisième du modèle doivent tendre vers zéro pour  $r = 0$ . De sorte que  $\beta$  et  $A$  s'expriment en fonction de  $\alpha$  selon les relations :

$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \quad \text{et} \quad A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha \beta \quad (1.65)$$

Le facteur de forme sans l'effet d'écran du modèle de Fiolhais, a pour expression analytique :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w_0 | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) w_0(r) d\vec{r}. \quad (1.66)$$

Soit :

$$w_0(q) = \frac{4\pi Z_v R_M^2}{\Omega_0} \left[ -\frac{1}{(qR_M)^2} + \frac{1}{(qR_M)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR_M)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR_M)^2 + 1]^2} \right]. \quad (1.67)$$

		Li	Na	K
$\alpha$	U	3.546	3.074	2.806
	I	4.113	3.499	3.321
$R_M$ (u.a)	U	0.361	0.528	0.745
	I	0.342	0.494	0.683

Tableau 1.5 : Valeurs calculées de  $\alpha$  et  $R_M$  dans les cas universel (U) et individuel (I).

## Bibliographie du chapitre 1

- Abarenkov I. et Heine V., *Phil. Mag.*, **12**, 529 (1965)
- Animalu A. O. E., *Phil. Mag.*, **11**, 379 (1965)
- Animalu A. O. E. et Heine V., *Phil. Mag.*, **12**, 1249 (1965)
- Austin B. J., Heine V. et Sham L. J., *Phys. Rev.*, **127**, 276 (1962)
- Bachelet G. B., Hamann D.R. et Schlüter M., *Phys. Rev.*, **B, 26**, 4199 (1982)
- Ballentine L. E. et Gupta O. P., *Can. J. Phys.*, **49**, 1549 (1971)
- Born M. et Oppenheimer J. R., *Ann. Phys.*, **87**, 457 (1927)
- Bretonnet J. L., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (1982)
- Cowley E.R., *Can. J. Phys.*, **54**, 2348 (1976)
- Ese. O et Reissland J.A., *J. Phys.*, **F3**, 2066 (1973)
- Fiolhais C. et Perdew J. P., *Phys. Rev.*, **B, 45**, 6207 (1992)
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M et Brajczewska M., *Phys. Rev.*, **B, 51**, 14001 (1995); erratum **53**, 13193 (1996)
- Fock V. A., *Z. Phys.*, **15**, 126 (1930)
- Gasser J.G, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (1982)
- Geldart D. J. W. et Vosko S. H., *Can. J. Phys.*, **44**, 2137 (1966)
- Hallers J., Marien T. et Van der Lugt W., *Physica.*, **78**, 259 (1974)
- Hamann D.R., Schlüter M. et Chiang C., *Phys. Lett.*, **49**, 1494 (1979)
- Harrison W. A., "Pseudopotentials in the Theory of Metals", Benjamin, New York (1966)
- Harrison W. A., *Phys. Rev.*, **181**, 1036 (1969)
- Heine V. et Abarenkov I. V., *Phil. Mag.*, **9**, 451 (1964)
- Heine V. et Weaire D., *Solid State Phys.*, **24**, 250 (1970)
- Hellal S., Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Université de Metz (2005)
- Hellal S., Gasser J. G. et Issolah A., *Phys. Rev.*, **B, 68**, 94204 (2003)
- Hubbard J., *Proc. Roy. Soc.*, **A, 243**, 336 (1957).
- Ichimaru S. et Utsumi K., *Phys. Rev.*, **B, 24**, 7385 (1981)
- Kittel C., *Théorie quantique du Solide*, Dunod, Paris, (1967)
- Kohn W. et Sham L. J. *Phys. Rev.*, **A, 140**, 1133 (1965)
- Koubaa N., Thèse de Doctorat de spécialité, Université de Metz (1990)
- Lindhardt J. Kgl., *Danske Videnskab Selskab., Mat. Fys. Medd.*, **28**, 8 (1954)

Nozières P. et Pines D., Phys. Rev., **111**, 442 (1958)

Ortiz G. et Ballone P., Phys. Rev., **B, 50**, 1391 (1994)

Phillips J. C. et Kleinman L., Phys. Rev., **116**, 287 (1959)

Pines D., "Elementary excitations in solids", Benjamin, New York (1963)

Seitz F., "The Modern Theory of Solids", Editeur : Mc Graw-Hill Book Compagy Inc. New-York (1940)

Sham L. J., Proc. Phys. Soc., **78**, 895 (1961).

Shaw R. W. et Harrison W. A., Phys. Rev., **163**, 604 (1967)

Shaw R. W., Thèse, Université de Stanford (1968)

Shaw R. W., Phys. Rev., **174**, 769 (1968)

Shaw R. W., J. Phys., **C, 2**, 2350 (1969)

Shaw R. W. et Smith N. V., Phys. Rev., **178**, 985 (1969)

Shaw R. W., J. Phys., **C, 3**, 1140 (1970)

Singwi K. S., Tosi M. P., Land R. H. et Sjölander A., Phys. Rev., **B, 176**, 589 (1968)

Singwi K. S., Sjölander A., Tosi M. P. et Land R. H., Phys. Rev., **B, 1**, 1044 (1970)

Taut M. et Paash G ; Phys. Stat. Sol., (b) **51**, 295 (1972)

Taylor R., J. Phys., **F, 8**, 1699 (1978)

Toigo F. et Woodruff T. W., Phys. Rev., **B, 2**, 3958 (1970)

Vashista P. et Singwi K. S., Phys. Rev., **B, 6**, 875 (1972)

Ziman J. M., Phil. Mag., **6**, 1013 (1964)

## Chapitre 2

# Energie totale dans un métal : potentiel effectif inter-ionique

### 2.1 Introduction

La description des interactions inter-ioniques dans la matière dense est d'un intérêt considérable. Dans le cas des métaux, une telle description par un potentiel effectif de paire est le plus souvent réaliste. Cependant, sa détermination nécessite au préalable, un traitement quantique du comportement des électrons de conduction. La méthode du pseudopotentiel répond assez bien à cette exigence (Cohen 1963, Harrison 1966, Kahl *et al.* 1988). Une autre approche consiste à le déterminer à partir des données expérimentales du facteur de structure ionique obtenues par diffusion rayon X ou de neutrons. Bien que la relation entre le potentiel de paire et le facteur de structure soit biunivoque, la démarche est toutefois sujette à caution car en pratique, elle est basée sur une théorie statistique avec des hypothèses plus ou moins fondées. L'approximation dite de la phase aléatoire («Random Phase Approximation» RPA) en est un exemple bien connu. L'approche inverse, à savoir la détermination du facteur de structure à partir de la connaissance précise du potentiel effectif de paire construit dans le formalisme du pseudopotentiel, est le plus souvent envisagée par de nombreux auteurs. On peut citer : Bretonnet *et al.* (1985), Kahl *et al.* (1988) qui ont utilisé les modèles de Shaw et d'Ashcroft. Leurs résultats de calcul théoriques du facteur de structure ionique sont souvent conformes aux données expérimentales.

Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement, les principales étapes de calcul du potentiel effectif de paire dans le cas d'un métal pur et dans le cas d'un alliage. La connexion avec la méthode du pseudopotentiel est alors montrée. Une application du formalisme aux métaux alcalins à l'état liquide, est faite en utilisant le modèle de pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* (1995), de Bachelet *et al.* (1980) et de Shaw (1968).

Nous utiliserons l'écrantage local et nous discuterons l'effet de la fonction diélectrique sur le potentiel effectif.

## 2.2 Evaluation de l'énergie totale

Dans l'évaluation de l'énergie totale du métal (Harrison 1966, Stroud 1972, Heine 1970), on remarque qu'il y a deux contributions qui proviennent des interactions inter-ioniques directes et de l'énergie électronique, si on laisse à part l'énergie cinétique des ions qui a été ignorée en faisant l'approximation adiabatique et qui est fournie par la physique statistique classique :  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ . De ces deux contributions, il est possible d'extraire un terme qui dépend de l'arrangement des ions et qui s'exprime en termes de potentiel effectif.

### • Interaction inter-ionique directe

L'énergie d'interaction directe entre les ions est :

$$E_d = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\tilde{Z}_v^2}{|\bar{\mathbf{R}}_\alpha - \bar{\mathbf{R}}_\beta|}. \quad (2.1)$$

Elle se met dans l'espace réciproque sous la forme :

$$E_d = \frac{1}{2N} \sum_{\bar{\mathbf{q}} \neq 0} \frac{4\pi \tilde{Z}_v^2}{\Omega q^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} e^{-i\bar{\mathbf{q}} \cdot (\bar{\mathbf{R}}_\alpha - \bar{\mathbf{R}}_\beta)} = \frac{1}{2N} \sum_{\bar{\mathbf{q}} \neq 0} \frac{4\pi \tilde{Z}_v^2}{\Omega q^2} S(\mathbf{q})^2. \quad (2.2)$$

où  $\tilde{Z}_v = Z_v - \rho_d$  est la valence effective et  $\rho_d$  est la lacune de charge.

### • Energie électronique

L'énergie électronique est obtenu à partir des valeurs propres de l'équation de Schrödinger (éq. 1.12) du modèle de potentiel calculé au second ordre des perturbations est donnée par :

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_f} \left[ \frac{\mathbf{k}^2}{2} + \langle \bar{\mathbf{k}} | \mathbf{W}(\bar{\mathbf{r}}) | \bar{\mathbf{k}} \rangle + \sum_{\bar{\mathbf{q}} \neq 0} a_{\bar{\mathbf{q}}}(\bar{\mathbf{k}}) \langle \bar{\mathbf{k}} | \mathbf{W}(\bar{\mathbf{r}}) | \bar{\mathbf{k}} + \bar{\mathbf{q}} \rangle \right]. \quad (2.3)$$

où  $\mathbf{W}(\bar{\mathbf{r}})$  est le facteur de forme écranté dans l'approximation du champ auto-cohérent qui contient les interactions électron-ion et électron-électron. Cependant, ce terme comptabilise deux fois le terme d'interaction électron-électron qu'il faut alors retrancher. L'énergie d'interaction entre électrons que l'on retranche s'obtient en

intégrant le produit de la distribution spatiale de la charge d'écran  $n_e(\mathbf{r})$  par le potentiel d'écran  $V_e^H(\mathbf{r})$ ,

$$E_{ee} = \frac{1}{2N} \int n(\vec{r}) V_e^H(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.4)$$

Dans les trois contributions  $E_d$ ,  $E_{el}$  et  $E_{ee}$ , on constate qu'il manque les composantes qui correspondent à  $q=0$ . Il se trouve que les trois contributions manquantes divergent lorsqu'elles sont prises individuellement alors que leur somme converge. Plusieurs combinaisons des termes énergétiques peuvent être envisagées (Harrison 1966, Heine et Weaire 1970, Stroud et Ashcroft 1972) mais la plus pratique ici est celle qui fait apparaître explicitement l'énergie dépendant de la structure  $U(\mathbf{R})$ , car elle permet d'introduire le potentiel effectif  $V(\mathbf{R}_{\alpha\beta})$  nécessaire pour le calcul de la structure des liquides. Cette énergie regroupe le terme d'interaction directe  $E_d$  et un terme d'interaction indirecte qui est obtenu à partir d'une grandeur appelée énergie de structure de bande  $E_{bs}$ . Toutes les contributions restantes dépendent du volume sont rassemblées dans un terme  $U(V)$  dont nous ne donnerons pas l'expression car il n'intervient pas dans le calcul du facteur de structure des liquides métalliques. Formellement, l'énergie totale par ion se met sous la forme :

$$E = \frac{3}{2} k_B T + U(V) + U(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

### 2.3 Energie de structure de bande

Celle-ci est une contribution à l'interaction ion-ion due aux électrons de valence. Elle est définie comme la somme du terme du second ordre de  $E_{el}$  (éq. 2.3) et de  $E_{ee}$  (éq. 2.4) (Harrison, 1966), soit :

$$E_{bs} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq k_f} \left[ \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{2 \|\mathbf{W}(\vec{k}, \vec{q})\|^2}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} \right] - \frac{\Omega_0}{2} \sum_{\vec{q} \neq 0} n(\vec{q}) V_e^H(\vec{q}). \quad (2.6)$$

En utilisant l'équation de Poisson et la relation (1.18), on obtient :

$$E_{bs} = \sum_{\vec{q} \neq 0} S(q)^2 F(q). \quad (2.7)$$

où  $F(q)$  est la fonction énergie-vecteur-d'onde introduite par Harrison (1966) et dont

l'expression, dans le cas du potentiel de Shaw (1968), est :

$$F(\mathbf{q}) = \frac{q^2 \Omega_0}{8\pi} \left\{ \left[ \frac{1 - \varepsilon_H(\mathbf{q})}{\varepsilon_H(\mathbf{q})} [v(\mathbf{q}) + v_d(\mathbf{q})]^2 + 2g(\mathbf{q})[v(\mathbf{q}) + v_d(\mathbf{q})] + \varepsilon_H(\mathbf{q})g^2(\mathbf{q}) + h(\mathbf{q}) \right] \right\}. \quad (2.8)$$

où

$$h(\mathbf{q}) = \frac{4}{q^2 \pi} \int_{k \leq k_f} \frac{f^2(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k}. \quad (2.9)$$

La fonction  $F(\mathbf{q})$  dépend du volume de l'échantillon du métal. Elle tend rapidement vers zéro aux grandes valeurs de  $q$ . Shaw (1970) a montré également que  $F(\mathbf{q})$  se comporte comme  $-\frac{2\pi\tilde{Z}_v^2}{\Omega_0 q^2}$  lorsque  $q$  tend vers zéro, ce qui l'a conduit à définir une caractéristique-énergie-vecteur-d'onde normée  $F_N(\mathbf{q})$  ou fonction de Cochran (1963) définie par :

$$F_N(\mathbf{q}) = -\frac{q^2 \Omega_0}{2\pi\tilde{Z}_v^2} F(\mathbf{q}). \quad (2.10)$$

Le profil typique de  $F_N(\mathbf{q})$  est montré sur la figure 2.1. Celle-ci tend vers 1 aux petits vecteurs d'onde et a pour expression dans le cas général (Hellal, 2005) :

$$F_N(\mathbf{q}) = -\left( \frac{q^2 \Omega_0}{4\pi\tilde{Z}_v} \right)^2 \left\{ \left[ \frac{1 - \varepsilon_H(\mathbf{q})}{\varepsilon_H(\mathbf{q})} [v(\mathbf{q}) + v_d(\mathbf{q})]^2 + 2g(\mathbf{q})[v(\mathbf{q}) + v_d(\mathbf{q})] + \varepsilon_H(\mathbf{q})g^2(\mathbf{q}) + h(\mathbf{q}) \right] \right\} \quad (2.11)$$

L'énergie d'interaction indirecte est extraite de l'énergie de structure de bande. En effet, en introduisant l'expression du facteur de structure dans l'équation (2.7) il apparaît que :

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{2}{N} \sum_{\vec{q} \neq 0} F(\mathbf{q}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{q} \neq 0} F(\mathbf{q}). \quad (2.12)$$

Le second terme de l'équation (2.12) ne dépend que du volume. Quant au premier terme qui dépend explicitement de la structure, il constitue le terme d'interaction indirecte et va permettre de définir le potentiel effectif inter-ionique.

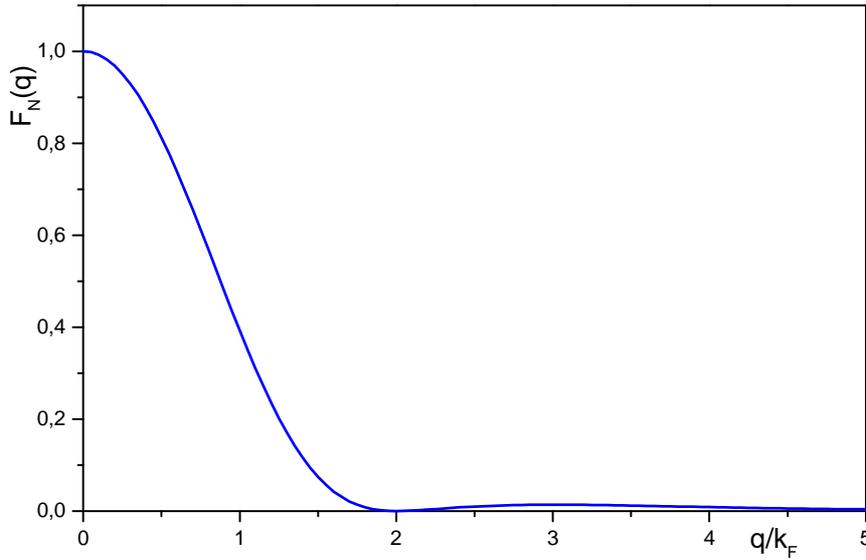


Figure 2.1 : Fonction caractéristique-énergie-vecteur-d'onde normalisée  $F_N(q)$ .

## 2.4 Expression du potentiel effectif inter-ionique

Cette grandeur a un intérêt considérable puisqu'elle permet de déterminer la structure ionique ainsi que les propriétés de transport atomique. Pour obtenir le potentiel effectif, on regroupe le terme d'interaction directe  $E_d$  avec le terme  $E_{bs}$  qui dépendent tous deux de la structure, soit :

$$\begin{aligned} \frac{U(\mathbf{R})}{N} &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})} \frac{4\pi \tilde{Z}_v^2}{\Omega q^2} [1 - F_N(q)] \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} V(\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Après avoir remplacé la somme discrète par une intégrale sur  $\vec{q}$ , le potentiel effectif  $V(r) \equiv V(\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})$  s'en déduit naturellement (Hafner, 1986) :

$$V(r) = \frac{\tilde{Z}_v^2}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F_N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right]. \quad (2.14)$$

Il est clair que si on connaît la fonction énergie-vecteur-d'onde normalisée qui est issue du formalisme des modèles de potentiel, on peut alors calculer le potentiel effectif. Celui-ci permettra ultérieurement de déterminer le facteur de structure des liquides métalliques à partir des propriétés microscopiques de la matière.

On peut également tenir compte des effets d'échange et de corrélation en modifiant la fonction  $F_N(q)$  conformément à la démarche de Shaw (1970). Les calculs sont identiques à ceux qu'on a faits pour le facteur de forme (paragraphe 1.4.3). En définitive, la fonction  $F_N(q)$  doit être remplacée par :

$$F_N^{xc}(q) = F_N(q) + \Delta F_N(q) \quad (2.15)$$

Avec

$$\Delta F_N(q) = \left( \frac{q^2 \Omega_0}{4\pi \tilde{Z}_v} \right)^2 \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} G_{xc}(q) [w(\vec{k}, \vec{q}) - w_0(\vec{k}, \vec{q})]^2. \quad (2.16)$$

Toutes les quantités qui se trouvent dans l'expression précédente ont été déjà définies.

## 2.5 Extension de la théorie aux alliages binaires

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à l'étude des interactions entre paires de particules pour un corps pur. Il convient maintenant d'adapter le formalisme au cas des alliages métalliques liquides. La généralisation est immédiate. Les quantités déjà considérées (facteur de forme, lacune de charge, potentiel effectif, etc.) sont maintenant relatives à chacune des espèces chimiques de l'alliage: ce sont des grandeurs partielles. Leurs expressions sont définies dans la partie suivante.

### • Facteur de forme

Le facteur de forme écranté pour les corps purs a été défini précédemment suivant les relations (1.22). On peut étendre ces relations aux alliages et ainsi établir un facteur de forme pour chaque constituant de l'alliage suivant les relations suivantes :

$$w_{a,b}^H(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{v_{a,b}(q) + v_d^{a,b}(q)}{\varepsilon(q)} + f_{a,b}(\vec{k}, \vec{q}) + g_{a,b}(q). \quad (2.17)$$

où les grandeurs exprimées précédemment pour les corps purs s'expriment dans le cas des alliages :

$$v_d^{a,b}(q) = \frac{4\pi \rho_{a,b}}{q^2} \frac{N}{\Omega_{a,b}} [1 - G_{XC}(q)] M_{a,b}(q). \quad (2.18)$$

$$h_{a,b}(q) = \frac{4}{q^2 \pi} \int_{k \leq k_F} \frac{f_a(\vec{k}, \vec{q}) f_b(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k}. \quad (2.19)$$

$$g_{a,b}(q) = \frac{2}{\Omega} \frac{v_b^{a,b}(q)}{\varepsilon(q)} \sum_{k \leq k_F} \frac{f_{a,b}(\vec{k}, \vec{q})}{E_k^0 - E_{\vec{k}+\vec{q}}^0}. \quad (2.20)$$

$v_a(q)$  et  $v_b(q)$  sont les parties locales des facteurs de forme correspondant à chaque type d'atome.  $f_a(\vec{k}, \vec{q})$  et  $f_b(\vec{k}, \vec{q})$  sont les parties nonlocales.

Les termes  $v_d^a(q)$  et  $v_d^b(q)$  représentant la contribution fournie par la prise en compte de la lacune de charge dans les calculs. Ils sont nuls dans le modèle de BHS.

### • Potentiels effectifs

L'équation (2.14) du potentiel dans le cas d'un composé pur s'écrit dans le cas d'un alliage de la façon suivante :

$$V_{a,b}(r) = \frac{\tilde{Z}_v^a \tilde{Z}_v^b}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_{a,b}^N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right]. \quad (2.21)$$

où  $\tilde{Z}_v^a$  est la valence effective de l'espèce chimique  $a$  tandis que  $F_{a,b}^N(q)$  est la fonction énergie-vecteur-d'onde normée définie précédemment qu'il va falloir établir dans le cas de l'alliage.

### • Fonction énergie-vecteur normée d'alliage

La fonction énergie-vecteur-d'onde définie au paragraphe 2.2 pour les corps purs est étendue aux alliages (Hellal 2005). Elle s'écrit alors :

$$F_{a,b}^N(q) = -\frac{q^2 \Omega_0^{a,b}(q)}{2\pi \tilde{Z}_v^a \tilde{Z}_v^b} F_{a,b}(q). \quad (2.22)$$

où  $F_{ab}(q)$  est la fonction énergie-vecteur-d'onde :

$$F_{a,b}(q) = \frac{q^2 \Omega_0^{a,b}}{8\pi} \left( \frac{1}{1 - G_{xc}(q)} \right) \begin{bmatrix} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} v_a(q)v_b(q) + g_a(q)v_b(q) \\ + g_b(q)v_a(q) + \varepsilon g_a(q)g_b(q) \\ + h_{ab}(q) - G_{xc}(q)(1 - G_{xc}(q))v_d^a(q)v_d^b(q) \end{bmatrix}. \quad (2.23)$$

## 2.6 Présentation des potentiels effectifs

### 2.6.1 Cas des métaux purs : Li, Na et K

Plusieurs études fondées sur la méthode du pseudo-potentiel ont été consacrées aux potentiels effectifs inter-ioniques  $V(r)$  relatifs aux métaux simples (Harrison,

1966; Heine et Weaire, 1970 ; Regnaut, 1981; Bretonnet, 1982; Hafner, 1986; Hafner et Heine, 1986; Boulahbak, 1996 ; Nigon, 2002, Hellal, 2005). Leurs traits caractéristiques bien connus et discutées plus loin, sont montrés sur les figures (2.2 à 2.4). Qualitativement, le profil d'un potentiel effectif a une partie fortement répulsive aux courtes distances. Aux grandes distances, celui-ci montre des oscillations régulières mais amorties, connues sous le nom d'oscillations de Friedel (1954). Elles ont pour origine l'existence d'une singularité logarithmique en  $q=2k_F$  dans la fonction diélectrique. Dans le cas des alcalins, les oscillations sont très amorties et elles ne sont pas visibles dans nos figures. Aux distances intermédiaires, le potentiel effectif a un profil beaucoup plus complexe. Il résulte de l'interférence entre les oscillations de Friedel et la partie répulsive du potentiel. Celui-ci est caractérisé par un diamètre de cœur  $R_c$  que l'on peut considérer comme le premier nœud du potentiel effectif.

Afin de les utiliser dans des calculs de la structure ionique (Chapitres 4 et 5), nous avons réalisé les calculs du potentiel effectif inter-ionique pour les trois éléments chimiques suivants : Li, Na et K en utilisant le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* (1995), de Bachelet *et al.* (1980) et de Shaw (1968). Ce dernier est noté OMP-I si le «core shift» est calculé selon la méthode d'Animalu et Heine (1965). Si au contraire, le «core shift» est obtenu à partir d'un calcul auto-cohérent (Hallers *et al.* 1974, Hellal 2005), le même modèle de Shaw est noté OMP-II. Afin de permettre une discussion plus détaillée des potentiels effectifs certains de leurs caractéristiques ont été regroupés dans le tableau 2.1.

Nous avons représenté sur les figures 2.2 les potentiels effectifs de Li, Na et K avec les différents modèles de pseudopotentiel en utilisant la fonction d'échange et corrélation de Vashista-Singwi (VS). On constate que pour tous les alcalins, quelque soit le modèle de pseudopotentiel, le potentiel effectif présente un minimum négatif. On remarque également que la profondeur de ce minimum est plus grande pour les modèles «*ab initio*» surtout dans le cas du modèle BHS. En revanche, la profondeur de ce minimum est moins prononcée pour le modèle de Fiolhais *et al.* En ce qui concerne les alcalins et en comparant les courbes des potentiels calculées avec OMP-I et OMP-II, on constate que l'effet du «core shift» a une faible incidence dans le cas du lithium (figure.2.2.a). Cet effet est négligeable dans le cas du sodium et du potassium (figure.2.2.b et 2.2.c).

L'examen de l'influence de l'écrantage sur les potentiels effectifs des alcalins peut être fait en observant l'allure des potentiels effectifs montré sur les figures 2.3. Ces potentiels effectifs ont été calculés avec OMP-II et différentes fonctions diélectriques

les mieux fondées d'un point de vue physique ; à savoir : VS (1972), IU (1981) et, celles plus récentes, LFC-I et LFC-II (Hellal *et al.*, 2003). Celles-ci satisfont toutes à une importante loi dite «compressibility sum rule». Nous avons remarqué que la forme du potentiel effectif est affectée quelque peu par la manière de représenter les échanges et les corrélations entre électrons de valence. L'effet est notable au voisinage du minimum et il est amplifié lorsqu'on passe des alcalins les plus légers aux plus lourds (voir également tableau 2.1).

Métal	T(K)	$\Omega_0$ (u.a) <sup>3</sup>	$G_{XC}$ (q)	$r_s$ (u.a)	$r_0$ (Å)	$r_{min}$ (Å)	$V_{min}$ (e.v)
Li	463	151.3640	VS	3.3060	2.665	3.184	-0.091
			IU		2.682	3.159	-0.074
			LFC-I		2.741	3.230	-0.071
			LFC-II		2.676	3.180	-0.079
Na	378	271.4370	VS	4.0166	3.138	3.727	-0.061
			IU		3.178	3.664	-0.043
			LFC-I		3.242	3.725	-0.044
			LFC-II		3.176	3.712	-0.047
K	338	528.8612	VS	5.0166	3.823	4.547	-0.055
			IU		3.874	4.523	-0.039
			LFC-I		3.666	4.398	-0.074
			LFC-II		3.886	4.560	-0.041

Tableau 2.1 : Caractéristiques du premier minimum du potentiel effectif des liquides alcalins avec le modèle OMP-II.  $r_s$  désigne le rayon électronique et  $r_0$  la position du zéro du potentiel effectif inter-ionique.

## 2.6.2 Cas de l'alliage $Li_{0.61}Na_{0.39}$

Nous présentons dans ce qui suit les potentiels effectifs inter-ioniques ainsi que le potentiel d'ordre défini dans les chapitres suivants, de l'alliage lithium-sodium à la température de 577K et à la composition critique de démixtion de 61% en lithium. On possède en effet les données expérimentales concernant la structure ionique de cet alliage (Ruppersberg et Knoll 1977). Les calculs ont été menés avec la fonction d'échange et corrélation VS (1972). Les figures 2.4 illustrent les potentiels d'alliage correspondants au modèle de Fiolhais *et al.*, Bachelet *et al.* et OMP-II.

Ces différents modèles montrent des différences quantitatives notables. Ainsi, d'après les modèles de Bachelet et OMP-II, les potentiels effectifs partiels Li-Li sont d'intensité comparable, mais, les potentiels partiels Li-Na et Na-Na, correspondants au modèle OMP-II, sont différents de ceux associés au modèle Bachelet *et al.* Selon les deux modèles les potentiels  $V_{\text{LiNa}}(r)$  et  $V_{\text{NaNa}}(r)$  sont intenses et les positions des minima sont nettement moins séparées. Le modèle de Bachelet conduit curieusement à trois potentiels partiels comparables en intensité et en position. Les potentiels effectifs partiels associés au modèle de Fiolhais *et al.* se distinguent nettement aussi des deux autres modèles par une intensité environ deux fois moindre au niveau du premier puits de potentiel.

Pour étudier les alliages métalliques, il a été introduit la notion de potentiel d'ordre (Singh et Sommer, 1997) dont le signe dans la zone des premiers voisins induit la nature de l'alliage (ordre chimique). On peut remarquer qu'à l'exception de ce lui de potentiel de Bachelet, le potentiel d'ordre est faiblement positif dans la région des premiers voisins (voir figures 2.4), ce qui est favorable à une homo coordination d'après le critère de Hoshino et Young (1988).

## 2.7 Conclusion

Nous avons déterminé les potentiels effectifs inter-ioniques de quelques métaux et alliages liquides avec les modèles de pseudopotentiel respectivement de Fiolhais *et al.* de Bachelet *et al.* et de Shaw non local. En ce qui concerne la fonction diélectrique, nous avons considéré que les modèles LFC-I ou LFC-II des corrections de champ local sont très réalistes. D'un point de vue théorique, elles sont un progrès par rapport aux deux modèles les plus référencés de la littérature : Vashista-Singwi (1972), Ichimaru-Utsumi (1981). Le comportement des potentiels effectifs a été discuté à la lumière des différents paramètres qui sont d'une part, le modèle de pseudopotentiel de départ et d'autre part la représentation de l'échange et corrélation. Enfin de compte, les qualités respectives de ces potentiels effectifs inter-ioniques sont jaugées lorsque ceux-ci sont introduits dans des calculs précis de la structure ionique par une méthode de simulation numérique (dynamique moléculaire). Nous avons effectivement réalisés de tels calculs et ceux-ci sont montrés dans les prochains chapitres.

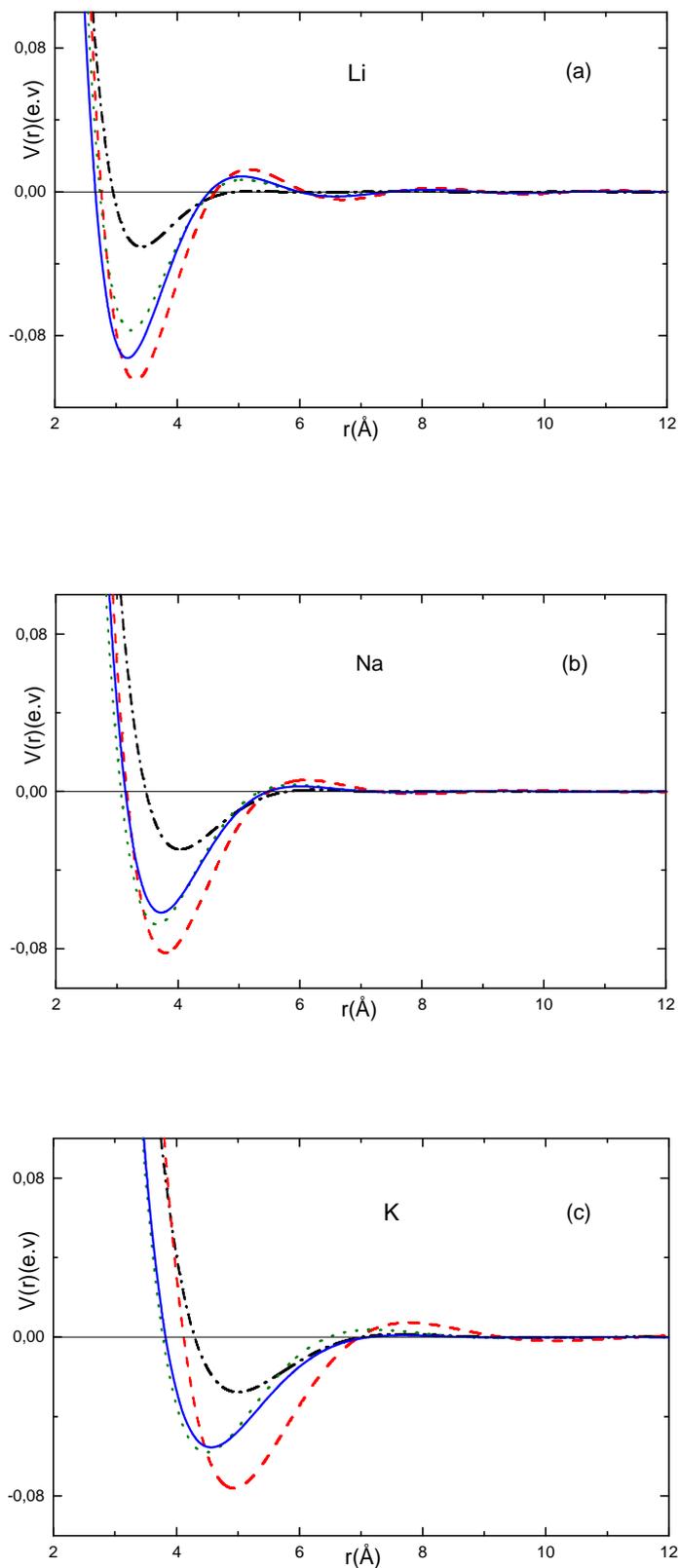


Figure 2.2 : Potentiels effectifs du lithium (a), du sodium (b) et du potassium (c) en utilisant: le modèle de Bachelet *et al.* : tirets, le modèle OMP-I : pointillés, le modèle OMP-II : ligne continue et enfin le modèle de Fiolhais *et al.* : point-tirets. La fonction diélectrique utilisée ici est celle de VS.

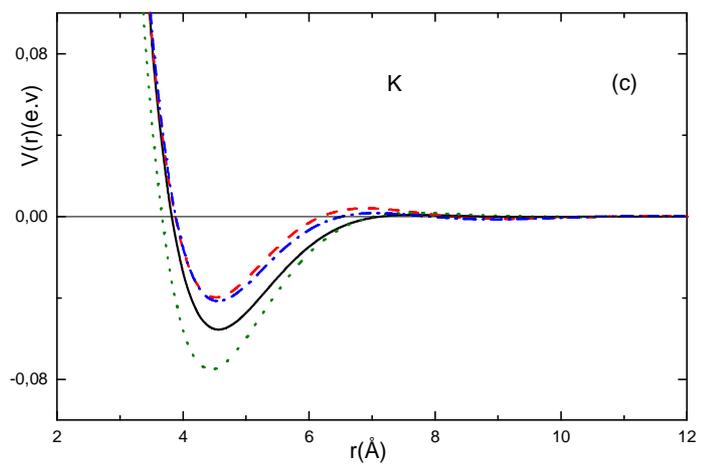
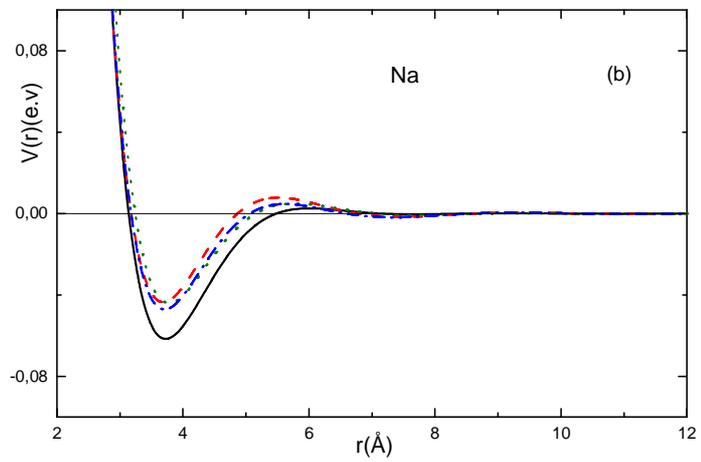
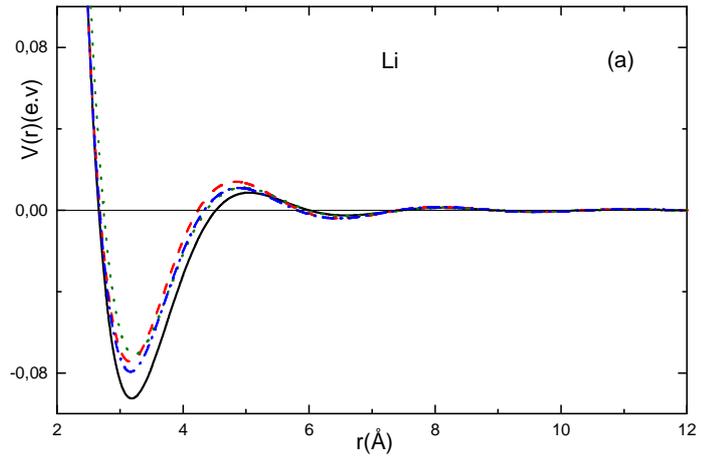


Figure 2.3 : Potentiels effectifs du lithium (a), du sodium (b) et du potassium (c) avec le modèle OMP-II et différentes fonctions diélectriques. VS (ligne continue), IU (tirets), LFC-I (pointillés), LFC-II (point-tirets).

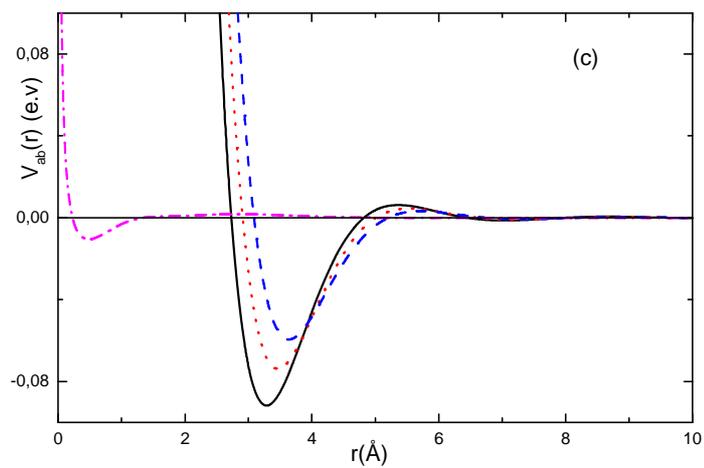
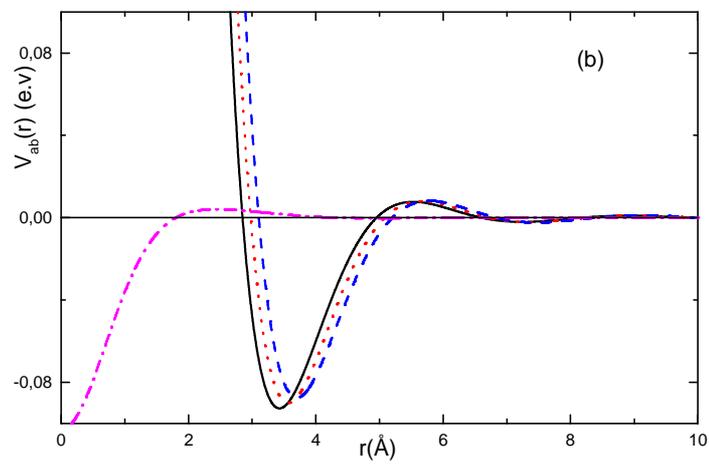
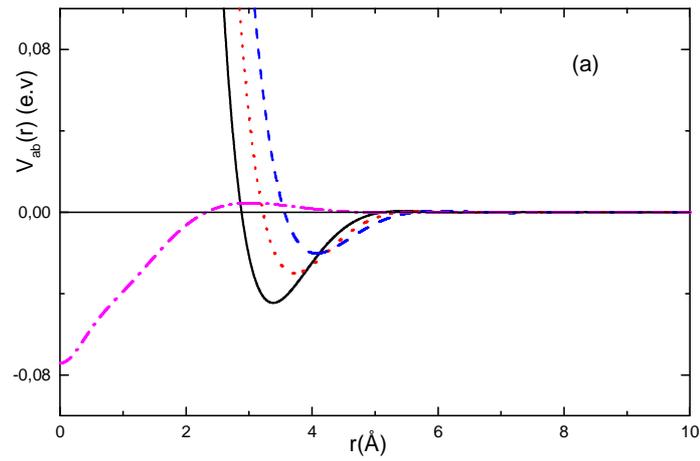


Figure 2.4 : Potentiels effectifs et potentiels d'ordre de l'alliage Li-Na à la composition critique de démixtion. Fiolhais *et al.* (a), Bachelet *et al.* (b), OMP-II (c):  $V_{LiLi}$  : ligne continue,  $V_{LiNa}$  : pointillés,  $V_{NaNa}$  : tirets,  $V_{ordre}$  : point-tirets.

## Bibliographie du chapitre 2

- Animalu A. O. E. et Heine V., *Phil. Mag.*, **12**, 1249 (1965)
- Bachelet G. B., Hamann D.R. et Schlüter M., *Phys. Rev.*, **B, 26**, 4199 (1982)
- Boulahbak M., Thèse de Doctorat de spécialité, université de Metz (1996)
- Bretonnet J. L., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (1982)
- Bretonnet J. L., Regnaut C., *Phys. Rev.*, **B, 31**, 5071 (1985)
- Cochran W., *Proc. Roy. Soc.*, **A276**, 308 (1963)
- Cohen M. H., "In Metallic Solid Solution". Ed Friedel J. et Guinier A. (Benjamin W. A., Inc, New-York) (1963)
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M et Brajczewska M., *Phys. Rev.*, **B, 51**, 14001 (1995); erratum **53**, 13193 (1996)
- Friedel J., *Advan. Phys.*, **3**,446 (1954)
- Hafner J., "From Hamiltonians to Phase Diagrams", Ed. Springer-Verlag, Berlin (1986)
- Hafner J. et Heine V., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **16**, 1429 (1986)
- Hallers J., Marien T. et Van der Lugt W., *Physica.*, **78**, 259 (1974)
- Harrison W. A., *Pseudopotentials in the Theory of Metals* Benjamin New-York (1966)
- Heine V. et Weaire D., *Solid State Phys.*, **24**, 250 (1970)
- Hellal S., Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou et Université de Metz (2005)
- Hellal S., Gasser J. G. et Issolah A., *Phys. Rev.*, **B, 68**, 94204 (2003)
- Hoshino K., et Young W. H., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **156**, 651 (1988)
- Kahl G. et Hafner J., *Phys. Chem.*, **156**, 645 (1988)
- Ichimaru S. et Utsumi K., *Phys. Rev.*, **B, 24**, 7385 (1981)
- Nigon M., Thèse de Doctorat de spécialité, université de Metz (2002)
- Regnaut C., Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI (1981).
- Ruppertsberg H. et Knoll W. Z., *Naturf.*, **A, 32**, 1375 (1977)
- Shaw R. W., Thèse, Université de Stanford (1968)
- Shaw R. W., *Phys. Rev.*, **174**, 769 (1968)
- Shaw R. W., *J. Phys. C : Solid St. Phys.*, **3**, 1140 (1970)
- Singh R. N. et Sommer F., *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 57 (1997)
- Stroud D. et Ashcroft N. W., *Phys. Rev.*, **B, 5**, 371 (1972)
- Vashista P. et Singwi K. S., *Phys. Rev.*, **B, 6**, 875 (1972)

## Chapitre 3

# La structure ionique des métaux liquides : point de vue théorique

### 3.1 Formalisme général

Le liquide est un état intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz. Il a longtemps été assimilé soit à un gaz très dense soit à un solide désordonné. En réalité, les liquides n'ont ni l'agencement ordonné des solides cristallins, ni le désordre complet des gaz. Cependant, les liquides diffèrent de l'état solide et de l'état gazeux par l'absence d'ordre à grande portée d'une part et par la présence de fortes interactions entre les atomes qui induisent un ordre à courte portée et un caractère non-aléatoire des positions atomiques d'autre part. De ce fait, les méthodes appliquées pour décrire la structure des gaz ou celles des cristaux ne sont plus appropriées dans le cas des liquides. Les progrès récents dans les domaines théorique, expérimental et informatique ont permis de mieux appréhender l'état liquide et d'établir une théorie plus complexe que celle des gaz et qui se distingue profondément de celle des solides. Contenant un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro et des interactions entre particules qui ne peuvent pas être négligées, les liquides ne peuvent être étudiés qu'en ayant recours à une description statistique des systèmes au moyen de fonction de corrélations.

D'un point de vue quantitatif, la structure d'un liquide est décrite plus généralement par des fonctions de distribution des configurations à plusieurs particules. La fonction de distribution à deux particules, ou fonction de distribution de paire, permet de déterminer l'essentiel des propriétés thermodynamiques et physiques d'un liquide (Egelstaff 1992, Fries 1988). Sa contrepartie dans l'espace réciproque est le facteur de structure que l'on peut déduire de mesures de diffraction de rayons X ou de diffusion neutronique.

Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement les principales grandeurs statistiques qui interviennent dans la théorie des liquides et les méthodes qui permettent de déterminer leur structure (Hansen et MacDonald, 1986). Dans nos applications au cas du lithium, sodium et de celui du potassium, nous utilisons une méthode analytique issu d'un formalisme dit méthode des perturbations « Optimized Random Phase Approximation (ORPA) ». Cette méthode de calculs a été mise au point par Regnaut (1981) pour les potentiels métalliques à longue portée. L'influence de la structure électronique décrite par les modèles de pseudopotentiels de Fiolhais *et al.*, Shaw et de Bachelet *et al* (Chapitres 1 et 2) sur le facteur de structure est également montrée et discutée dans ce chapitre.

### 3.1.1 Définitions des grandeurs structurales en mécanique statistique: Fonction de distribution de paire

Une des approches possibles pour décrire la structure repose sur l'utilisation de la densité de probabilité dans l'espace des phases :

$$f_{(N)}(\vec{r}_N, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z_N} \exp[-\beta H(\vec{r}_N, \vec{p}_N)], \quad (3.1)$$

où :

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \underbrace{\int \dots \int}_{6N} e^{-\beta H(\vec{r}_N, \vec{p}_N)} d\vec{r}_N \dots d\vec{p}_N$$

représente la fonction de partition dans l'ensemble canonique. Dans ces deux formules,  $N$  désigne le nombre total de particules,  $\{\vec{r}\}$  leurs positions,  $\{\vec{p}\}$  leurs impulsions,

$H$  le hamiltonien classique total du système et  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  est le facteur de Boltzmann.

A partir de l'équation (3.1), il est possible de déduire, par intégrations partielles, d'autres fonctions de distribution. Ainsi le calcul de la fonction de distribution dans l'espace de configuration se fait aisément en intégrant par rapport aux impulsions :

$$\begin{aligned} \rho_N(\vec{r}_N) &= \rho^N g^{(N)}(\vec{r}_N) \\ &= \underbrace{\int \dots \int}_{3N} f^{(N)}(\vec{r}_N, \vec{p}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \end{aligned} \quad (3.2)$$

où  $\rho$  désigne la densité de particules.

Plutôt que de rechercher les probabilités d'apparition de chaque configuration de l'ensemble des particules, on préfère s'intéresser à des probabilités d'ordre moins élevé, c'est-à-dire des probabilités de voir apparaître certains groupements de 2,3,... particules (Wax 1994). Cette nouvelles approche se fait au moyen des fonctions de distribution à n particules qui sont obtenues à partir de la fonction de distribution à N particules  $\rho_N(\vec{r}_N)$  par :

$$g^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho^{N-n}}{(N-n)!} \int \dots \int g^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N, \quad (3.3)$$

et dont une des propriétés intéressantes est la relation de récurrence :

$$g^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho}{N-n} \int g^{(n+1)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{n+1}) d\vec{r}_{n+1}. \quad (3.4)$$

La plus importante des fonctions de distribution est la fonction de distribution radiale qui pour un système homogène s'écrit  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r)$  avec  $r = \|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|$ . On peut la relier au facteur de structure  $S(q)$  par transformation de Fourier comme suit (Waseda, 1980) :

$$\begin{aligned} S(q) &= 1 + \text{TF}[g(r) - 1] = 1 + \rho \int_0^{\infty} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) [g(r) - 1] d^3r \\ &= 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{q} dr \end{aligned} \quad (3.5)$$

Cette grandeur  $S(q)$  présente le très grand intérêt d'être accessible par l'expérience (diffraction de neutrons ou de rayon X). La fonction  $g(r)$  constitue donc un lien très précieux entre la théorie et l'expérience et décrit généralement l'ordre local caractéristique du liquide.

### 3.1.2 Connexion entre les grandeurs thermodynamiques et les grandeurs structurales

Les grandeurs thermodynamiques sont caractéristiques de l'état macroscopique du corps. Elles sont reliées, dans l'ensemble grand canonique, par la relation :

$$PV = k_B T \text{Ln} \Xi. \quad (3.6)$$

où  $\Xi$  est la fonction de partition grand canonique.

À la description microscopique fournie par la physique statistique via les fonctions de distribution. Le but de ce paragraphe est de donner une expression analytique à chaque propriété thermodynamique considérée ici (Hansen et MacDonald 1986), en fonction de  $g(r)$ . En effet, en s'appuyant sur la relation :

$$F = -k_B T \text{Ln} Z_N . \quad (3.7)$$

où  $F$  et  $Z_N$  désignent respectivement l'énergie libre de Helmholtz et la fonction de partition dans l'ensemble canonique. On peut établir que l'énergie interne  $U$  s'exprime par (Hansen et MacDonald 1986) :

$$\begin{aligned} U &= F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{4\pi\rho^2\Omega}{2} \int_0^\infty g(r) V(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (3.8)$$

et la pression par :

$$\begin{aligned} P &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V \\ &= \rho k_B T + \frac{4\pi\rho^2}{6} \int_0^\infty g(r) \frac{dV(r)}{dr} r^2 dr \end{aligned} \quad (3.9)$$

où  $V(r)$  est le potentiel de paire. Cette équation est l'équation d'état de la pression.

Nous pouvons donc, par le truchement de la thermodynamique classique, obtenir toutes les autres grandeurs macroscopiques à partir de celle-ci. Mais, plus intéressant encore pour juger de la qualité de la description qui va être donnée au liquide, on peut obtenir une équation d'état autre que l'équation de pression et ce, par une voie indépendante. Il s'agit de l'équation de compressibilité (Bretonnet 1982) :

$$\chi_T \rho k_B T = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr = S(0) . \quad (3.10)$$

où  $S(0)$  est la valeur du facteur de structure en  $q=0$  et  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme définie par :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} . \quad (3.11)$$

L'équation (3.10) ne fait intervenir que la fonction de corrélation de paire et est donc directement reliée au facteur de structure  $S(q)$  en  $q=0$ .

## 3.2 Potentiels de paires

### 3.2.1 Modèles empiriques

Dans des calculs de la structure ionique, on utilise plusieurs types de potentiels de paire pour décrire les interactions interatomiques.

- **Potentiel des sphères dures**

Le modèle des sphères dures est le plus simple modèle d'un fluide dense. Il possède un seul paramètre. Il est représenté par la figure 3.1.a et s'écrit :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (3.12)$$

où  $\sigma$  est le diamètre de sphère dure. Un tel modèle est important dans la théorie des liquides (voir annexe C).

- **Modèles de Silbert et Young (1976)**

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \varepsilon & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \lambda\sigma \leq r \end{cases} \quad (3.13)$$

Le modèle est dit «en puit» si  $\varepsilon > 0$  (figure 3.1b) et dit modèle en palier si  $\varepsilon < 0$  (figure 3.1c).

- **Modèle de Lennard-Jones**

Le potentiel de Lennard-Jones (figure. 3.1.d), est le modèle le plus couramment utilisé. Il est peut-être moins fondé du point de vue théorique, mais plus simple du point de vue mathématique. Sa forme est donnée par :

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.14)$$

où  $r$  est la distance qui sépare deux atomes. Le terme  $\varepsilon$  décrit la profondeur du puits du potentiel à son minimum et  $\sigma$  représente ici la distance entre deux atomes.

### 3.2.2 Potentiels métalliques à longue portée

Ceux-ci sont continus. Ils peuvent être aussi déterminés dans le formalisme des pseudopotentiels comme c'est le cas des potentiels effectifs de paire étudiés dans le chapitre 2 (voir les figures 2.2).

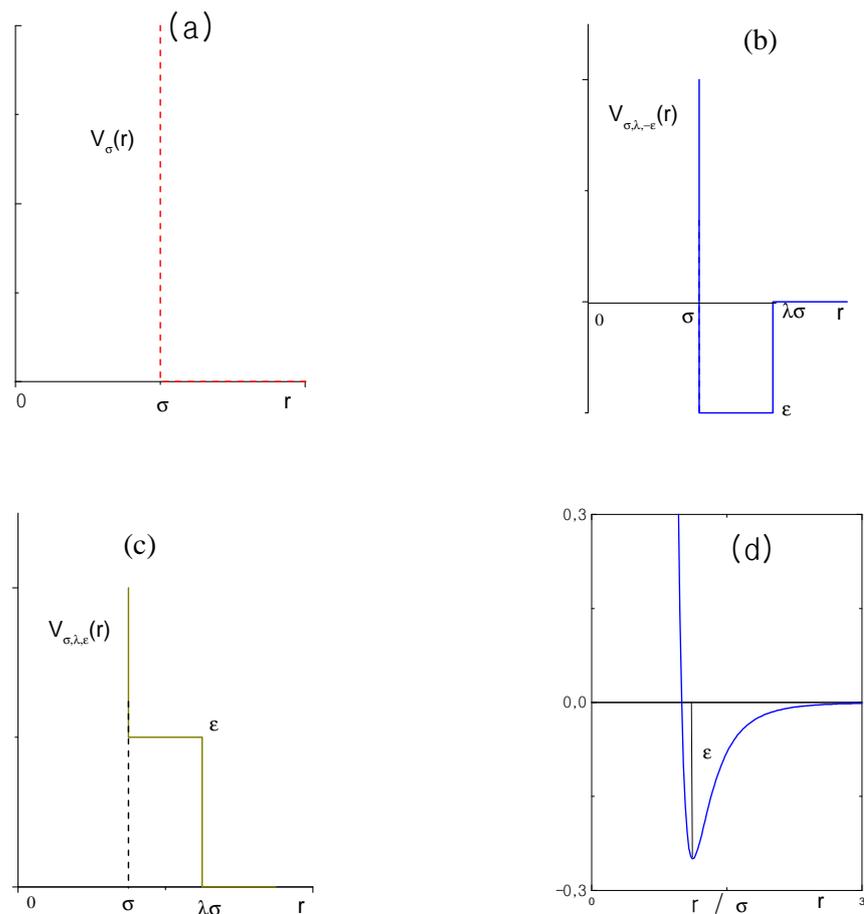


Figure. 3.1 : Potentiels empiriques

- de sphères dures (a)
- de Silbert et Young: modèle de potentiel en puits (b)
- de Silbert et Young: modèle de potentiel en palier (c)
- de Lennard-Jones (d)

### 3.3 Méthodes théoriques de détermination des fonctions de corrélation

#### 3.3.1 Equations intégrales

La méthode des équations d'intégrales repose sur la résolution d'un système de deux équations. La première est l'équation d'Ornstein–Zernicke (1914) :

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \rho \int_{\mathcal{V}} c(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{r}}') h(\bar{\mathbf{r}}') d\bar{\mathbf{r}}'. \quad (3.15)$$

qui relie la fonction de corrélation directe,  $c(\mathbf{r})$  (Hansen et MacDonald, 1986), à la fonction de corrélation totale,  $h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1$ . Cette équation est très générale et peut être considérée comme exacte. Elle s'exprime dans l'espace réciproque sous la forme :

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{1 - \rho c(\mathbf{q})}. \quad (3.16)$$

Ces deux équations montrent que la connaissance de  $c(\mathbf{r})$  est équivalente à celle de  $g(\mathbf{r})$  et que ces deux fonctions véhiculent la même information. L'équation d'Ornstein–Zernicke (OZ) ne fait pas intervenir le potentiel d'interaction, contrairement à la seconde équation dite équation de clôture. Elle est donnée sous la forme (Hafner 1986) :

$$h(\mathbf{r}) - 1 = \exp\left[-\beta V(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r}) + B(\mathbf{r})\right]. \quad (3.17)$$

Celle-ci particularise la description en faisant intervenir explicitement le potentiel d'interaction  $V(\mathbf{r})$ , ainsi que la fonction «bridge»  $B(\mathbf{r})$  (Hafner 1986) regroupant toutes les contributions des corrélations d'ordres supérieurs à deux. Malheureusement, la fonction  $B(\mathbf{r})$  n'est connue que de façon approximative. Aussi doit-elle être considérée comme la clé des équations intégrales.

Il existe deux importantes relations de clôture :

- Celle de Percus-Yevick (1958) :

$$c^{\text{PY}}(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) \left[ 1 - \exp\left(\frac{V(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \right], \quad (3.18)$$

- Celle dite de la chaîne hyper-réliculée (HNC) (Van Leeuwen *et al.*, 1959) :

$$c^{\text{HNC}}(r) = g(r) - 1 - \text{Log } g(r) - \frac{V(r)}{k_B T}. \quad (3.19)$$

Bien que ces deux relations de fermeture constituent les équations intégrales les plus simples. Elles permettent de décrire la structure des fluides denses de manière plus satisfaisante que les équations intégrées-différentielles comme celles de Yvon (1935) et Born et Green (1947). L'équation PY donne de bons résultats pour les potentiels très durs et de courte portée comme dans le cas de HS (sphères dures). A l'opposé, l'équation HNC fournit de meilleurs résultats pour des potentiels qui présentent une partie attractive à longue portée (Boulaïbak 1996).

### 3.3.2 Les schémas perturbatifs

#### 3.3.2.1 Principe de la démarche

Par analogie à la méthode des perturbations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on suppose que le potentiel d'interaction de paire du fluide à étudier se décompose comme suit :

$$V(r) = V_0(r) + V_1(r). \quad (3.20)$$

où  $V_0(r)$  est le potentiel de référence et  $V_1(r)$  la perturbation.

La structure du fluide des particules interagissant à travers du potentiel  $V(r)$  est décrite par la fonction de corrélation totale :

$$h(r) = h_0(r) + h_1(r). \quad (3.21)$$

et par la fonction de corrélation directe :

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r). \quad (3.22)$$

La relation d'Ornstein-Zernike (3.16) est vérifiée à la fois pour ce fluide perturbé et pour le fluide correspondant au système de référence. En exprimant sous forme de transformée de Fourier les deux équations (3.21 et 3.22) et les équations d'Ornstein-Zernike correspondant aux deux fluides, le facteur de structure s'exprime :

$$S(q) = \frac{S_0(q)}{1 + \rho S_0(q) c_1(q)}. \quad (3.23)$$

où  $S_0(q)$  est le facteur de structure du fluide de référence.

### 3.3.2.2 Approximation de la phase aléatoire où RPA (Random Phase Approximation)

La RPA est une méthode en perturbation qui découle de la théorie de la réponse linéaire. Le principe est le suivant :

- On sollicite le système en lui appliquant une perturbation.
- Le système répond à cette perturbation en modifiant sa structure ionique.

Dans notre cas, la perturbation apportée au système est le potentiel attractif  $V_1(r)$ .

Dans l'approximation RPA, la fonction de corrélation directe due à la présence du potentiel perturbateur à la forme :

$$c_1(r) = -\beta V_1(r). \quad \forall r > 0 \quad (3.24)$$

L'introduction de la transformée de Fourier de cette relation dans l'équation (3.23) conduit à :

$$S^{\text{RPA}}(q) = \frac{S_0(q)}{1 + \beta \rho S_0(q) V_1(q)}. \quad (3.25)$$

La fonction de distribution de paire, quant à elle, est donnée par :

$$g^{\text{RPA}}(r) = g_0(r) - \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\beta S_0^2(q) V_1(q)}{1 - \beta \rho S_0(q) V_1(q)} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3q. \quad (3.26)$$

La relation (3.26) présente une anomalie physique car  $g(r) \neq 0$  pour  $r < \sigma$ . En effet, pour  $r < \sigma$  le premier terme de cette relation est bien nul mais RPA ne garantit pas que le second le soit. La raison en est la suivante : nous avons supposé que lorsque  $r < \sigma$  le potentiel  $V_1(r) = V_{\min}$  ( $V_{\min}$  désigne la valeur du premier minimum du potentiel) alors qu'en réalité il est indéterminé tout en restant fini dans cette portion de l'espace. On peut donc profiter de cette indétermination pour corriger ce défaut et revenir à une situation physique acceptable. C'est le principe de l'Optimisation de l'Approximation de la Phase Aléatoire : ORPA.

### 3.3.2.3 L'ORPA (Optimized Random Phase Approximation)

Dans la méthode de perturbation, le potentiel  $V(r)$  total est décomposé de la manière suivante :

$$V_0(r) = \begin{cases} V(r) - V_{\min} & r \leq r_{\min} \\ 0 & r \geq r_{\min} \end{cases} \quad (3.27a)$$

$$V_1(r) = \begin{cases} V_{\min} & r \leq r_{\min} \\ V(r) & r \geq r_{\min} \end{cases} \quad (3.27b)$$

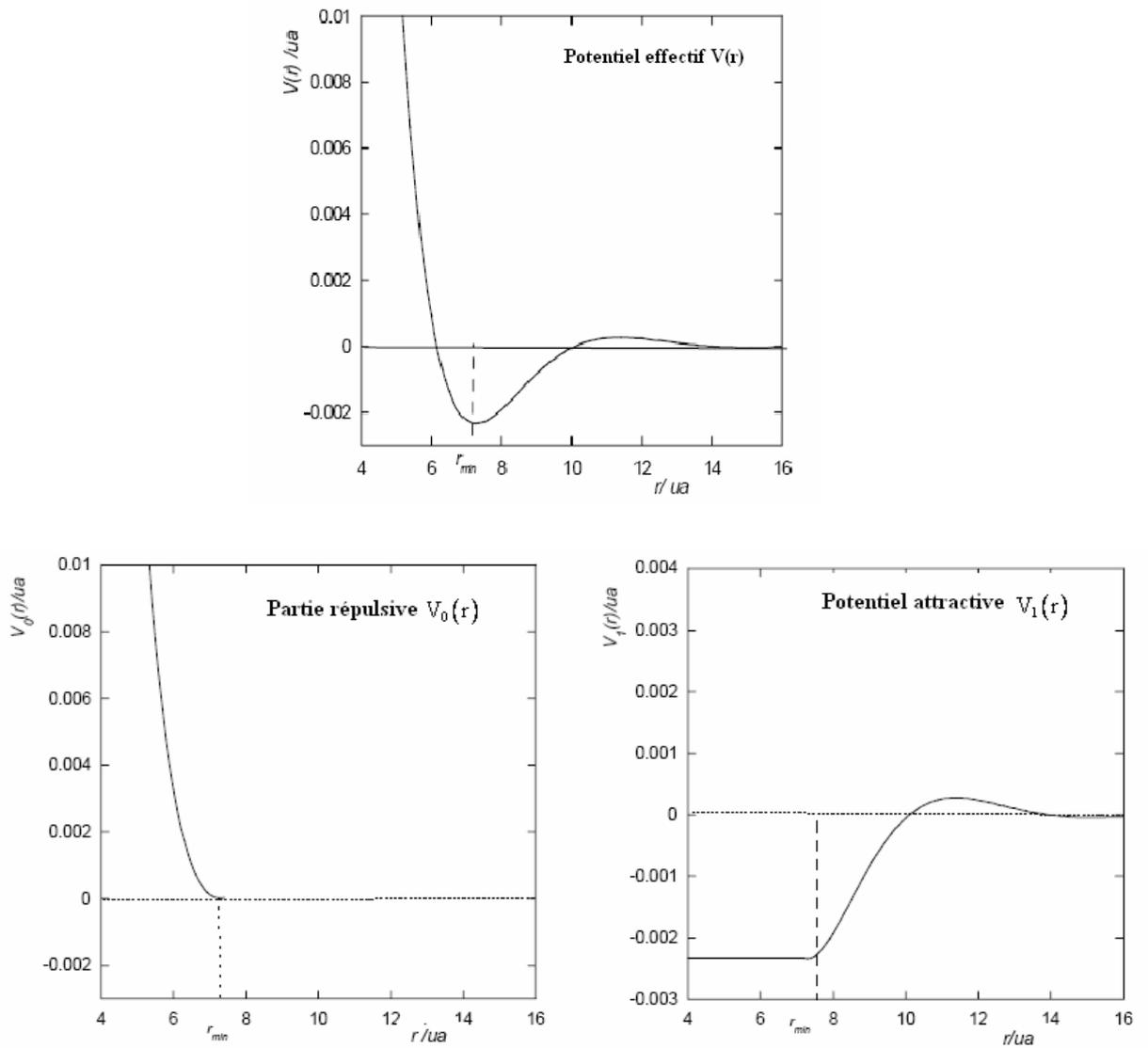


Figure 3.2 : Découpe du potentiel effectif (WCA 1971).

$V_0(r)$  est la partie répulsive du potentiel,  $V_1(r)$  sa partie résiduelle et  $r_{\min}$  la position du premier minimum du potentiel. Cette décomposition du potentiel est connue comme étant la séparation de WCA (Weeks, Chandler et Andersen, 1971). Cette découpe s'est imposée car elle conduit à une convergence plus rapide des solutions.

Lorsque le potentiel répulsif  $V_0(r)$  est suffisamment dur, il peut être remplacé par un potentiel de sphère dure  $V_\sigma(r)$  et l'on définit le potentiel approché :

$$V_T(r) = V_\sigma(r) + V_1(r). \quad (3.28)$$

où  $\sigma$  est le diamètre calculé selon la définition de Barker et Henderson (1976) :

$$\sigma = \int_0^{r_{\min}} (1 - \exp(-\beta V(r))) dr. \quad (3.29)$$

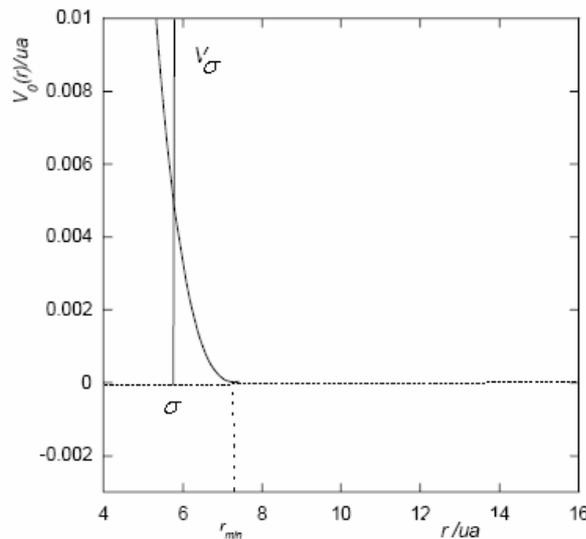


Figure 3.3 : Potentiel des sphères dures selon le critère de Barker et Henderson (1976).

La composante  $V_1(r)$  dans le cœur est indéterminée mais doit rester finie. La fonction de corrélation  $c_T(r)$ , la fonction de distribution de paire  $g_T(r)$  et l'énergie libre d'excès  $a_T$  d'un système de particules interagissant selon le potentiel  $V_T(r)$ , peuvent être déterminées dans l'approximation RPA et permet d'écrire :

$$c_T^{\text{RPA}}(r) = -\beta V_1(r). \quad \text{si } r \geq \sigma \quad (3.30)$$

Comme il a été décrit dans le paragraphe précédent, la méthode RPA n'assure pas que  $g_T(r)=0$  (relation 3.26) dans le cœur, pour cela, il est possible d'optimiser ce développement en utilisant l'indétermination de  $V_1(r)$  à l'intérieur du cœur. En termes de dérivation fonctionnelle, cela revient à imposer à  $V_1(r)$  une variation telle que :

$$\frac{\delta a_T}{\delta V_1(r)} = 0. \quad \text{si } r < \sigma \quad (3.31)$$

La fonction  $V_1^*(r)$  qui répond à cette condition s'exprime à partir d'un développement en polynômes de Legendre dont les coefficients  $k_i$  sont optimisés :

$$-\beta V_1^*(r) = -\beta V(r_{\min}) + k_1 + k_2 \left( \frac{r}{\sigma} - 1 \right) + \left( \frac{r}{\sigma} - 1 \right)^2 \sum_{n=0}^1 k_{n+3} P_n \left( \frac{2r}{\sigma} - 1 \right). \quad (3.32)$$

Cette façon de procéder constitue l'ORPA. Pour plus amples détails concernant la réalisation pratique de cette optimisation variationnelle, nous renvoyons à Regnaut (1981), Kahl et Hafner (1984).

Le potentiel ainsi obtenu est substitué à  $V_1(r)$  afin d'exprimer les différentes fonctions :

$$S_T^{\text{ORPA}}(q) = \frac{S_\sigma(q)}{1 - \beta \rho S_\sigma(q) V_1^*(q)}. \quad (3.33)$$

$$g_T^{\text{ORPA}}(r) = g_\sigma(r) - \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\beta S_\sigma^2(q) V_1^*(q)}{1 - \beta \rho S_\sigma(q) V_1^*(q)} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3q. \quad (3.34)$$

A ce stade, nous avons décrit le fluide de particules interagissant par  $V_T(r)$ . Ce potentiel dépend du choix du diamètre de sphère dure  $\sigma$ . Pour fixer ce paramètre, nous utiliserons la méthode WCA encore appelée High Temperature Approximation (Weeks *et al.* 1971).

### 3.3.2.4 Modèle des Sphères Molles : méthode WCA

Cette méthode consiste à déterminer le paramètre de sphère dure  $\sigma$  qui décrit correctement un fluide de sphères molles caractérisé par un potentiel  $V_0(r)$  dans le cœur. Pour ce faire, Weeks, Chandler et Andersen (1971), considérant la fonction :

$$y(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) \exp[\beta V(\mathbf{r})], \quad (3.35)$$

proposèrent la démarche suivante. En effet, plus le potentiel  $V(\mathbf{r})$  est répulsif, moins cette fonction sera sensible aux variations de  $V(\mathbf{r})$ . De sorte qu'il est possible d'égaliser les fonctions  $y(\mathbf{r})$  relatives au modèle des sphères dures et au modèle des sphères molles :

$$\begin{aligned} g_0(\mathbf{r}) &= y_0(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{V_0(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \\ &\approx y_\sigma(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{V_0(\mathbf{r})}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Pour fixer le paramètre  $\sigma$ , ils proposent d'identifier les compressibilités isothermes des deux fluides au travers de la relation (3.10). On aboutit à l'égalité suivante :

$$1 + \rho \int (g_\sigma(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} = 1 + \rho \int (g_0(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r}. \quad (3.37)$$

L'égalité (3.37) peut donc se mettre sous la forme :

$$\int y_\sigma(\mathbf{r}) [f_0(\mathbf{r}) - f_\sigma(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int B_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (3.38)$$

où  $B_\sigma(\mathbf{r}) = y_\sigma(\mathbf{r}) [f_0(\mathbf{r}) - f_\sigma(\mathbf{r})]$  désigne la fonction «blip» (Weeks *et al.*, 1972).

et  $f(\mathbf{r}) = \exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{k_B T}\right)$  est la fonction de Mayer associée à  $V(\mathbf{r})$  (Weeks *et al.*, 1972).

L'équation (3.36), complétée par le critère (éq. 3.38) pour le choix de  $\sigma$ , nous permet de calculer  $g_0(\mathbf{r})$  et  $S_0(q)$  de sorte que :

$$S_0^{\text{WCA}}(q) = S_\sigma(q) + \rho B_\sigma(q). \quad (3.39)$$

où  $B_\sigma(q)$  est la transformée de Fourier de la fonction «blip».

Plusieurs auteurs ont utilisé l'approximation WCA qui correspond à l'équation (3.39) ; leur modèle du facteur de structure des liquides métalliques présente un extremum non physique aux petites valeurs de  $q$ , à la position  $q \approx \frac{\pi}{\sigma}$  (Wehling *et al.* 1972, Kumaravadivel et Evans 1976). Cet extremum n'est pas obtenu lorsque  $S(q)$  est

déterminé par dynamique moléculaire. Il résulte d'un défaut de convergence de l'équation (3.39). Jacobs et Andersen (1975), proposèrent une relation qui permet de corriger le défaut de la relation de WCA de la manière suivante :

$$S_0^{JA}(q) = \frac{S_\sigma(q)}{1 - \rho B_\sigma(q) S_\sigma(q)}. \quad (3.40)$$

Cette relation fait apparaître sur  $g(r)$  un comportement non physique aux petites valeurs de  $r$  comme l'ont signalé Kahl et Hafner (1984). Cette dernière est donc plus appropriée que (éq. 3.39) et c'est pourquoi nous la considérons dans nos calculs.

### 3.4 Résultats de calculs pour les métaux alcalins: Description de $S(0)$ par la méthode ORPA

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les potentiels effectifs dérivés des pseudopotentiels de Fiolhais *et al.*, Bachelet *et al.* et OMP-II avec la fonction d'échange et corrélation VS pour quelques métaux alcalins : lithium, sodium et potassium. Dans cette section, nous les avons utilisés aux calculs des facteurs de structure de ces métaux par la méthode perturbative (ORPA-WCA et ORPA-JA). Afin de tester la validité de cette méthode, nous avons confronté nos résultats obtenus à ceux de l'expérience.

La première méthode ORPA-WCA, conduit évidemment à l'apparition d'une «bosse» dans la région des petites valeurs de  $q$ . L'approximation ORPA-JA quant à elle, élimine la « bosse » qui résulte de l'approximation WCA mais atténue la hauteur du premier pic (voir figures 3.4 à 3.10).

#### ● Structure ionique du lithium calculée par l'ORPA

Les figures 3.4 et 3.5 montrent les facteurs de structures relatifs aux modèles de potentiels de Fiolhais *et al.* et OMP-II. Les mesures de  $S(q)$ , par diffusion de neutrons (Olbrich *et al.* 1983) ou par diffraction de rayon X (Waseda 1980) conduisent à des valeurs 10% inférieures à ceux d'Olbrich *et al.* dans la région du premier pic. Il est donc à noter que le modèle de Fiolhais avec l'approximation ORPA-JA apparaît le plus apte pour décrire le facteur de structure du lithium liquide à faible  $q$  mais aussi au-delà et qui produit un meilleur accord avec l'expérience. Concernant le modèle de potentiel OMP-II, la comparaison de ces deux méthodes avec l'expérience (voir figure 3.5) laisse

apparaître une augmentation de l'amplitude du premier pic avec l'approximation ORPA-WCA et un bon accord avec l'expérience aux grandes longueurs d'onde.

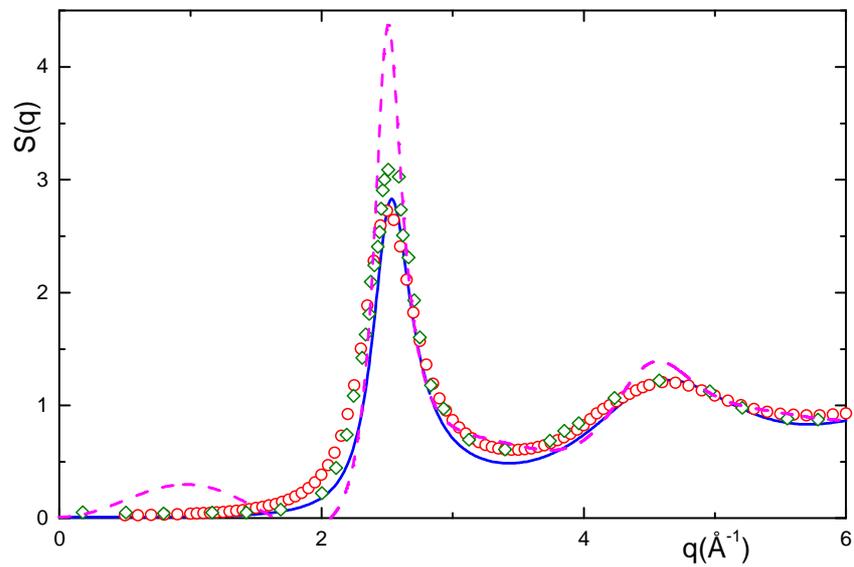


Figure 3.4 : Facteurs de structure du lithium liquide à 463K correspondant au pseudopotentiel de Fiolhais *et al.*; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Olbrich *et al.* 1983): losanges.

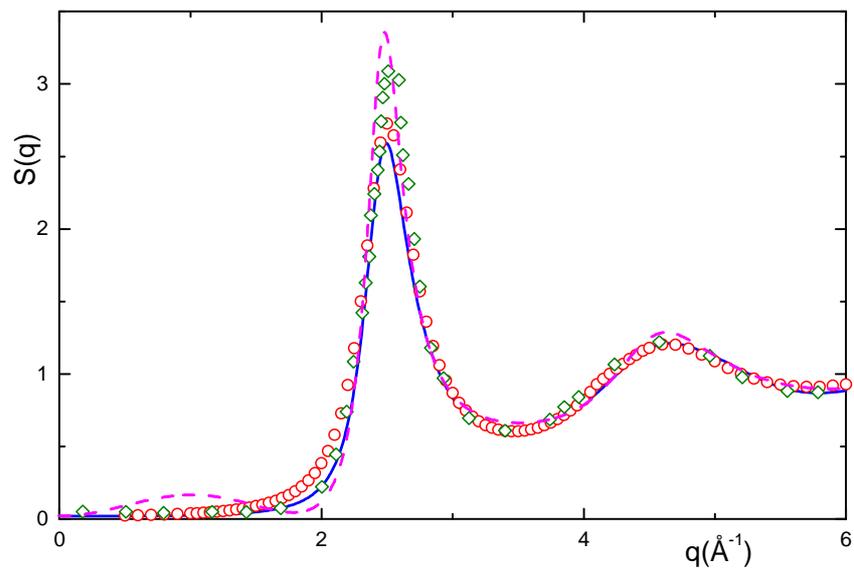


Figure 3.5 : Facteurs de structure du lithium liquide à 463K correspondant au pseudopotentiel de OMP-II; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Olbrich *et al.* 1983): losanges.

### ● Structure ionique du sodium calculée par l'ORPA

Les figures 3.6 et 3.8 montrent que les facteurs de structure avec ORPA-JA correspondant aux modèles de Fiolhais *et al.* et Bachelet *et al.* sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En ce qui concerne le modèle OMP-II, la figure 3.7 montre que le facteur de structure obtenu avec l'approximation ORPA-JA est très fortement atténué à celui obtenu par ORPA-WCA par rapport à l'expérience de diffraction de rayon X (Greenfield *et al.* 1971, Waseda 1980 et Huijben *et al.* 1979) et que le déphasage des oscillations s'accroît avec  $q$ .

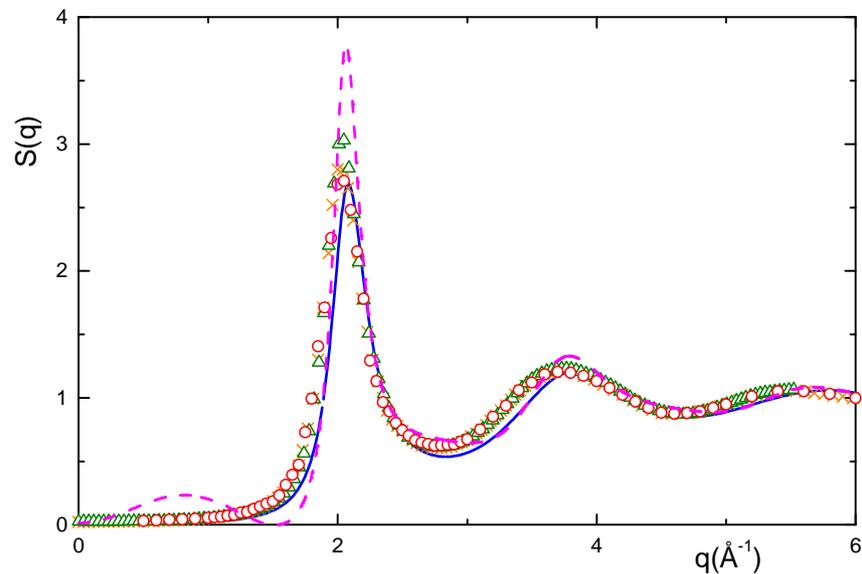


Figure 3.6 : Facteurs de structure du sodium liquide à 378K correspondant au pseudopotentiel de Fiolhais *et al.*; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix; expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles.

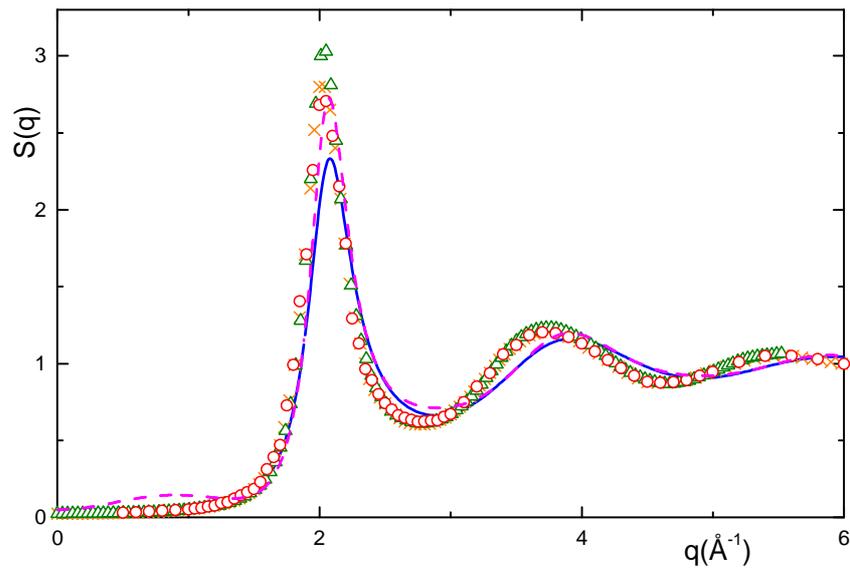


Figure 3.7 : Facteurs de structure du sodium liquide à 378K correspondant au pseudopotentiel de OMP-II; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix; expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles.

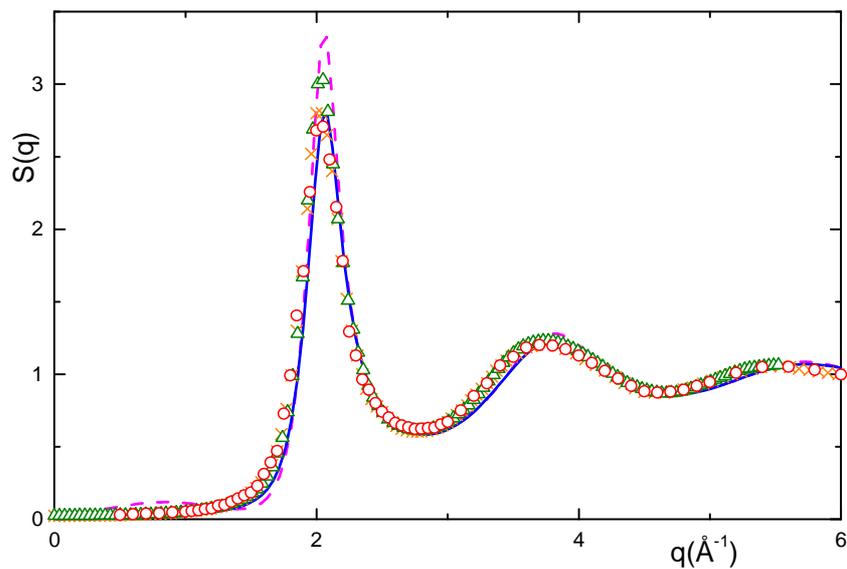


Figure 3.8 : Facteurs de structure du sodium liquide à 378K correspondant au pseudopotentiel de Bachelet *et al.*; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix; expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles.

- **Structure ionique du potassium calculée par l'ORPA**

L'examen des facteurs de structures théoriques avec l'approximation ORPA-JA et ORPA-WCA des figures 3.9 à 3.10 montre que ces derniers sont sensibles aux

pseudopotentiels considérés. Le modèle de Fiolhais avec ORPA-JA reproduit mieux le facteur de structure que celui d'OMP-II.

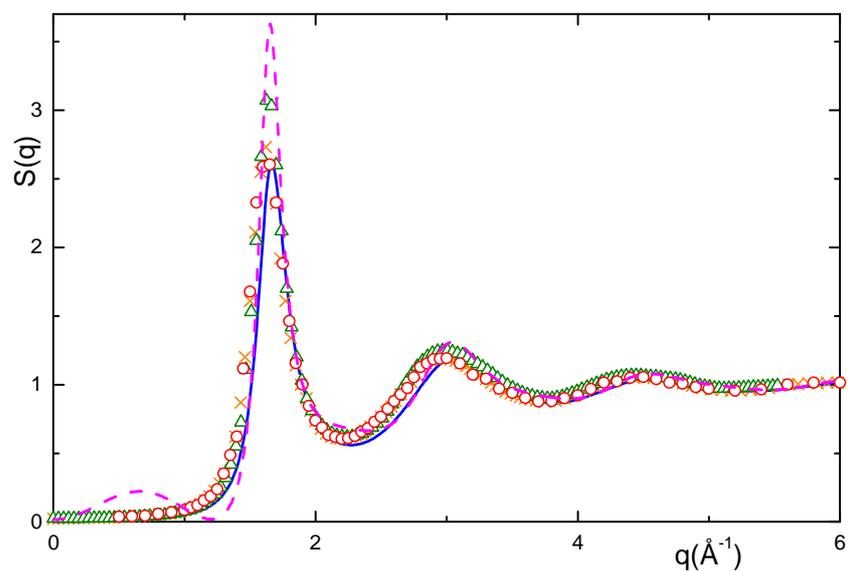


Figure 3.9 : Facteurs de structure du potassium liquide à 338K correspondant au pseudopotentiel de Fiolhais *et al.*; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix; expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles.

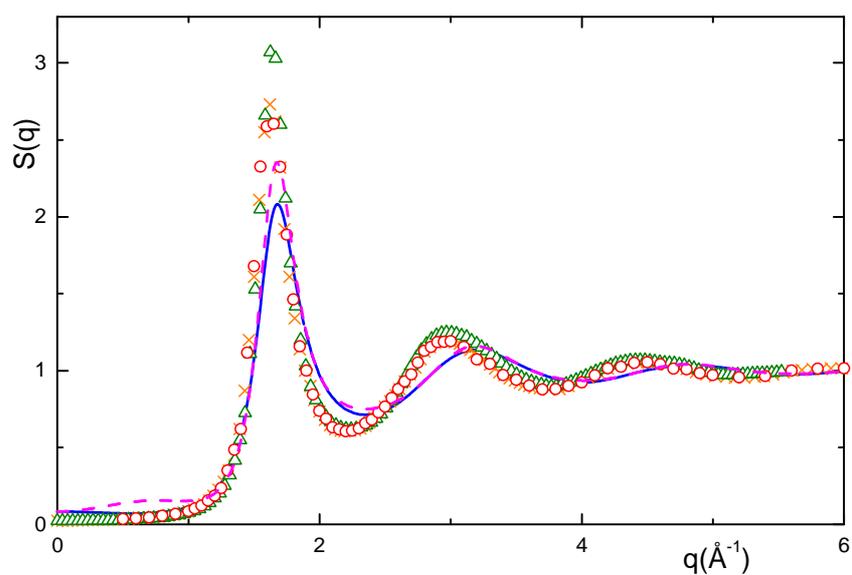


Figure 3.10 : Facteurs de structure du potassium liquide à 338K correspondant au pseudopotentiel de OMP-II.; ORPA-JA: ligne continue; ORPA-WCA: Tirets; expérience (Waseda 1980): cercles; expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix; expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles.

## Description de $S(0)$ par la méthode ORPA

Pour analyser la région des petites valeurs du vecteur de diffusion, nous avons considéré les mesures très précises des facteurs de structure du sodium, du potassium et du lithium, faites respectivement par Greenfield *et al.* (diffraction de rayon X, 1971), Huijben (diffusion de neutrons, 1978) et Ruppertsberg *et al.* (diffraction de rayon X, 1976). En utilisant la méthode perturbative, nous avons présenté sur la figure 3.11 le comportement aux petites valeurs de  $q$  du facteur de structure du sodium correspondant au potentiel de Bachelet, et sur le tableau 3.1, nous avons reporté les valeurs théoriques  $S(0)$  issues de l'approximation  $S_{WCA}^{ORPA}(0)$ ,  $S_{JA}^{ORPA}(0)$ , et les valeurs expérimentales  $S^{EXP}(0)$  déduites de la compressibilité isotherme du liquide (éq. 3.10).

Nous constatons que les résultats obtenus avec l'approximation ORPA-WCA et ORPA-JA sont en meilleur accord avec l'expérience pour le lithium, sodium et le potassium respectivement avec les modèles OMP-II, BHS et Fiolhais *et al.* Il est surtout frappant de constater la surprenante concordance entre les valeurs de  $S(0)$  obtenues tant par ORPA-WCA que par ORPA-JA. Cette situation se confirme indiscutablement ici pour les métaux étudiés. La cause pourrait résider dans le fait que les deux méthodes traitent la partie à longue distance du potentiel d'interaction selon la RPA. Or, par transformée de Fourier, le comportement aux grandes valeurs de  $r$  se répercute sur les petites valeurs de  $q$ .

Métal	T/K	Modèles	$S_{WCA}^{ORPA}(0)$	$S_{JA}^{ORPA}(0)$	$S^{EXP}(0)$	Références
Li	463	Fiolhais	0.0102	0.0104	0.031 0.026	Faber (1972) Ruppertsberg et Speicher (1976)
		OMP-II	0.0212	0.0213		
Na	378	Fiolhais	0.0144	0.0143	0.0242 0.023 0.0254	Huijben (1978) Mac Alister <i>et al.</i> (1974) Webber et Stephens (1968)
		OMP-II	0.0487	0.0492		
		BHS	0.0334	0.0304		
K	338	Fiolhais	0.0162	0.0161	0.024 0.023	Mac Alister <i>et al.</i> Faber
		OMP-II	0.0840	0.0838		

Tableau 3.1 : Valeurs théoriques de  $S(0)$  par la méthode ORPA.

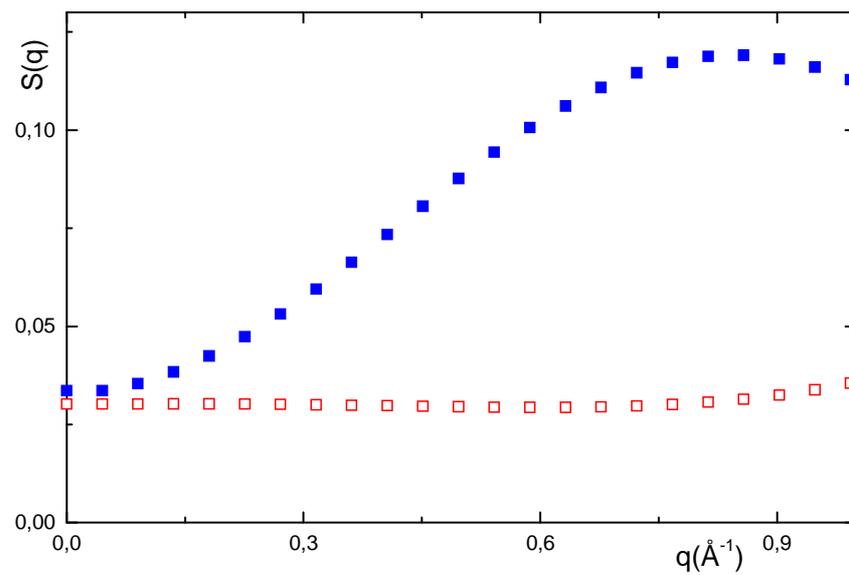


Figure 3.11 : Comportement en  $q=0$  des facteurs de structure du sodium obtenus par l'ORPA avec le modèle de Bachelet *et al.* (VS) . ORPA-JA: carrés vides, ORPA-WCA: carrés pleins.

### Bibliographie du chapitre 3

- Barker J. A. et Henderson D., *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976)
- Born M. et Green H. S., *Proc. R. Soc. London.*, **A, 191**, 168 (1947)
- Boulahbak M., Thèse de Doctorat de spécialité, université de Metz (1996)
- Bretonnet J. L., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (1982)
- Egelstaff P. A., *An Introduction to the liquid state*, (ed. Oxford University Press) (1992)
- Faber T. E., "introduction to the theory of liquid metals", Ed. Woolfson M. H. et Ziman J. M., Cambridge Univ. Press. (1972)
- Fries P. H. et Salamito B., *J. Phys.*, **49**, 1397 (1988)
- Greenfield A. J., Wellendorf J. et Wiser N., *Phys. Rev.*, **A, 4**, 1607 (1971)
- Hafner J., "From Hamiltonians to Phase Diagrams", Ed. Springer-Verlag, Berlin (1986).
- Hansen J. P. et Mac Donald I.R., "Theory of simple liquids", Academic press, London (1986)
- Huijben M. J et Van der Lugt W., *Acta Crystallogr.*, **A, 35**, 431 (1979)
- Huijben M. J., These Rijksuniversiteit te Groningen (1978)
- Jacobs R. E et Andersen H. C., *Chem. Phys.*, **10**, 73 (1975)
- Kahl G. et Hafner J., *Phys. Rev.* **A, 29**, 3310 (1984)
- Kumaravadivel R. et Evans R., *J. Phys. C Sol. St. Phys.*, **9**, 3877 (1976)
- Mac Alister S. P., Crozier E. D. et Cochran J. F., *Can. J. Phys.* **52**, 1847 (1974)
- Olbrich H., Ruppertsberg H. et Steeb S., *Z. Naturf.*, **A, 38**, 1328 (1983)
- Ornstein L. S. et Zernike F., *Proc. Akad. Sci. Amsterdam.*, **17**, 793 (1914)
- Percus J. K. et Yevick G. J., *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958)
- Regnaut C., Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI (1981)
- Ruppertsberg H. et Speicher W., *Z. Naturf.*, **31a**, 47 (1976)
- Thiele E., *J. Chem. Phys.*, **39**, 474 (1963)
- Van Leeuwen J. M. J., Groenveld J. et De Boer J., *Physica.*, **25**, 592 (1959)
- Verlet L et Weis J.J ; *Phys. Rev.* **A5**, 939 (1972).
- Waseda Y., "The Structure of non Crystalline Materials", Mc Graw-Hill. New York (1980)
- Wax J. F., Thèse de Doctorat de spécialité, Université de Metz (1994)
- Weber G. M. B. et Stephens R. W. B., "Physical acoustics" 4B Ed. Mason W. P. Acad. Press New York (1968)
- Weeks J. D., Chandler D. et Andersen H. C., *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971)
- Wehling J. H., Shyu W. M. et Gaspari G. D., *Phys. Lett.*, **A, 39**, 59 (1972)
- Wertheim M. S., *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 321 (1963)
- Yvon J., *Actualités Scientifiques et Industrielles Herman et Cie. Paris.*, **203** (1935)

## Chapitre 4

# La structure ionique et les propriétés de transport atomique dans les métaux liquides : point de vue microscopique et méthodes de simulation numérique

### 4.1 Introduction

En physique statistique, la matière condensée est décrite à un niveau microscopique. Les particules ont des positions et des vitesses déterminées qui évoluent dans le temps et sont autant de coordonnées généralisées du système. Le calcul des propriétés macroscopiques du système correspond au calcul d'intégrales sur le temps de certaines fonctions de ces coordonnées. D'après l'hypothèse ergodique permet de passer d'intégrales sur le temps à des intégrales sur l'ensemble des états potentiellement occupés par le système. Qu'il s'agisse des équations intégrales ou des méthodes de perturbations thermodynamiques, on constate que toutes introduisent une erreur qui est liée à l'approximation sur laquelle elles reposent. Les méthodes de simulation numérique (ou expérience par le calcul) qui remontent aux débuts des années 1950, possèdent un avantage par rapport aux théories analytiques car leurs limitations sont d'ordre technique et tiennent aux algorithmes employés et aux capacités de calcul. Les méthodes numériques apportent des informations complémentaires aux outils théoriques.

La théorie des liquides, pour laquelle peu de résultats exacts sont établis et dont la qualité des développements théoriques n'est pas toujours clairement établie, ont largement fait appel à la simulation numérique. La première méthode de simulation (Monte Carlo) remonte au travail de Metropolis *et al.* en 1949. La seconde méthode par dynamique moléculaire (DM) a été effectuée sur le modèle de sphères durs par Alder et

Wainwright en 1959. La première simulation par dynamique moléculaire dans le cas du liquide simple (argon) a été réalisée par Rahman en 1964, mais c'est principalement à partir des travaux de Verlet et de Levesque (entre 1967 et 1973) que ces méthodes ont connu un véritable essor.

Ces deux méthodes de simulation numérique offrent la possibilité de simuler des fluides réels à condition de connaître la loi de force entre les particules. Sans ces méthodes, il ne serait possible de comparer une théorie approximative appliquée à un fluide dont l'interaction est hypothétique qu'aux résultats expérimentaux. Grâce à elles, il nous est maintenant possible de déterminer les incertitudes dues à la théorie utilisée pour calculer la structure à partir du potentiel et donc de valider les différentes méthodes analytiques. La simulation, ou une méthode théorique quasi-équivalente permettent donc ensuite de tester les modèles de potentiel représentant les interactions effectives entre les constituants du fluide.

Dans ce chapitre, nous décrivons plus en détail la dynamique moléculaire. Nous rappellerons brièvement le principe de la méthode Monte Carlo. Ensuite, nous étudierons un aspect du mouvement individuel des atomes dans un liquide qui donne accès au coefficient d'autodiffusion. Enfin, le chapitre s'achève par une comparaison des résultats obtenus par DM avec l'expérience.

## 4.2 Grandeurs structurales : point de vue microscopique

Les propriétés physiques de la matière désordonnées dépendent de la «structure atomique» c'est à dire de l'arrangement spatial des atomes comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Cet arrangement est décrit par la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  dans l'espace réel et par le facteur de structure  $S(q)$  dans l'espace réciproque. On passe de l'une à l'autre par une transformation de Fourier. Le facteur de structure est mesuré expérimentalement tandis que la simulation numérique nous permet d'obtenir la fonction de corrélation de paire.

### 4.2.1 Cas des métaux purs

#### 4.2.1.1 Fonction de corrélation de paire

Soient  $\{\vec{r}_i\}$  les positions des atomes à un instant donné. On définit les fonctions densité à un corps  $\rho^{(1)}(\vec{r})$  et à deux corps  $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  par les moyennes thermodynamiques (Waseda 1980) :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle. \quad (4.1)$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle. \quad (4.2)$$

où  $\delta$  est la distribution de Dirac et  $N$  est le nombre total d'atomes de l'échantillon de volume  $\Omega$ . Le symbole  $\langle \cdot \rangle$  désigne la moyenne thermodynamique.

Les deux fonctions ainsi définies vérifient les propriétés (Waseda, 1980) :

$$\int_{\Omega} \rho^{(1)}(\vec{r}) d^3\vec{r} = N. \quad (4.3)$$

$$\int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' = N(N-1). \quad (4.4)$$

$$\int_{\Omega} \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r}' = (N-1) \rho^{(1)}(\vec{r}). \quad (4.5)$$

Dans la pratique, on utilise la fonction de distribution à deux particules  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  encore appelée fonction de corrélation de paire. Elle est reliée à  $\rho^{(1)}(\vec{r})$  et  $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  par la relation :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^{(1)}(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (4.6)$$

Si la phase désordonnée est homogène et isotrope, la fonction densité à un corps ne dépend pas de  $\vec{r}$ ; elle est équivalente à sa densité moyenne  $\rho = \frac{N}{\Omega}$ . C'est-à-dire  $\rho^{(1)}(\vec{r}) \equiv \rho$ . Dans cette situation, nous avons également :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^2 g(\|\vec{r} - \vec{r}'\|). \quad (4.7)$$

La fonction de corrélation de paire a l'allure générale représentée sur la figure 4.1. Cette dernière traduit plusieurs caractéristiques :

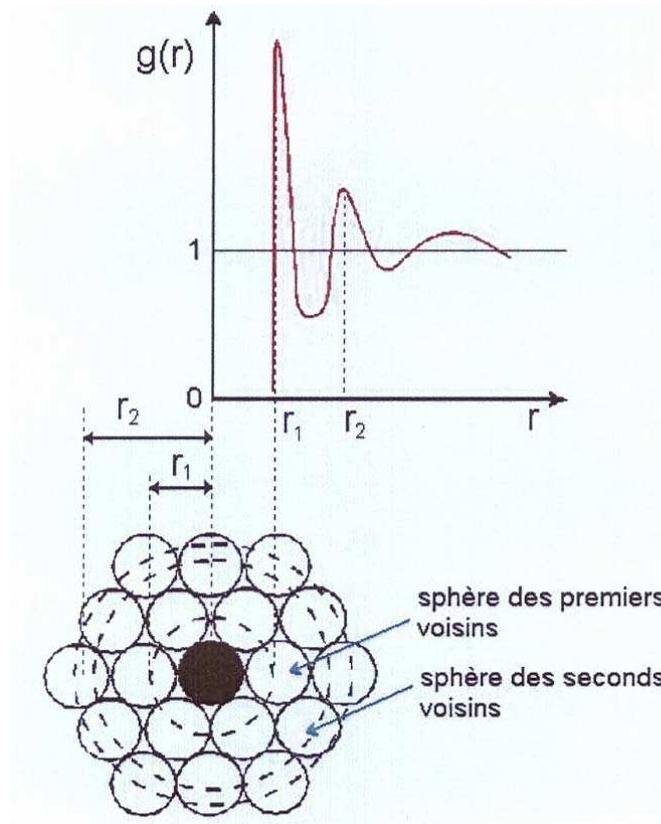


Figure 4.1 : Fonction de corrélation de paire (allure générale)

Elle est uniforme et tend vers l'unité aux distances suffisamment grandes car les positions des atomes ne sont plus corrélées. Elle est nulle pour  $r < r_c$  car les atomes ne peuvent pas s'approcher mutuellement, à des distances inférieures à leur diamètre de cœur  $r_c$ . A une distance correspondant à la position des proches voisins, la fonction de corrélation de paire présente un premier pic aigu. Aux distances intermédiaires, elle présente des oscillations évanescents pseudo-périodiques. Pour analyser la répartition atomique dans un liquide, il est également utile de considérer la fonction de distribution radiale :

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho g(r). \quad (4.8)$$

Cette fonction permet le calcul du nombre  $N_c$  d'atomes les plus proches voisins d'un autre atome pris comme référence : c'est la coordinance. Ce nombre est donné par l'intégrale :

$$N_c = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi \rho r^2 g(r) dr. \quad (4.9)$$

$r_1$  et  $r_2$  sont les distances radiales qui délimitent l'intervalle pris en compte pour calculer l'aire correspondant à la coordonnée (éq. 4.9). Le choix de  $r_1$  et  $r_2$  peut varier d'un auteur à l'autre. Un choix standard est  $r_1 = r_c$  et  $r_2 = r_{\min}$  distances qui correspondent respectivement à la valeur du cœur dur et à la position du premier minimum de la fonction au-delà du cœur dur.

#### 4.2.1.2 Facteur de structure et lien avec l'intensité de diffusion

Le facteur de structure statique ou fonction d'interférence est une grandeur accessible expérimentalement par diffusion de neutrons ou par diffraction de rayon X. Pour un fluide simple, le facteur de structure statique est défini comme :

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)) \right\rangle. \quad (4.10)$$

Une description de la structure statique par l'une ou l'autre des deux fonctions  $g(r)$  et  $S(q)$  sont équivalentes. Elles sont en effet liées par la relation :

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}. \quad (4.11)$$

La fonction  $S(q)$  est proportionnelle à l'intensité moyenne d'un rayonnement de diffusion  $I(q)$  diffusée par le liquide (Adda, 1987) :

$$I(q) = N f^2(q) S(q). \quad (4.12)$$

où  $N$  est le nombre total d'atomes et  $f(q)$  le facteur de diffusion atomique.

### 4.3 Méthode Monte Carlo: Principe de la méthode

La méthode Monte Carlo est une méthode stochastique basée sur le concept de probabilité. Pour déterminer les grandeurs macroscopiques du système, on estime les moyennes sur les configurations possibles. Cette méthode a été développée par Von Neumann (1945) ainsi que par Metropolis et Ulam (1949). L'algorithme de la méthode fut mis au point par Metropolis, Rosenbluth et Teller (1953).

Les simulations par la méthode Monte Carlo sont utilisées pour calculer l'état d'équilibre du système. Elles se déroulent dans l'ensemble canonique : la concentration de chaque espèce chimique ainsi que la température du système sont fixées. Lorsque le

système se trouve dans son état d'équilibre thermodynamique, son énergie libre est minimale. L'approche Monte Carlo permet de trouver la (ou les) configuration(s) atomiques qui correspondent à ce minimum. La première étape consiste à définir l'énergie du système à partir des positions et de la nature chimique des atomes présents. Il faut ensuite définir un algorithme d'échantillonnage des configurations, de telle sorte que chacune d'elles soit observée avec une probabilité proportionnelle à son poids qui est donné par le facteur de Gibbs. Dans ces conditions le calcul de toute grandeur physique consistera simplement à effectuer une moyenne arithmétique sur les configurations visitées. La technique traditionnelle retenue pour effectuer cet échantillonnage est fondée sur une chaîne de Markov. Le plus important est de retenir que les configurations sont choisies selon un critère d'acceptation, qui est définie par l'algorithme de Métropolis (Allen et Tildesley, 1994).

## **4.4 Dynamique Moléculaire**

### **4.4.1 Historique**

Historiquement, les premières simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées par Alder et Wainwright (1957) pour un potentiel de sphères dures. Dans les années soixante, Rahman (1964) a réalisé les premières simulations de DM sur un système de 864 particules avec le potentiel de Lennard-Jones. En 1967, Verlet a introduit la technique des «listes de Verlet» qui a considérablement optimisé le calcul des forces. Les années quatre-vingts et quatre-vingt-dix ont vu le développement d'algorithmes favorisé par l'essor de l'informatique.

La simulation de dynamique est devenue un moyen incontrôlable de la recherche scientifique aussi bien théorique qu'en expérimentale. En effet, cette méthode, qui s'est considérablement développée grâce aux progrès constants de l'informatique, constitue une véritable expérience par le calcul. La méthode de simulation utilisée dans ce travail est la dynamique moléculaire (DM). C'est une méthode purement déterministe dans laquelle on construit la trajectoire de phases du système étudié en intégrant les équations du mouvement pour calculer ses propriétés microscopiques (fonction de corrélation de paire, fonction d'autocorrélation des vitesses...) et macroscopiques (énergie, chaleur massique...).

Le principe de la dynamique moléculaire est de simuler le comportement d'un échantillon de matière contenant  $N$  particules qui interagissent par le potentiel de paire donné et obéissent aux équations classiques du mouvement. Ces particules, confinées

dans une boîte de simulation de volume  $V$ , sont supposées être ponctuelles. Chaque particule interagit avec les  $(N-1)$  autres. Le nombre de particules  $N$  dépasse rarement quelques milliers pour que le temps de calcul ne soit pas prohibitif. Or, si l'on veut que les résultats se rapportent à un système réel pour lequel  $N \approx 10^{23}$  et non à un système fictif contenant peu de particules, des méthodes spécifiques doivent être employées.

#### 4.4.2 Equations du mouvement

La dynamique moléculaire permet de déterminer à chaque instant les positions et les vitesses des  $N$  particules du système en utilisant les  $N$  équations classiques de Newton associées. Les interactions entre les particules sont décrites par un potentiel effectif de paire  $V(r)$ . Ce potentiel dépend uniquement des distances mutuelles des particules de sorte que la force exercée par la particule "i" sur la particule "j" distance de  $r_{ij}$  s'écrit :

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}} \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \vec{r}_{ij}. \quad (4.13)$$

La force résultante des  $N-1$  particules sur la particule  $i$  est donc :

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij}. \quad (4.14)$$

La vitesse de la particule est obtenue en dérivant :

$$\vec{V}_i(t) = \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}. \quad (4.15)$$

De même, l'accélération de la particule "i" est évaluée de deux façons :

Soit en dérivant sa vitesse instantanée :

$$\vec{\gamma}_i(t) = \frac{d\vec{V}_i(t)}{dt}. \quad (4.16)$$

Soit à partir de la force totale  $\vec{F}_i(t)$  qui s'exerce sur la particule "i" (loi de Newton) :

$$\vec{\gamma}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m}. \quad (4.17)$$

Les équations du mouvement précédentes doivent être complétées en posant les conditions initiales. A cela s'ajoutent une ou plusieurs relations qui correspondent à des

contraintes thermodynamiques qui précisent l'espace de phases (température, volume etc.).

### 4.4.3 Conditions aux limites périodiques

Ne pouvant modéliser un système infini, la simulation utilise pour éviter les effets de bord les conditions aux limites périodiques de Born-Von Kármán (1912). La boîte de simulation est reproduite dans toutes les directions. Ainsi, on a 26 boîtes identiques qui enserrant la boîte de simulation. Au cours des calculs, la particule et ses images se déplacent exactement de la même manière. Ainsi, si la particule sort d'une face de la boîte centrale, son image rentre simultanément par la face opposée. Cette procédure est illustrée en deux dimensions.

Par ailleurs, l'utilisation de ces conditions aux limites a des conséquences pour le calcul de l'énergie potentielle. En effet, si l'interaction entre les particules se fait sentir à longue distance, on peut être amené à calculer l'énergie potentielle entre une particule et ses propres images dans les boîtes voisines. Ce qui représente un grand effort de calcul. Pour réduire le nombre d'interactions calculées, l'énergie potentielle est uniquement calculée entre la molécule test et celles situées à une distance inférieure à  $R_{\text{cut}}$  (appelé rayon de coupure). Cette distance est telle que  $R_{\text{cut}} \leq L/2$  où  $L$  est la dimension de la boîte. Cette condition garantit qu'il n'y ait pas plus d'une image de chaque molécule prise en compte.

### 4.4.4 Algorithme de Verlet

Pour intégrer numériquement les équations différentielles du mouvement, il est impératif de les discrétiser (Allen et Tildesley, 1990). Il existe deux méthodes importantes et bien connues pour intégrer ces équations : la méthode de Gear (1971) et la méthode de Verlet (1967). Ces méthodes permettent de déterminer la position et la vitesse de chaque particule à l'instant  $t + \Delta t$  à partir de la position et de ses dérivées temporelles successives à l'instant  $t$ . Dans ce travail, nous avons utilisé l'algorithme de Verlet sous forme de vitesses parce qu'il est facile à programmer. Peu exigeant en taille mémoire, il est stable numériquement pour des pas de temps  $\Delta t$  relativement grands. De plus, il reproduit fidèlement la trajectoire du système simulé tout en respectant les principes de conservation (E, T).

La méthode de résolution des équations du mouvement proposée par Verlet (1967) et améliorée par Swope *et al.* (1982) est appelée algorithme de Verlet sous forme

de vitesses. Sa mise en œuvre repose sur le développement de Taylor des positions  $\vec{r}_i$  aux instants  $t+\Delta t$  et  $t+2\Delta t$  :

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d}{dt}\vec{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t)\Delta t^2, \quad (4.18)$$

$$\vec{r}_i(t+2\Delta t) = \vec{r}_i(t+\Delta t) + \frac{d}{dt}\vec{r}_i(t+\Delta t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t+\Delta t)\Delta t^2, \quad (4.19)$$

Les dérivées première et seconde de la position sont la vitesse et l'accélération de la particule  $i$  à l'instant  $t$  sont données par :

$$\frac{d}{dt}\vec{r}_i(t) = \vec{v}_i(t), \quad (4.20)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t) = \frac{1}{m}\vec{F}_i(t). \quad (4.21)$$

En sommant les deux équations (4.18) et (4.19), on obtient :

$$\frac{\vec{r}_i(t+2\Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t} - \frac{d}{dt}\vec{r}_i(t+\Delta t) = \frac{d}{dt}\vec{r}_i(t) + \left[ \frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t) + \frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t+\Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2}. \quad (4.22)$$

Or, si l'on évalue les vitesses à l'instant  $t+\Delta t$  à l'aide de l'expression suivante

$$\frac{d}{dt}\vec{r}_i(t+\Delta t) = \frac{1}{2\Delta t} [\vec{r}_i(t+2\Delta t) - \vec{r}_i(t)], \quad (4.23)$$

La relation (4.22) se réduit finalement à :

$$\frac{d}{dt}\vec{r}_i(t+\Delta t) = \frac{d}{dt}\vec{r}_i(t) + \left[ \frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t) + \frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_i(t+\Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2}, \quad (4.24)$$

Dans ce cas, l'algorithme de Verlet utilisé pour calculer les vitesses peut se décomposer comme suit :

- En utilisant la relation (4.21), on calcule les vitesses à l'instant  $t+\Delta t$  des deux premiers termes du nombre de droite de la relation (4.24) :

$$\vec{v}_i^p(t+\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m} \frac{\Delta t}{2}. \quad (4.25)$$

- On calcule ensuite les positions à l'instant  $t+\Delta t$  :

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{V}_i(t) + \vec{F}_i(t). \quad (4.26)$$

- On calcule la force  $\vec{F}_i(t + \Delta t)$  qui agit sur la particule  $i$  à l'instant  $t + \Delta t$  avec les positions obtenues de l'étape précédente, et d'évaluer l'accélération à cette instant.
- Enfin, les vitesses obtenues à l'instant  $t + \Delta t$  sont données comme suit :

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i^p(t + \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m} \frac{\Delta t}{2}. \quad (4.27)$$

Les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'étape  $n$  étant connues, ces quantités peuvent être calculées à l'étape  $n + 1$ , en usant des équations (4.26-4.27) et de l'équation de Newton (4.17). A chaque itération la température de simulation est évaluée à partir de la loi d'équipartition (Swope *et al.* 1982) :

$$T_s = \frac{1}{3(N-1)k_B} \sum_{\alpha=1}^N m v_{\alpha}^2. \quad (4.28)$$

où  $N$  est le nombre de particules de l'échantillon. La moyenne thermodynamique de  $T_s$  doit être à la température  $T$  du système. Les vitesses calculées à intervalles réguliers sont renormalisées par le facteur  $\frac{T_s}{T}$ .

## 4.5 Propriétés dynamiques des liquides

La théorie moderne des propriétés dynamiques et de transport dans le liquide est une discipline de la mécanique statistique des processus non en équilibre qui s'est particulièrement développé à partir des années cinquante grâce aux travaux de van Hove (1954), Green (1952, 1954) et Kubo (1966). Leurs travaux montrent que les coefficients qui décrivent les propriétés de transport atomique dans les liquides, ou des quantités comme le facteur de structure dynamique, peuvent s'écrire sous forme d'intégrales de fonctions dépendant du temps appelées fonctions de corrélation. Il est habituel de dire que les fonctions de corrélation jouent, pour les processus non en équilibre, le rôle que joue la fonction de partition pour les processus équilibrés. Naturellement, l'analogie n'est que partielle puisque la fonction de partition qui fournit toutes les propriétés thermodynamiques d'un système en équilibre thermique est unique, alors qu'il existe une fonction de corrélation dépendant du temps pour chaque propriété de transport considérée : Par exemple, le coefficient de diffusion  $D$ .

Les phénomènes dynamiques qui se déroulent dans un fluide dépendent dans une large mesure de l'état thermodynamique dans lequel se trouve le système. Dans un gaz très dilué, les atomes subissent des collisions binaires peu fréquentes au cours desquelles se produisent des transferts d'énergie et de quantité de mouvement parfaitement décrits par l'équation de Boltzmann. Par contre, dans un liquide, les atomes interagissent de manière continue les uns avec les autres par un potentiel attractif à longue distance et répulsif à courte distance, qui contribue à augmenter l'ordre local. Or, si les propriétés dynamiques des gaz sont gouvernées par le mouvement individuel des atomes, celles des liquides sont le résultat de leurs mouvements individuels et des effets collectifs.

### 4.5.1 La densité spectrale

Avant de définir la densité spectrale d'une fonction aléatoire, donnons quelques précisions sur les processus aléatoires stationnaires. Parmi les processus qui se déroulent d'une manière à peu près uniforme au cours du temps, il en existe une catégorie appelée processus ergodiques pour lesquels la moyenne d'ensemble  $\langle x \rangle$  est égale à la moyenne temporelle  $\bar{x}$  :

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) dt. \quad (4.29)$$

Une égalité analogue ayant également lieu pour les moyennes d'un produit, il est possible de calculer la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(t)$  de la fonction aléatoire  $x(t)$  sous la forme :

$$\langle x(t)x(0) \rangle = C_{xx}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(\tau)x(t+\tau) d\tau. \quad (4.30)$$

En effectuant l'analyse de Fourier de la fonction  $x(t)$ , on est amené à définir la densité spectrale  $S(\omega)$  de la fonction  $x(t)$  qui n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(t)$  définie par (Albaki 2002) :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{xx}(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (4.31)$$

La relation (4.31) qui constitue le théorème de Wiener-Khintchine est également très utile en pratique lorsqu'on dispose du spectre expérimental de fréquences,  $S(\omega)$ , car elle permet de déduire la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(t)$  par transformée de Fourier

inverse. A titre indicatif, nous avons également représenté sur la figure (4.2) les densités spectrales qui leurs sont associées, pour les trois états de la matière.

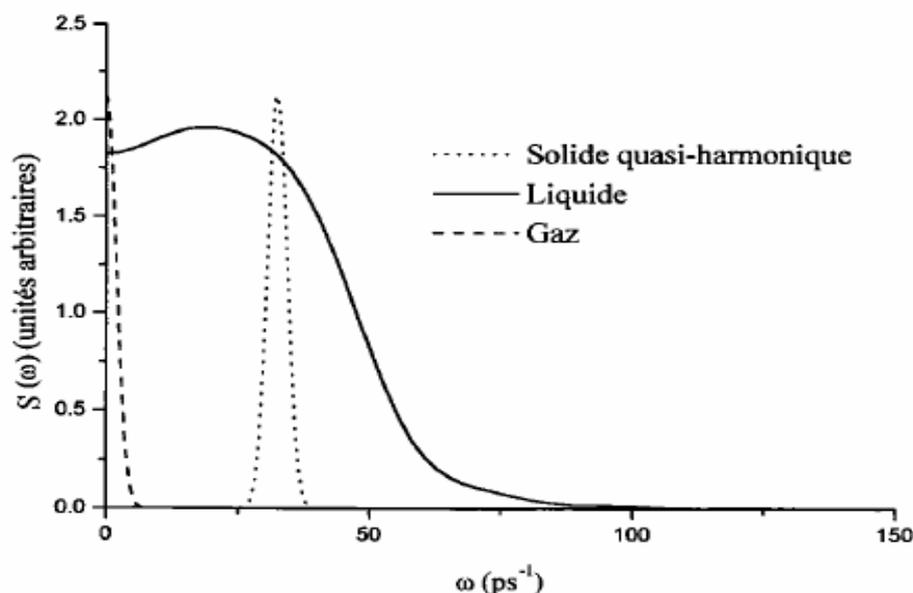


Figure 4.2 : Densité spectrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules. Les fréquences caractérisent leurs mouvements dans les trois états de la matière sont mises en évidence : gaz (diffusion à fréquence nulle), solide (oscillation à fréquence plus ou moins bien déterminée) et liquide (présence des deux comportements).

#### 4.5.2 Propriétés dynamiques «individuelles» : propriétés de transport atomique

Le mouvement individuel d'une particule test qui diffuse dans un liquide peut être observé expérimentalement dans le mouvement brownien : en l'absence d'action extérieure. La particule décrit un mouvement aléatoire qui résulte des collisions répétées avec les particules voisines. Celles-ci exercent des forces aléatoires qui entretiennent le mouvement irrégulier de la particule test en donnant simultanément naissance à des forces de friction qui s'opposent à son mouvement. Les collisions aléatoires des atomes voisins induisent deux effets différents; l'un correspond à une force motrice et l'autre à une force de frottement. De même, lorsque le système est soumis à une action extérieure comme par exemple un champ électrique appliqué à des particules chargées, le mouvement de la particule résulte des actions simultanées du champ appliqué et des particules voisines. Par conséquent, le processus collisionnel est dû à la superposition d'une contribution aléatoire due au mouvement brownien et d'une contribution systématique due au champ appliqué qui produit un mouvement résultant de la particule

dans le sens du champ. Or, la force motrice partiellement fluctuante doit être reliée à la force de frottement puisqu'elles ont une origine commune. C'est précisément la relation entre les diverses contributions de ces actions microscopiques qui constitue le fondement du théorème dit de «fluctuation-dissipation» (Callen *et al.* 1951, Kubo 1957).

#### 4.5.2.1 La fonction d'autocorrélation des vitesses

Quoiqu'elle ne puisse pas, en pratique, être mesurée expérimentalement, la fonction d'autocorrélation des vitesses nous renseigne sur le mouvement des particules à l'échelle atomique.

##### ■ Propriétés de la fonction d'autocorrélation des vitesses

Ecrivons la fonction de corrélation  $C_{AB}(t)$  de deux grandeurs aléatoires  $A(t)$  et  $B(t)$

$$C_{AB}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_0^T A(t_0)B(t_0+t)dt_0. \quad (4.32)$$

Cette intégrale représente une moyenne cumulée sur plusieurs origines de temps  $t_0$ , correspondant chacune à un système en équilibre. Si la grandeur  $A$  diffère de la grandeur  $B$ ,  $C_{AB}(t)$  est appelée simplement fonction de corrélation, alors que si les deux grandeurs  $A$  et  $B$  sont identiques,  $C_{AA}(t)$  est appelée fonction d'autocorrélation. Nous nous intéressons ici à la fonction d'autocorrélation des vitesses notée habituellement :

$$\Psi(t) = \langle \vec{v}_i(t_0)\vec{v}_i(t_0+t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \vec{v}_i(t_0)\vec{v}_i(t_0+t)dt_0, \quad (4.33)$$

où  $\vec{v}_i$  est la vitesse de la particule  $i$ . Cette fonction indique comment la valeur de  $\vec{v}_i(t_0+t)$  est corrélée à sa valeur à l'instant  $t_0$ . En d'autres termes, elle exprime le temps au bout duquel le mouvement d'une particule perd tout lien, toute mémoire, avec son mouvement à un instant antérieur donné. Comme nous le verrons, la façon la plus simple de calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses est de réaliser une expérience de simulation numérique. Bien que ces calculs donnent une idée précise de la variation de  $\Psi(t)$ , il est utile de développer un modèle élémentaire qui permette de connaître les valeurs exactes de  $\Psi(t)$  pour toutes valeurs de  $t$ . Par exemple, pour  $t=0$

la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(0) = \langle \bar{v}_i(t_0) \bar{v}_i(t_0) \rangle$  n'est rien d'autre que la valeur moyenne du carré de la vitesse soit, d'après le théorème d'équipartition,

$$\Psi(0) = \langle \bar{v}_i^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}, \quad (4.34)$$

où  $k_B (=1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})$  est la constante de Boltzmann et  $m$  la masse d'une particule. Au cours du temps, les particules subissent des collisions et  $\bar{v}_i(t_0 + t)$  est de moins en moins corrélée à sa valeur initiale  $\bar{v}_i(t_0)$ , de sorte qu'après un grand nombre de collisions, les vitesses sont totalement décorrélatées et que  $\Psi(t)$  tend vers zéro. Les rares informations que l'on ait de la fonction d'autocorrélation des vitesses sont sa valeur  $\frac{3k_B T}{m}$  à l'instant initial et sa décroissance vers zéro lorsque le temps augmente.

Aussi, une approximation raisonnable de la fonction d'autocorrélation des vitesses est d'admettre qu'elle subit une décroissance exponentielle au cours du temps avec une constante de temps  $\tau$ , soit

$$\Psi(t) = \langle \bar{v}_i(t_0) \bar{v}_i(t_0 + t) \rangle = \frac{3k_B T}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.35)$$

C'est ce genre d'argument qui est utilisé pour estimer la plupart des fonctions d'autocorrélation rencontrées dans l'étude des propriétés dynamiques des fluides denses. Mais la procédure est également utilisée dans l'étude de leurs propriétés statistiques, pour calculer le facteur de structure statique  $S(q)$  qui ne peut pas être obtenu analytiquement sans l'emploi d'approximations et de modèles simplifiés.

Pour un fluide dense classique dont les interactions sont caractérisées par un potentiel de paire, on peut effectuer le calcul direct de la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t) (= \Psi(t)/\Psi(0))$  sous la forme suivante (Balucani et Zoppi, 1994) :

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= \frac{m}{k_B T} \langle v_{i,x}(0) v_{i,x}(t) \rangle \\ &= 1 - \frac{m}{k_B T} \left[ \langle \dot{v}_{i,x}^2 \rangle \left( \frac{t^2}{2} \right) - \langle \ddot{v}_{i,x}^2 \rangle \left( \frac{t^4}{4!} \right) \right] - \dots, \end{aligned} \quad (4.36)$$

où  $\dot{v}$ ,  $\ddot{v}$ ... désignent les dérivées successives de  $\bar{v}$ .

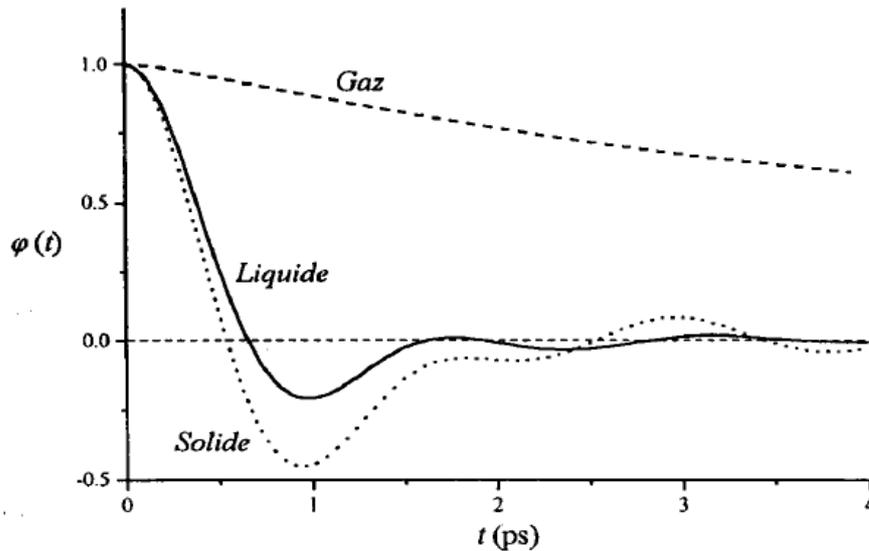


Figure 4.3 : Fonctions d'autocorrélation des vitesses représentatives des trois états de la matière: gaz (les particules diffusent), solide (les particules vibrent) et liquide (les particules ont les deux comportements).

Dans le développement en série de la relation (4.36), seuls les deux premiers termes ont été retenus car ce sont les seuls qui sont facilement calculables. Ils suffisent néanmoins à prédire avec une assez bonne précision la fonction d'autocorrélation des vitesses d'un liquide aux temps courts. L'expression analytique de  $\varphi(t)$  montre qu'il y a une tangente horizontale au point  $t=0$ , ce qui n'est pas prévu par le modèle exponentiel décrit au début de ce paragraphe. Par ailleurs, le comportement asymptotique pour  $t \rightarrow \infty$  n'est pas non plus celui du modèle élémentaire (éq. 4.35), car une étude plus précise montre que la variation asymptotique se fait en  $t^{-3/2}$  (Albaki 2002).

Dans la matière condensée, le temps de corrélation est important ( $> 10$  ps selon la densité) quand il y a peu de collisions comme dans le cas des gaz et il est plus petit ( $\approx 5$  ps selon la température) pour le solide. Ce temps peut être encore plus petit ( $< 2$  ps) pour le liquide (Albaki 2002). Le solide et le liquide ayant des densités voisines, la différence observée est due au fait que le mouvement des atomes dans le solide est de type oscillatoire, alors qu'il est tout à la fois vibratoire et diffusant dans le liquide. La figure 4.3 montre la fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour ces trois états de la matière.

#### 4.5.2.2 Le coefficient d'autodiffusion

La diffusion est l'une des manifestations les plus directes du mouvement d'agitation thermique des molécules, ions ou atomes. Elle intervient dans les gaz, les

liquides et même les solides. Elle est observée à l'échelle macroscopique chaque fois qu'il existe une hétérogénéité de concentration non compensée par une action extérieure telle qu'une force de gravitation, une force centrifuge ou un champ électrique s'il s'agit de particules chargées telles que des ions. Elle apparaît comme un transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration.

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides, mais se généralisent aux cas des gaz et des solides. Naturellement, la diffusion ne prend pas la même importance suivant les états de la matière :

- dans le gaz, le libre parcours moyen (distance moyenne parcourue par les molécules entre deux collisions) est très grand,
- dans le liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de la distance entre particules,
- dans le solide, l'agitation thermique est encore plus limitée dans son amplitude, puisqu'elle est en général restreinte aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre.

La diffusion est caractérisée par le coefficient d'autodiffusion  $D$ . Ce coefficient s'obtient directement à partir de la fonction d'autocorrélation des vitesses. Il est également accessible expérimentalement par diffusion de traceurs isotopiques, par résonance magnétique nucléaire ou par diffusion incohérente de neutrons (Wax 2004). La façon la plus simple de le montrer est de partir de la formule d'Einstein :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma(t)}{t} = 6D, \quad (4.37)$$

où  $\sigma(t)$  est le déplacement quadratique moyen :

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \\ &= \int_0^t \int_0^t \langle \vec{v}(t') \vec{v}(t'') \rangle dt' dt'' . \end{aligned} \quad (4.38)$$

En utilisant les indications de Hansen et McDonald (1986), on aboutit à :

$$\sigma(t) = 2t \int_0^t \left( 1 - \frac{\tau}{t} \right) \langle \vec{v}(0) \vec{v}(\tau) \rangle d\tau, \quad (4.39)$$

de sorte qu'avec les relations (4.33) et (4.34), le coefficient d'autodiffusion s'écrit :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle dt = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \varphi(t) dt, \quad (4.40)$$

où  $\varphi(t)$  est la fonction d'autocorrélation des vitesses normée.

Le coefficient d'autodiffusion apparaît comme une grandeur d'un intérêt théorique fondamental, car c'est la seule grandeur mesurable qui s'exprime en termes de fonction d'autocorrélation des vitesses et qui permet donc de tester le modèle et la théorie microscopique dynamique employés.

### 4.5.3 Propriétés dynamiques «collectives»

L'étude des propriétés dynamiques «individuelles» qui vient d'être présentée donne, une première illustration de l'importance que revêtent parallèlement les propriétés dynamiques collectives. La mise en œuvre de ce modèle requiert, en effet la connaissance de la fonction de diffusion intermédiaire,  $F(\vec{q}, t)$  défini plus bas. Ceci illustre clairement le fait que, même s'il est a priori naturel de distinguer les unes des autres, toutes sont en réalité intimement liées et l'étude des propriétés individuelles impose aussi de s'intéresser aussi aux propriétés collectives.

Dans ce paragraphe, nous allons définir la fonction de diffusion intermédiaire,  $F(\vec{q}, t)$  et le facteur de structure dynamique  $S(\vec{q}, \omega)$  qui décrivent la structure des liquides et qui sont indispensables à l'interprétation des expériences de diffraction de neutrons.

#### 4.5.3.1 La fonction de diffusion intermédiaire et le facteur de structure dynamique

La fonction de diffusion intermédiaire  $F(\vec{q}, t)$  est la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation de Van Hove  $G(\vec{r}, t)$  (1954) :

$$F(\vec{q}, t) = \int G(\vec{r}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.41)$$

avec

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r}, t) \rho(0, 0) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.42)$$

et  $\rho(\vec{r}, t)$  est l'opérateur densité des particules au point  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ . Elle est donnée

sous la forme d'une distribution de Dirac:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] , \quad (4.43)$$

Après substitution de relation (4.42) dans la relation (4.41). La fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0)]) \right\rangle = \frac{1}{N} \langle \rho(-\vec{q}, 0) \rho(\vec{q}, t) \rangle , \quad (4.44)$$

avec

$$\rho(\vec{q}, t) = \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)] . \quad (4.45)$$

Au temps  $t = 0$ , la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\vec{q}, 0)$  est égale au facteur de structure statique. On a en effet :

$$F(\vec{q}, 0) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} + (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) = S(\vec{q}) . \quad (4.46)$$

La transformée de Fourier temporelle de  $F(\vec{q}, t)$  c'est à dire son spectre de fréquences est appelée facteur de structure dynamique.

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\vec{q}, t) \exp(-i\omega t) dt . \quad (4.47)$$

## 4.6 Présentation des résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les éléments essentiels en mesure de décrire les grandeurs structurales et propriétés dynamiques de la matière dense désordonnée à partir de la connaissance des interactions à deux corps entre les particules du système considéré. Nous consacrons ce paragraphe à la présentation et à la discussion des résultats de notre travail. Ces résultats sont classés dans deux sections.

Dans la première section, nous donnons les résultats de calculs par dynamique moléculaire relatifs aux fonctions de corrélation de paire  $g(r)$  des métaux alcalins déduites des potentiels effectifs de Shaw (1968), de Bachelet *et al.* (1982) et de Fiolhais *et al.* (1995). Les facteurs de structure statique  $S(q)$  sont calculés à partir de la transformée de Fourier de  $g(r)$ . Les résultats sont alors confrontés aux données expérimentales.

Dans la seconde section, nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire menées avec le pseudopotentiel de Shaw (OMP-II) pour présenter une étude détaillée des propriétés dynamique individuelles et nous analysons également la dépendance en température de ces propriétés d'une façon plus précise. Ensuite, nous calculons la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\vec{q},0)$  qui s'identifie au facteur de structure statique  $S(q)$ .

#### 4.6.1 Propriétés structurales des métaux alcalins à l'état liquide

Pour chaque métal, nous avons employé les potentiels de Shaw (1968), de Bachelet *et al.* (1982) et de Fiolhais *et al.* (1995) en utilisant la fonction d'échange et corrélation de Vashista-Singwi (1972) pour construire les potentiels effectifs de paires. Ces potentiels effectifs de paires sont alors utilisés dans nos calculs de dynamique moléculaire pour étudier la structure atomique au voisinage du point de fusion. Dans ce paragraphe, les seules grandeurs examinées sont : la fonction de corrélation de paire, la coordinance et le facteur de structure. Nos résultats sont alors comparés aux résultats expérimentaux.

La dynamique moléculaire est l'une des méthodes les plus fiables de tester le potentiel effectif inter-ionique, car elle permet de calculer la structure ionique des systèmes en s'affranchissant des approximations inévitables dans la théorie statistique des liquides. Ainsi, la différence entre les résultats théoriques et l'expérience doit être attribuée uniquement aux imperfections de la description des interactions. Les calculs DM sont faits pour Li, Na et K pour les températures reportées dans le tableau 4.1. Pour obtenir des résultats satisfaisants du facteur de structure  $S(q)$ , nous avons utilisé des boîtes de simulations contenant  $N=4000$  atomes afin d'assurer une assez grande extension de  $g(r)$ . Le facteur de structure  $S(q)$  est simplement obtenu par transformée de Fourier de  $g(r)$  (éq. 4.11) ou directement par  $F(\vec{q},0)$ .

Les résultats de nos calculs de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  sont présentés sur la figure 4.4 pour Li, Na, et K au voisinage de leurs points de fusion. Nos résultats ont été comparés aux données expérimentales de Waseda (1980). Pour le lithium, nous notons une légère surestimation de la hauteur du premier pic ainsi qu'un petit décalage des deuxième et troisième pics avec le modèle OMP-I, OMP-II et Bachelet *et al.* Concernant le modèle de Fiolhais *et al.* les résultats concordent avec l'expérience. Pour le sodium et le potassium, les trois modèles du potentiels : OMP-I, OMP-II et Fiolhais *et al.* donnent une meilleure prévision. Pour le modèle de Bachelet

*et al.*, nous constatons que les résultats obtenus pour Na sont en accord avec l'expérience en position, alors que la hauteur du premier pic et les oscillations successives sont moins importantes. Par contre, les oscillations de  $g(r)$  obtenu par DM pour le potassium sont plus importantes que celles des courbes expérimentales et cela se retrouve également sur la hauteur du premier pic. Les différences se situent principalement au niveau de la hauteur du premier pic et de la profondeur du premier minimum. Au fur et à mesure que la valeur de  $r$  augmente, les oscillations de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  sont amorties, ce qui traduit l'absence d'ordre à longue distance dans les liquides. A petite distance, la fonction  $g(r)$  est nulle car les ions sont impénétrables, c'est une conséquence de l'intensité du potentiel répulsif électrostatique qui se traduit par une très forte répulsion des ions dans la région du cœur.

Nous avons également calculé les facteurs de structure statique  $S(q)$  en appliquant la transformée de Fourier à chacune des fonctions  $g(r)$  de la figure 4.4. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.5. Bien que nos simulations soient réalisées avec 4000 particules, nous pouvons voir que le comportement de  $S(q)$  est mal reproduit, pour les faibles valeurs de  $q$ , en raison des (trop) petites dimensions de la boîte de simulation. Pour le lithium, la hauteur du premier pic de  $S(q)$  semble être un peu surestimée surtout avec le modèle de Bachelet, OMP-I et OMP-II, tandis qu'avec le sodium et le potassium, seulement avec le modèle de Bachelet *et al.* Exception faite de ces petites différences, l'accord entre nos calculs et l'expérience est très satisfaisant.

Comme pour  $g(r)$ , le pic principal de  $S(q)$  est suivi par des oscillations qui deviennent de plus en plus amorties autour de la valeur 1 au fur et à mesure que l'on se dirige vers les grandes valeurs de  $q$ . Théoriquement, pour  $q=0$ , le facteur  $S(q)$  est proportionnel à la compressibilité isotherme (éq. 3.10). En réalité, la courbe  $S(q)$  ne commence pas à  $q=0$  mais plutôt à la valeur  $q_{\min} = 4\pi/r_{\max}$  (Hugouvioux *et al.* 2007), où  $r_{\max}$  est l'étendue de  $g(r)$ . Ce défaut de  $S(q)$  localisé aux petites valeurs de  $q$  résulte du manque d'informations sur  $g(r)$  aux grandes distances dû à la faible valeur de  $N$  et à la taille réduite des boîtes de simulation. Il faut noter qu'une meilleure précision sur le facteur de structure aux petites valeurs de  $q$  est extrêmement coûteuse en temps de calcul.

Nous avons aussi calculé la coordinance de trois alcalins pour chaque modèle de pseudopotentiel utilisé. Celle-ci est généralement calculée selon quatre méthodes différentes qui sont montrées dans le livre de Waseda (1980). Les résultats peuvent

beaucoup différés selon la méthode utilisée (voir tableau 2.4 de Waseda). Nous avons utilisé la quatrième méthode de Waseda qui correspond à l'équation 4.9. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.1 et sont comparés aux calculs de Waseda (1980) utilisant notre équation. En effet, dans les calculs de Waseda, la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  est obtenu par la transformée de Fourier du facteur de structure statique expérimental  $S(q)$ . Ceci induit une incertitude dans les calculs car ce dernier est difficilement mesurable aux petits angles. On constate des différences notables entre nos calculs et ceux de Waseda; ceci est justifié. Maintenant si on compare les pseudopotentiels, tous conduisent à la coordinance avec une incertitude relativement faible.

Métal	T(K)	$\Omega_0$ (u.a.) <sup>3</sup>	Modèle	$N_c$	$N_c^{\text{waseda}}$
Li	463	151.36	Fiolhais	12.66	9.5
			BHS	13.05	
			OMP-I	12.90	
			OMP-II	12.81	
Na	378	271.43	Fiolhais	13.10	10.40
			BHS	12.89	
			OMP-I	12.28	
			OMP-II	12.36	
K	338	528.86	Fiolhais	12.64	10.50
			BHS	13.06	
			OMP-I	11.85	
			OMP-II	11.72	

Tableau 4.1 : Coordinances  $N_c$  calculées et comparés aux valeurs données par Waseda (1980).

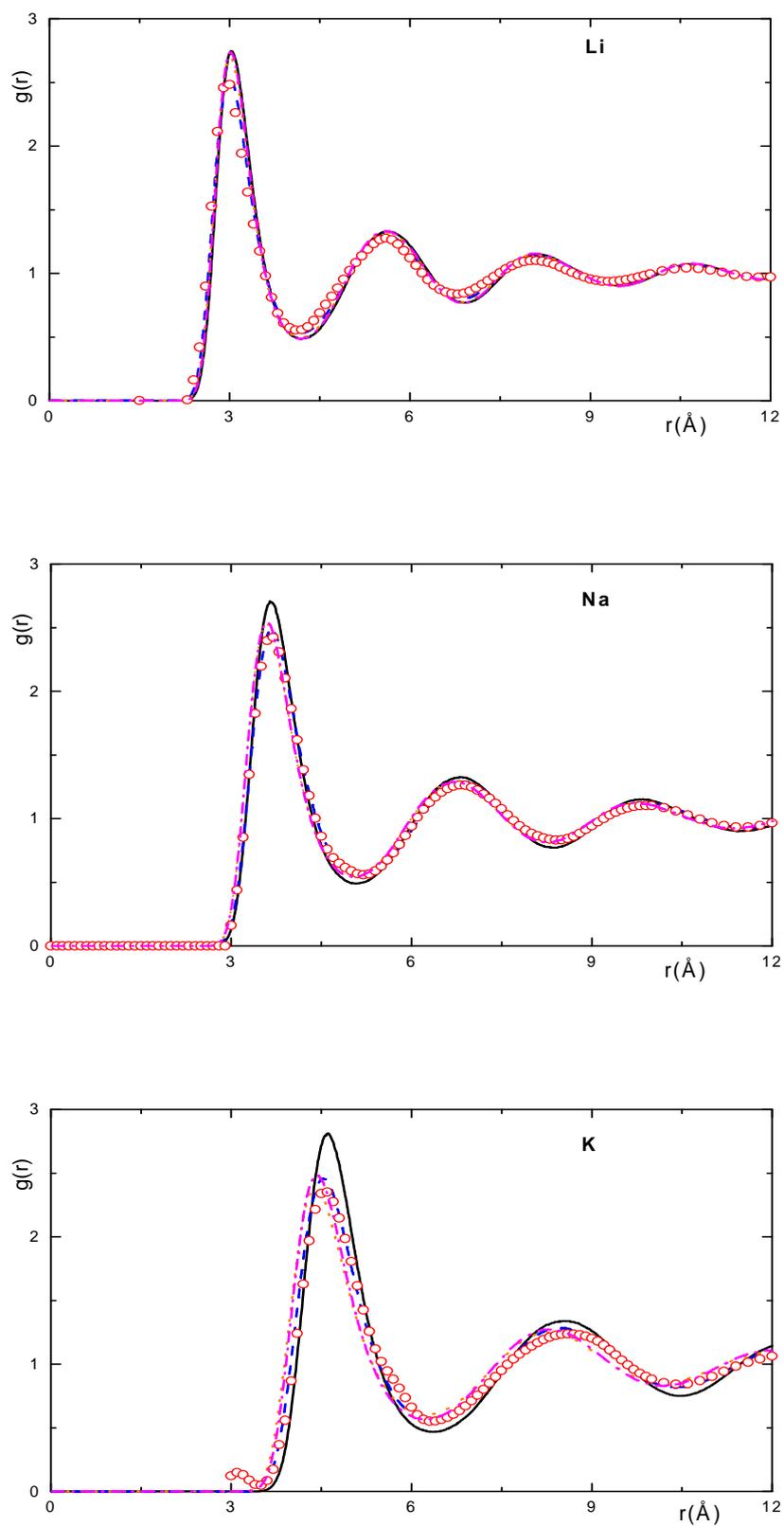


Figure 4.4 : Fonctions de corrélation de paire  $g(r)$  calculées par DM à partir du modèle de Bachelet *et al.*: ligne continue, Fiolhais *et al.*: tirets, OMP-II: pointillés, et OMP-I: points-tirets. Les fonctions  $g(r)$  calculées sont comparées avec les expérience de Waseda (1980): cercles pour le Li à  $T= 463\text{K}$ , Na à  $T= 378\text{K}$  et K à  $T= 338\text{K}$ .

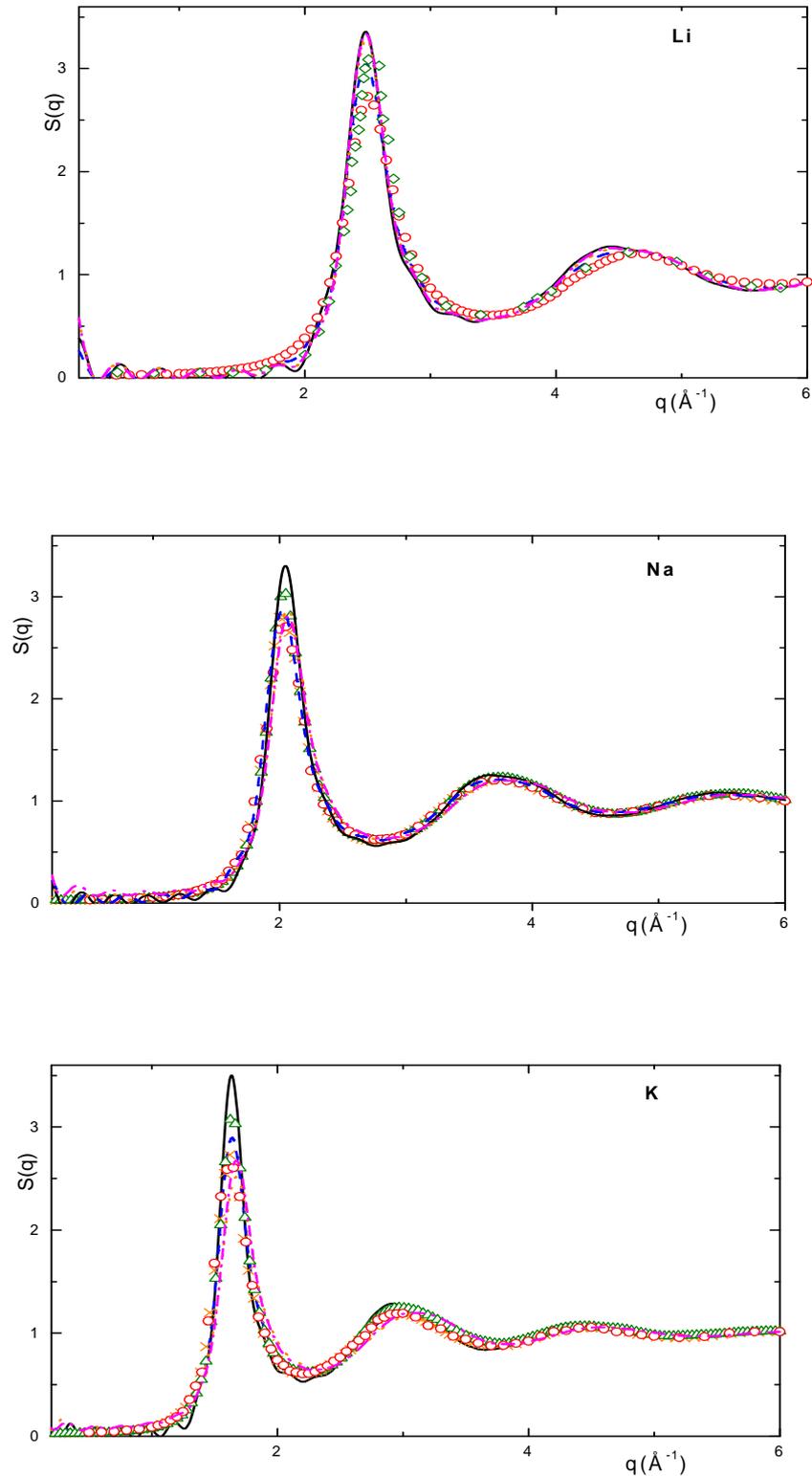


Figure 4.5 : Facteurs de structure  $S(q)$  correspondant au pseudopotentiel de Bachelet *et al.*: ligne continue, Fiolhais *et al.*: tirets, OMP-II: pointillés, et OMP-I: points-tirets. Expérience (Waseda 1980): cercles, expérience (Olbrich *et al.* 1983): losanges pour le Li à  $T=463\text{K}$ . Expérience (Waseda 1980): cercles, expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix, expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles pour le Na à  $T=378\text{K}$ . Expérience (Waseda 1980): cercles, expérience (Greenfield *et al.* 1971): croix, expérience (Huijben *et al.* 1979): triangles pour K à  $T=338\text{K}$ .

## 4.6.2 Propriétés dynamiques «individuelles» et «collectives» des métaux alcalins à l'état liquide

Dans notre étude, nous avons utilisé le pseudopotentiel de Shaw où le «core shift» (voir chapitre 1) est obtenu à partir d'un calcul auto cohérent (OMP-II) et la fonction d'échange et corrélation d'Ichimaru et Utsumi (IU 1981). Une fois le potentiel inter-ionique connu, le comportement dynamique des liquides métalliques peut être étudié grâce aux simulations par DM. On peut ainsi suivre directement l'évolution des positions et des vitesses des particules du système au cours du temps. Ces résultats de simulation contiennent toutes les informations nécessaires pour calculer les propriétés dynamiques des métaux liquides Li, Na et K. Les propriétés qui nous intéressent en priorité dans cette section sont la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$ , sa densité spectrale  $\Psi(\omega)$  et le coefficient d'autodiffusion  $D$ . C'est ce coefficient qui nous renseignera sur le mécanisme diffusionnel des ions. Dans cette section, nous comparons nos résultats de calculs aux résultats expérimentaux.

### ❖ La fonction d'autocorrélation des vitesses

Le calcul des propriétés dynamiques individuelles exige des simulations de durée assez longues et, pour éviter l'encombrement des mémoires par des fichiers énormes, on simule généralement des systèmes de taille plus petite que ceux utilisés pour la détermination des propriétés statiques. Dans cette étude, nous avons utilisé des systèmes comportant 864 particules. Or, si ces expériences requièrent des durées assez longues (la phase de production dure 22000 itérations avec un pas de temps  $\Delta t$  de l'ordre de  $10^{-3}$  ps), le laps de temps sur lequel on détermine la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF) est généralement de 8 ps. Afin d'améliorer la précision de la VACF, on effectue la moyenne des résultats obtenus après décalages successives des origines du temps, conformément à la relation :

$$\Psi(t) = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \bar{v}_i(t_k) \bar{v}_i(t_k + t). \quad (4.48)$$

où  $\bar{v}_i$  est la vitesse de la particule  $i$  et  $M$  est le nombre de configurations indépendantes échantillonnées pendant la phase de production.

Dans ce paragraphe, nous présentons nos résultats de calcul de la VACF dans le cas des métaux alcalins Li, Na et K. Dans le tableau 4.2 sont reportés les états

thermodynamiques  $(T, \Omega_0)$  choisis pour cette étude. Dans le but de vérifier l'universalité du comportement des VACF des métaux alcalins, nous avons tracé les courbes en unités réduites. Pour les besoins de la cause, l'unité de temps choisie est  $\tau = r_{\min} (m / (k_B T))^{1/2}$ . La figure 4.6 représente les VACF des trois métaux alcalins au voisinage du point de fusion. Nous constatons que pour Li, il se produit un décalage par rapport aux autres éléments avec un déphasage sensible des oscillations. Néanmoins, l'amplitude des oscillations et, particulièrement, la profondeur du minimum correspondant à la rétrodiffusion sont très semblables pour les trois éléments.

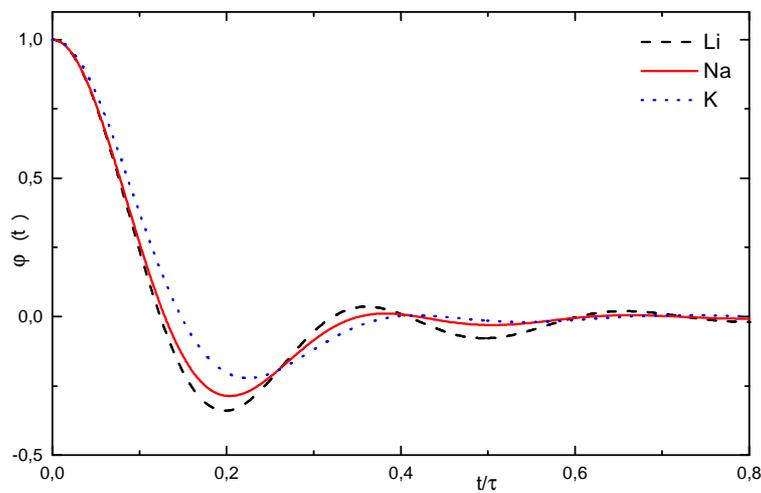


Figure 4.6 : La fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour les alcalins au voisinage de leur point de fusion en fonction de  $\frac{t}{\tau}$ .

	Etat	I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	T	463	500	574	600	700	800	
	$\Omega_0$	151.36	152.68	155.39	156.37	160.23	164.30	
Na	T	378	400	500	600	700	800	900
	$\Omega_0$	271.43	272.85	279.48	286.45	293.77	301.47	309.59
K	T	338	400	500	600	700	800	
	$\Omega_0$	528.86	538.59	555.08	572.61	591.28	611.21	

Tableau 4.2 : Les états thermodynamiques étudiés sont caractérisés par la température T (K) et le volume atomique  $\Omega_0$  (u.a).

Nous avons tracé, sur la figure 4.7, la fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour les trois métaux alcalins: Li, Na et K à l'état liquide. Toutes les courbes présentent un comportement standard des fluides denses. Il apparaît que le comportement oscillant est toujours présent pour tous les états thermodynamiques étudiés. Il faut atteindre le seuil de 800K dans le cas du potassium pour que le premier minimum de la VACF devienne positif. La région de corrélation négative peut être interprétée comme la rétrodiffusion de la particule prise comme origine dans la cage formée par ses voisins les plus proches. Comme cela vient d'être mentionné, cette rétrodiffusion a lieu pour des températures proches du point de fusion. Au dessus d'une certaine température, la situation n'est plus favorable à la rétrodiffusion et il faut plutôt invoquer un autre mécanisme que l'on peut imaginer comme suit : dans son mouvement, la particule est ralentie par son environnement comme si elle était attachée à une bande élastique, et c'est lorsque l'environnement se relaxe que la particule est poussée en avant comme s'il y avait rupture de la bande élastique. Dans ce cas la particule origine ne subit pas d'inversion de vitesse.

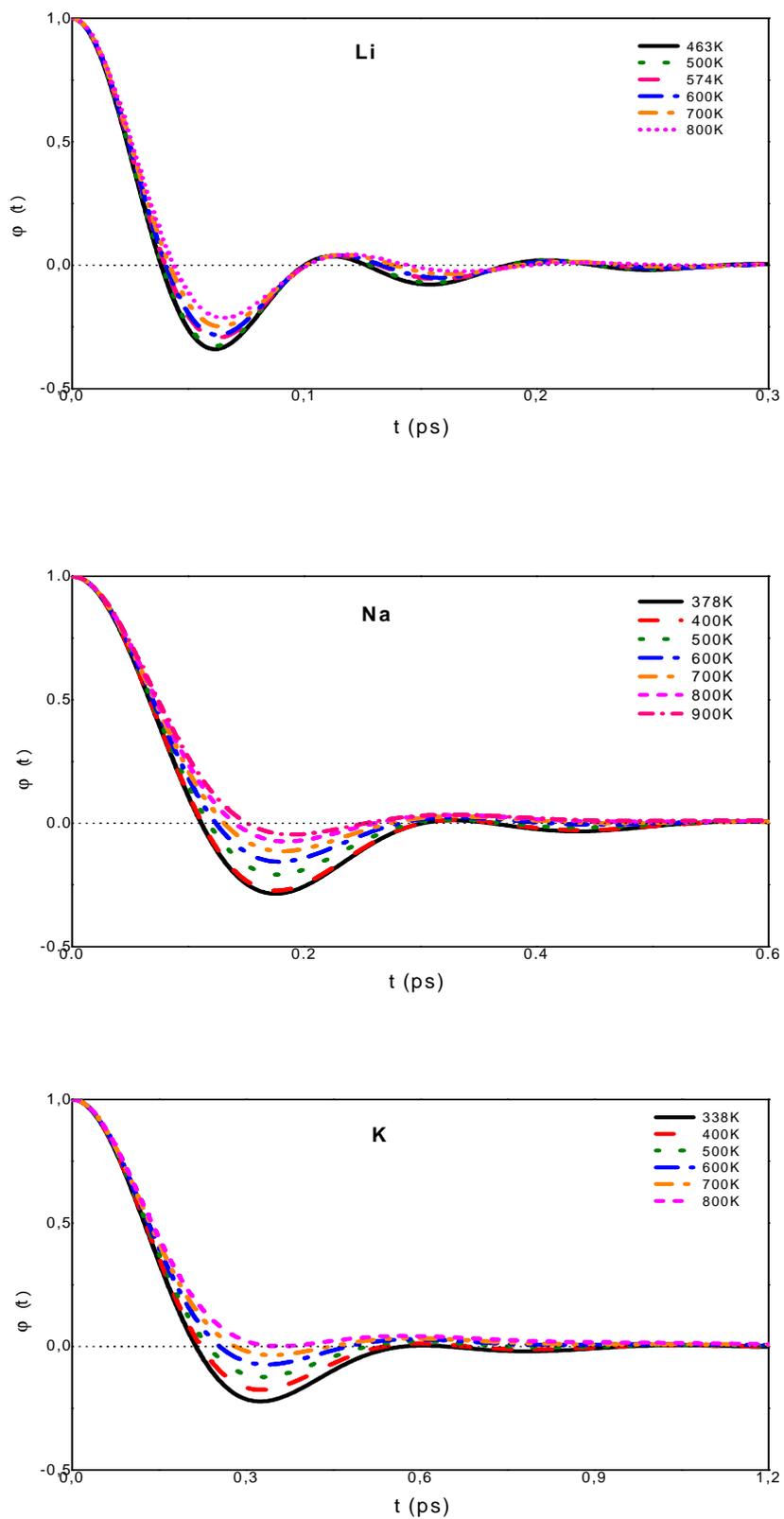


Figure 4.7 : VACF normée pour Li, Na et K en fonction du temps pour différentes température.

## ❖ La densité spectrale

La densité spectrale  $\Psi(\omega)$  est obtenue en calculant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(t)$  correspondante. Elle contient des informations importantes sur la dynamique des liquides. En principe,  $\Psi(\omega)$  peut être déduite des expériences de diffusion de neutrons aux petits vecteurs d'onde, mais, en pratique, cette technique donne plutôt accès aux propriétés collectives qu'aux propriétés individuelles des liquides (Albaki 2002). Par conséquent, la DM est la seule approche qui peut fournir une image détaillée de la façon dont les particules se déplacent dans les liquides. En effet, la densité spectrale,  $\Psi(\omega)$ , fait apparaître les deux caractéristiques du mouvement des particules : la vibration et la diffusion. L'aspect vibratoire se traduit par des pics dans  $\Psi(\omega)$  pour les fréquences non nulles. L'aspect diffusif, quant à lui, fixe la valeur de cette fonction en  $\omega=0$ , valeur qui est proportionnelle au coefficient d'autodiffusion  $D$  :

$$D = \Psi(\omega = 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(t) dt . \quad (4.49)$$

Nous avons présenté sur la figure 4.8 la densité spectrale en fonction de la fréquence. On constate que la bande de fréquence diminue quand les atomes deviennent plus lourds. En effet, les pics des fréquences de vibration ont des positions situées à 40, 15, 8ps<sup>-1</sup> pour, respectivement, Li, Na et K. Pour discuter du comportement de la densité spectrale en fonction de la température, nous avons présenté les résultats de calculs sur la figure 4.9.

Les modes diffusifs aux basses fréquences et les modes vibratoires aux hautes fréquences sont très apparents sur la figure 4.9. Au point de fusion (état I), la forme générale de la distribution est large et fractionnée en deux pics de fréquences et la valeur à fréquence nulle est non nulle. Dans l'évolution avec la température, le comportement vibratoire persiste sans changement significatif de la position des pics dont la forme évolue en épaulements.

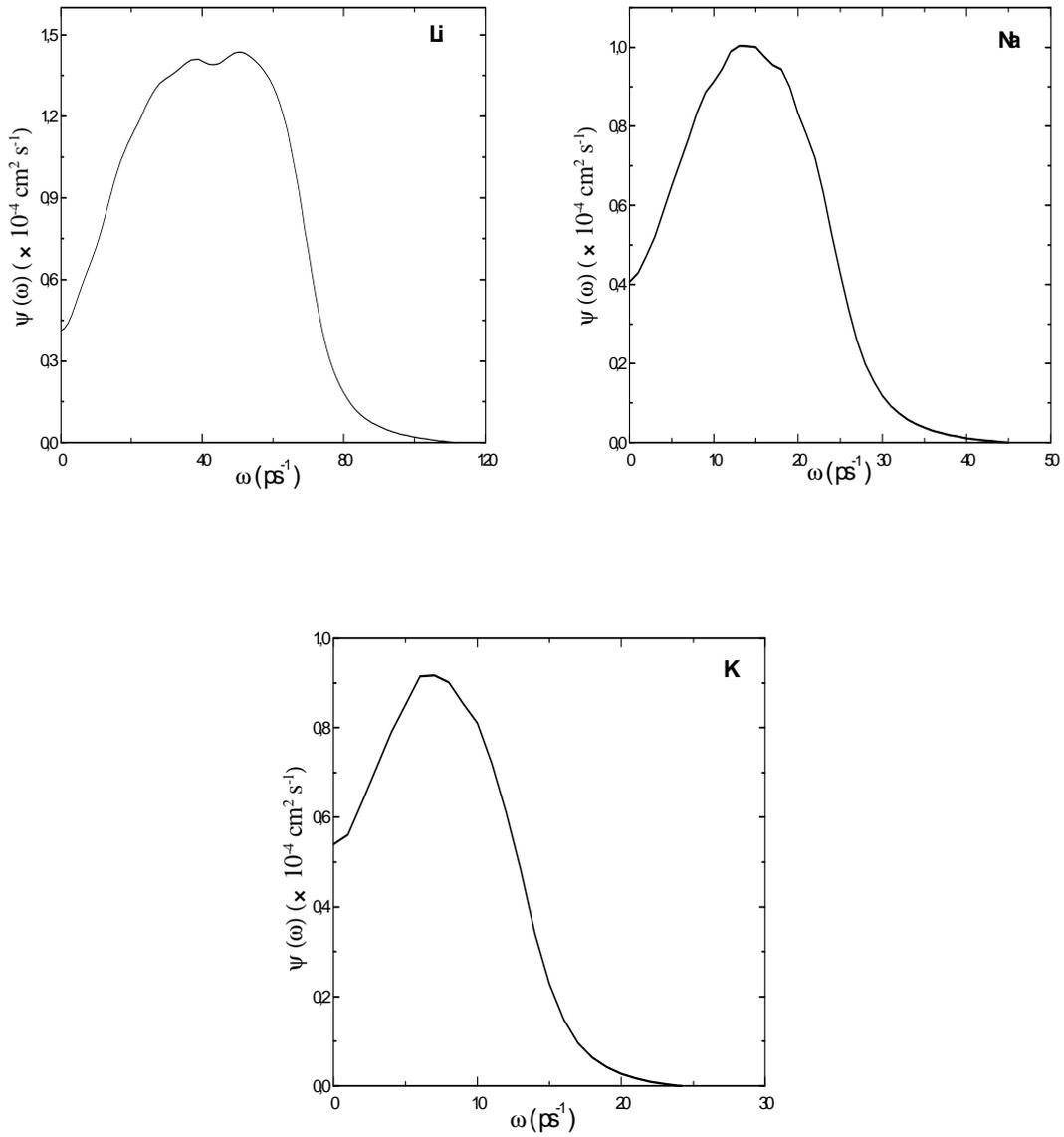


Figure 4.8 : La densité spectrale de VACF,  $\Psi(\omega)$ , pour les métaux alcalins à l'état liquide: Li à  $T = 463\text{K}$ , Na à  $T = 378\text{K}$  et K à  $T = 338\text{K}$ .

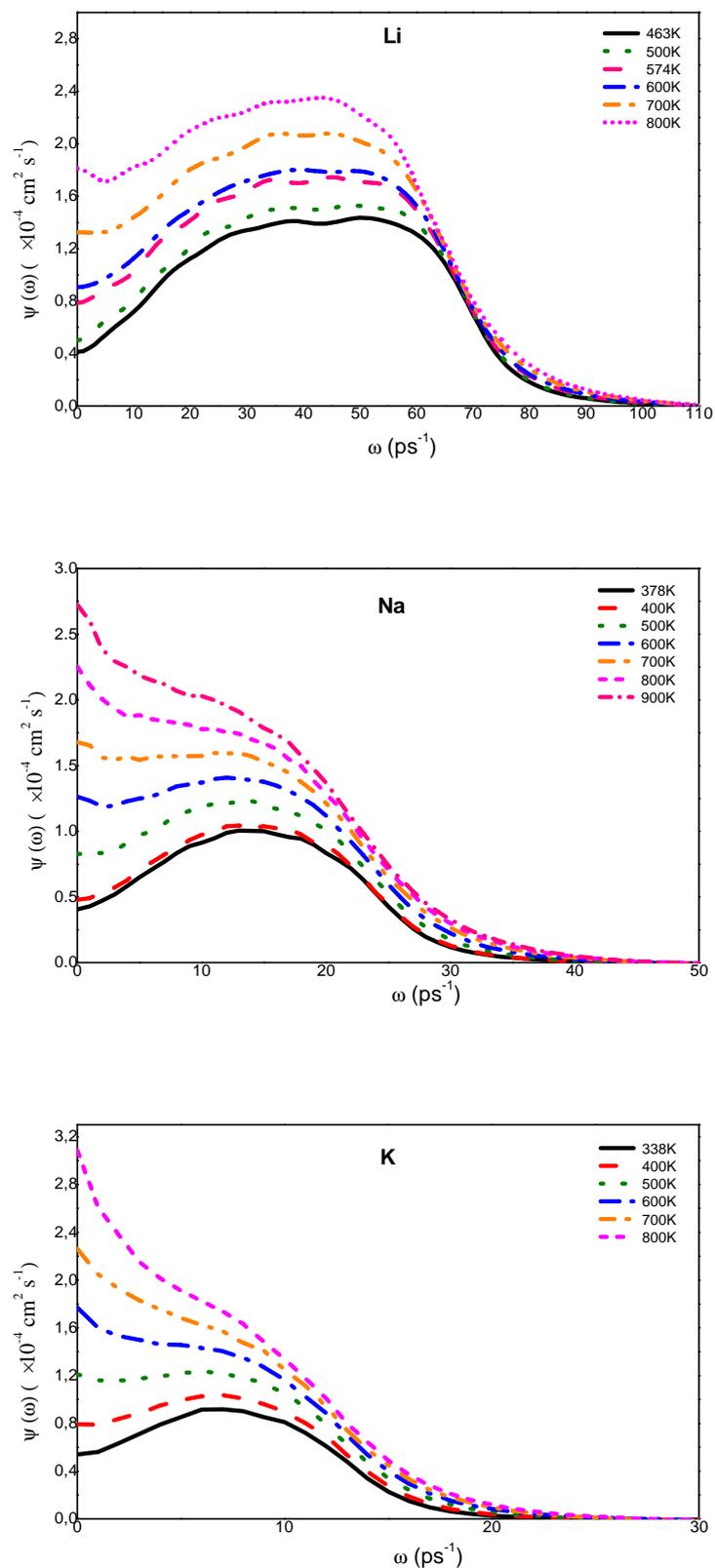


Figure 4.9 : Densité spectrale de la VACF pour Li, Na et K en fonction de la fréquence.

## ❖ Le coefficient d'autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion  $D$  peut être obtenu par deux méthodes: par intégration de la fonction d'autocorrélation des vitesses (éq. 4.40) ou en évaluant la pente du déplacement quadratique moyen aux grandes valeurs de  $t$  (éq. 4.37). Pour le calcul de  $D$ , il est nécessaire de connaître  $\sigma(t)$  sur un intervalle de temps plus long ( $\approx 28$  ps) que celui nécessaire pour  $\varphi(t)$  ( $\approx 2$  ps) compte tenu du fait que la relation (4.37) fait appel au comportement asymptotique de  $\sigma(t)$ .

Pour les métaux alcalins, les résultats de calcul du coefficient d'autodiffusion sont analysés en fonction de la température. Nous avons résumé, dans le tableau 4.3, pour des états thermodynamiques: les unités de temps  $\tau = r_{\min} (m/(k_B T))^{1/2}$  et les coefficients d'autodiffusion  $D$  obtenus par les deux méthodes de calcul notés  $D_\varphi$  et  $D_\sigma$ . La comparaison entre les valeurs obtenues par la relation (4.37) et la relation (4.40) permet de s'assurer de la fiabilité de nos calculs lorsque les deux valeurs de  $D$  sont identiques. Dans la plupart des cas, la différence entre ces deux valeurs est de l'ordre de quelques %. Cependant, il est plus commode de calculer  $D$  à partir de  $\varphi(t)$  qu'à partir de  $\sigma(t)$ , car cette dernière exige des simulations plus longues pour atteindre la pente asymptotique de  $\sigma(t)$ . A l'opposé, la VACF tend rapidement vers zéro après un laps de temps sensiblement plus court que celui exigé par  $\sigma(t)$  pour atteindre son comportement asymptotique. Nous pouvons, également déduire la valeur de  $D$  à partir de la densité spectrale à l'aide de la relation (4.49), elle nous a permis d'évaluer le coefficient  $D$  à moins de 1% de  $D_\varphi$ .

En traçant, la variation de  $\ln(D)$  en fonction de la température pour Li, Na et K sur la figure 4.10, on constate que les résultats suivent la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.50)$$

où  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . L'analyse par la méthode des moindres carrés donne les valeurs de préfacteur  $D_0$  et de l'énergie  $Q$  que nous présentons dans le tableau 4.4. Les résultats expérimentaux (Egelstaff, 1994) ne sont pas trop éloignés des nôtres. En outre, bien que la mesure expérimentale du coefficient d'autodiffusion des métaux liquides est une tâche difficile à cause de sa grande sensibilité aux perturbations externes comme, par exemple, les effets de convection, tous les métaux alcalins liquides ont été étudiés

expérimentalement. Cependant, les données disponibles sont toujours limitées à des domaines de température très étroits. Il est très difficile d'évaluer les incertitudes sur nos mesures des propriétés dynamiques par dynamique moléculaire parce que plusieurs facteurs interviennent dans les calculs. Nous pouvons en citer au moins trois : (i) le nombre de particules relativement petit, il en résulte des effets de surface assez importants, (ii) les erreurs numériques inhérentes aux algorithmes utilisés et (iii) les imperfections des modèles de pseudopotentiels utilisés.

Dans ce paragraphe, nous présentons nos résultats ainsi que les résultats expérimentaux de Na (Meyer *et al.* 1955) et de K (Röhlin *et al.* 1962) et d'autres résultats théoriques (Lad *et al.* 2006), puis nous discutons leurs dépendances en température. Le tableau 4.3 contient les coefficients d'autodiffusion des alcalins à la fusion, obtenues avec le modèle OMP-II. Nos résultats obtenus sont en excellent accord avec l'expérience et avec d'autres études théoriques (Hsu *et al.* 1972, Gonzalez *et al.* 1993, Balucani *et al.* 1993, Wax *et al.* 1997, Casas *et al.* 2000, Yokoyama 2001, Wax *et al.* 2002, Albaki 2002 et Lad *et al.* 2006). Les résultats de  $\ln(D)$  présentés sur la figure 4.10 correspondent à un intervalle de températures réduit afin d'être comparés aux résultats expérimentaux (Meyer *et al.* 1955 et Röhlin *et al.* 1962) et théoriques (Hsu *et al.* 1972). L'accord entre eux est excellent.

Eléments	T(K)	OMP-II			FIOLHAIS		
		$r_{\min}(\text{Å})$	$\tau$ (ps)	$D_{\varphi}$	$D_{\sigma}$	$D_{\text{Lad}}$	$D_{\text{exp}}$
Li	463	3.16	0.310	0.507	0.494	0.582	0.61-0.68
Na	378	3.69	0.861	0.436	0.415	0.381	0.406-0.435
K	343	4.52	1.445	0.398	0.367	0.349	0.359-0.376

Tableau 4. 3 : Pas de temps  $\tau$ , position du minimum du potentiel  $r_{\min}$  et les coefficients de diffusions  $D_{\varphi}$ , obtenus par la relation (4.40) et  $D_{\sigma}$ , obtenus par la relation (4.37) en  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour les métaux alcalins.  $D_{\text{Lad}}$  sont les valeurs obtenues par Lad *et al.* (2006).  $D_{\text{exp}}$  sont les valeurs expérimentales (Balucani *et al.* 1994).

OMP-II ( $D_{\varphi}$ )			
	Li	Na	K
$D_0 (10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$	13.603	10.442	10.719
$Q$ (KJ/mol)	13.323	10.182	8.762
$Q_{\text{exp}}$ (KJ/mol)	12.442	10.137	9.218

Tableau 4. 4 : les valeurs de  $D_0$  et de  $Q$  calculées par la méthode des moindres carrés. Les données expérimentales sont celles données par Egelstaff (1994).

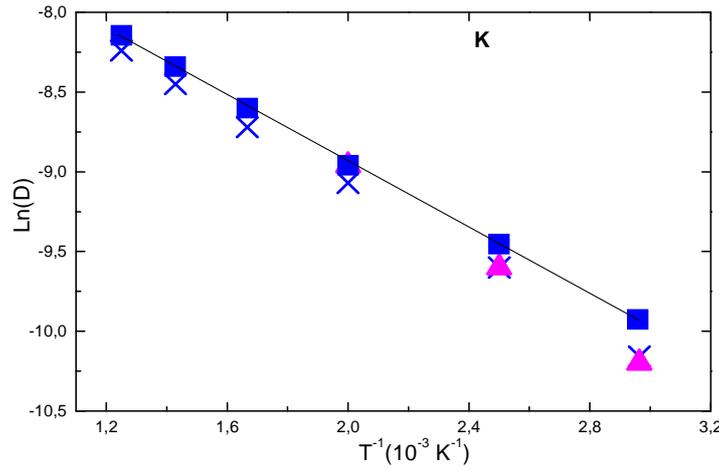
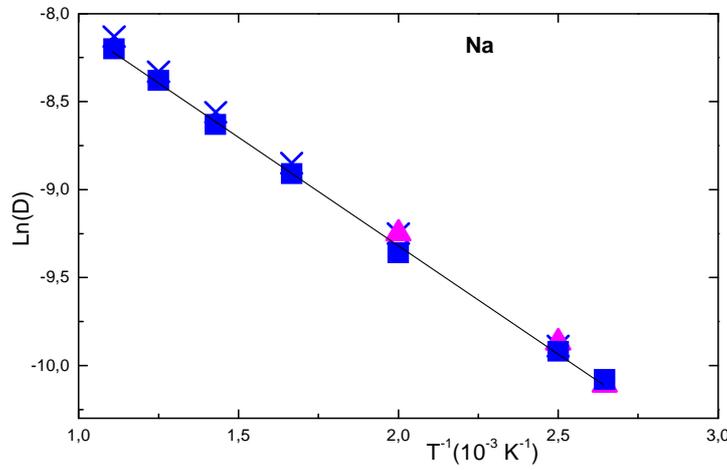
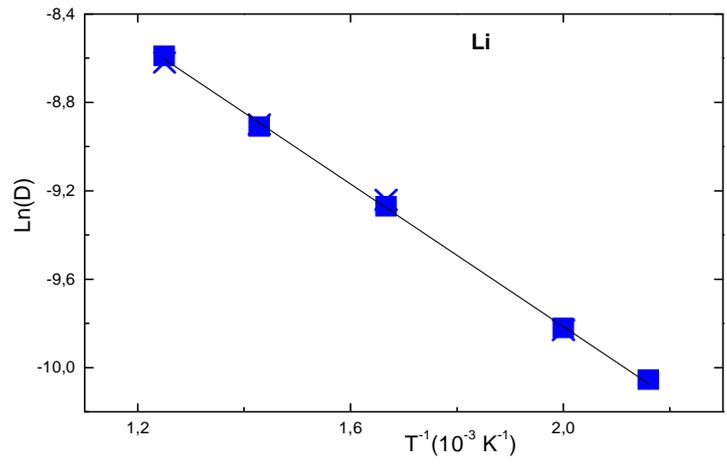


Figure 4.10 : Les variations de  $\ln(D)$  en fonction de  $T^{-1}$  pour Li, Na et K. Le coefficient d'autodiffusion  $D$  a été calculé à partir de la VACF. Les triangles correspondent aux expériences pour Na (Meyer *et al.* 1955) et K (Röhlin *et al.* 1962). Les carrés correspondent à nos calculs et les croix représentent d'autres calculs faits avec d'autres potentiels ou méthodes (Hsu *et al.* 1972).

### ❖ Calcul de $S(q)$ par la fonction de diffusion intermédiaire $F(q, t = 0)$

Nous avons tracé, sur la figure 4.11, les facteurs de structure statique  $S(q)$  calculés à partir de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(q, t = 0)$  pour les métaux alcalins au voisinage de leurs points de fusion. La dynamique moléculaire a été employée avec le potentiel inter-ionique dérivé du pseudopotentiel de Shaw OMP-II et l'écrantage d'Ichimaru et Utsumi en utilisant 864 particules. Nos résultats sont confrontés d'une part, aux résultats de dynamique moléculaire obtenues à partir de la transformée de Fourier de chacune des fonctions de  $g(r)$  en utilisant 4000 particules et, d'autre part, aux expériences. On constate que, l'accord entre eux est excellent.

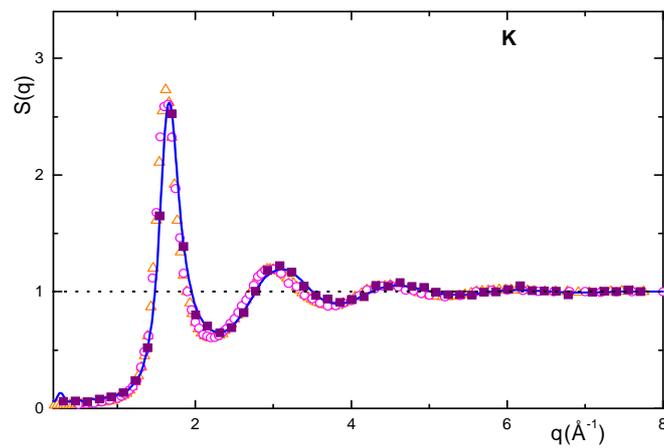
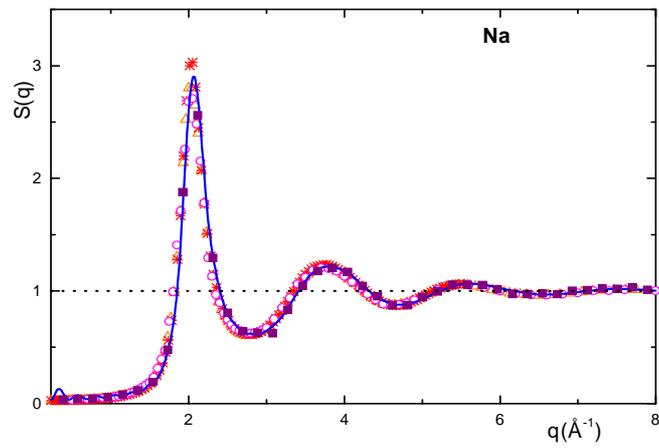
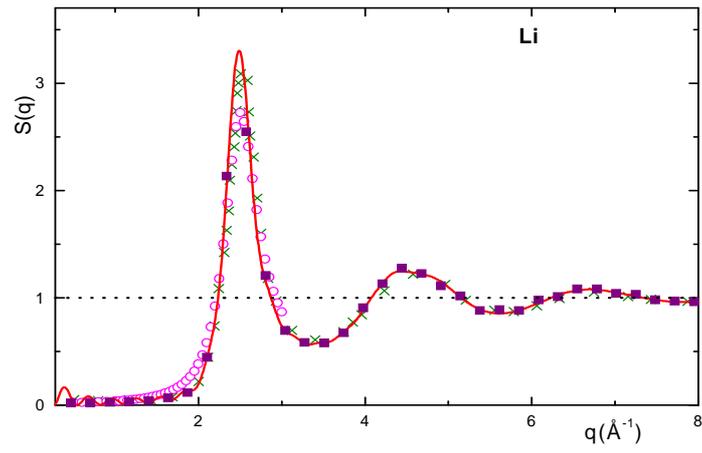


Figure 4.11 : Facteurs de structure  $S(q)$  correspondant au pseudopotentiel OMP-II. Ligne continue:  $S(q)$  calculé à partir de la TF de  $g(r)$  (4000 particules), Carrés:  $S(q)$  calculé à partir de  $F(q,t=0)$  (864 particules). Expérience (Waseda 1980): cercles, expérience (Olbrich *et al.* 1983): croix pour le Li à  $T=463K$ . Expérience (Waseda 1980): cercles, expérience (Greenfield *et al.* 1971): triangles, expérience (Huijben *et al.* 1979): étoiles pour le Na à  $T=378K$ . Expérience (Waseda 1980): cercles, expérience (Greenfield *et al.* 1971): triangles pour K à  $T=338K$ .

## Bibliographie du chapitre 4

- Adda Y., Dupuy J.M., Philibert J., et Quéré Y., “Eléments de métallurgie physique”, vol. 1 (INSTN - CEA, 1987).
- Albaki R., Thèse de Doctorat, université de Metz (2002)
- Alder B. J. et Wainwright T.E., J. Chem. Phys., **27**, 1208 (1957); **31**, 459 (1959)
- Allen M. et Tildesley D. J., “Computer Simulation of Liquids”, Clarendon Press. Oxford, (1990).
- Bachelet G. B., Hamann D. R. et Schlüter M., Phys. Rev., B, **26**, 4199 (1982)
- Balucani U., Torcini A. et Vallauri., Phys. Rev., B, **47**, 3011 (1993)
- Balucani U. et Zoppi M., “Dynamics of the Liquid State”, Clarendon Press.Oxford., (1994)
- Born M. et Karman T .V., Physik. Z **13**, 297 (1912)
- Callen H. B et Welton T. R., Phys. Rev., **83**, 34 (1951)
- Casas J., Gonzalez D. J., Gonzalez L. E., Alemany M.M. G et Gallego L. J., Phys. Rev., B, **62**, 12095 (2000)
- Egelstaff P. A., “An Introduction to the Liquid State”, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1994).
- Fick A., Pogg. Ann. Phys., **94**, 59 (1855)
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M et Brajczewska M., Phys. Rev., B, **51**, 14001 (1995); erratum **53**, 13193 (1996)
- Gear C.W., “Numerical Initial value Problems in Ordinary Differential Equation”,Prentice-Hall, Englewood Cliffs., NJ, (1971)
- Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Silbert M et Alonso J. A., J. Phys.: Condens. Matter **5**, 9261 (1993)
- Greenfield A. J., Wellendorf J. et Wiser N., Phys. Rev., **A**, **4**, 1607 (1971)
- Green M. S., J. Chem. Phys., **20**, 1281 (1952) ; **22**, 398 (1954)
- Hansen J. P. et Mac Donald I.R., “Theory of simple liquids”, Academic press, London (1986)
- Hsu C. C et Eyring H., Proc. Nat. Acad. Sci. **69**, 1342 (1972)
- Hugouvieux V., Farhi E., Johnson M. R., Juranyi F., Bourges P et Kob W., Phys. Rev., B, **75**, 104208 (2007)
- Huijben M. J. et Van der Lugt W., Acta Crystallogr., A, **35**, 431 (1979)
- Ichimaru S. et Utsumi K., Phys. Rev., B, **24**, 7385 (1981)

Kubo R., Rep. Prog. Phys., **29**, 255 (1966)

Kubo R., J. Phys. Soc. Japan., **12**, 570 (1957)

Lad K. N et Pratap A., Phys. Rev., B, **73**, 054204 (2006)

Metropolis N. et Ulam S., “The Monte Carlo Method”, J. Am. Stat. Ass., **44**, 335 (1949)

Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H et Teller E., J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953)

Meyer R. E et Nachtrieb N. H., J. Chem. Phys., **23**, 1851 (1955)

Olbrich H., Ruppertsberg H. et Steeb S., Z. Naturforsch., A, **38**, 1328 (1983)

Rahman A., Phys. Rev., A, **136**, 405 (1964)

Röhlin J et Lodding A., Z. Naturforsch., **17a**, 1081 (1962)

Shaw R. W., Phys. Rev., **174**, 769 (1968)

Swope W. C., Andersen H. C., Berens P.H et Wilson K.R., J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982)

Yokoyama I., Physica., B, **293**, 338 (2001)

Van Hove L., Phys. Rev., **95**, 249 (1954)

Vashista P. et Singwi K. S., Phys. Rev., B, **6**, 875 (1972)

Verlet L., Phys. Rev., **159**, 98 (1967)

Von Neumann J. et Ulam S., Bull. Am. Math. Soc., **51**, 660 (1945)

Waseda Y., “The Structure of non Crystalline Materials”, Mc Graw-Hill. New York (1980)

Wax J. F., Jakse N et Bretonnet J. L., Phys. Rev., B, **55**, 12099 (1997)

Wax J. F., Albaki R et Bretonnet J. L., J. Non-Cryst. Solids., **187**, 312 (2002)

Wax J. F., Habilitation à Diriger des Recherches, université de Metz (2004)

## Chapitre 5

# Etude des alliages métalliques à seuil de démixtion : cas de LiNa

### 5.1 Introduction

Lorsque plusieurs composants d'un mélange sont partiellement miscibles et que l'un d'entre eux a dépassé sa limite de solubilité, une démixtion apparaît : plusieurs phases de compositions différentes se forment. La métallurgie des alliages est au cœur de ce problème.

En se limitant aux alliages binaires, l'étude de la démixtion à partir des principes premiers est ici menée à partir des interactions effectives de paires et non à partir de l'enthalpie libre totale du métal. De ce point de vue, la prédiction de la démixtion repose essentiellement, sur l'étude des facteurs de structure partiels du liquide aux petits angles présentés dans ce chapitre, et en particulier sur celle du facteur de structure partiel  $S_{CC}(q)$  des fluctuations de concentration. La divergence en  $q=0$ , qui est la signature d'une instabilité spinodale, s'amorce à des valeurs de  $q$  plus élevées sur cette grandeur que sur les facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth définis plus bas. La mécanique statistique montre que cette grandeur  $S_{CC}(0)$  est également inversement proportionnelle à la dérivée seconde de l'enthalpie libre de Gibbs par rapport à la concentration (Bhatia et Thornton 1970). Il est possible d'avoir ainsi une approche structurale plutôt qu'énergétique de la démixtion en fonction de la concentration des espèces. Ainsi, la compréhension détaillée des préférences structurales et énergétiques des atomes dans les systèmes métalliques liquides, binaires ou multicomposants (au delà de nombreuses règles ou observations empiriques bien connues des métallurgistes) nécessite une approche microscopique complète fondée sur la théorie statistique des liquides et la théorie quantique des métaux. Une abondante littérature existe pour les

alliages liquides ordonnés à courte distance (c'est à dire ceux pour lesquels l'hétéro coordination des atomes premiers voisins prédomine). Elle a été passée en revue par de nombreux auteurs : Bhatia (1976), Sommer (1990), Saboungi *et al.* (1993), Young (1992), Singh et Sommer (1997). En revanche, les alliages liquides dominés par une tendance à la ségrégation (c'est-à-dire ceux pour lesquels l'homo coordination des premiers voisins prédomine) ont été beaucoup moins étudiés (tableau 1), en particulier du point de vue microscopique et de la théorie électronique. Notre objectif est de voir dans quelle mesure cette approche peut être pertinente, compte tenu des développements théoriques (pseudopotentiels) et numériques (méthodes de simulations).

Alloys	Ref.	T K	$\frac{G_M^{xs}}{RT}$	$\frac{H_M}{RT}$	$\frac{S_M^{xs}}{R}$	Type of phase diagram
Ag-Bi	(i)	1250	0.06	0.192	0.132	
Ag-Ge	(i)	1250	-0.016	0.212	0.228	
Bi-Cu	(i)	1400	0.185	0.515	0.33	
Cd-Pb	(i)	650	0.408	0.518	0.11	
Au-Bi	(i)	1350	-0.09	0.06	0.15	
Na-Cs	(ii)	400	0.29	0.27	-0.02	
Na-K	(ii)	400	0.21	0.22	0.01	
Cd-Na	(i)	700	-0.075	-0.532	-0.457	
Al-Bi	(iii)	900	0.814	0.823	0.09	
Al-In		1150	0.54	0.49	-0.05	
Al-Pb		1700	0.527	0.847	0.32	
Bi-Ga	(ii)	550	0.493	0.433	-0.06	
Bi-Zn		880	0.36	0.60	0.24	
Cd-Ga		695	0.485	0.484	-0.001	
Cu-Pb	(i)	1400	0.449	0.575	0.126	
Fe-Sn	(i)	1900	0.212	0.291	0.079	
Ga-Hg	(i)	500	0.56	0.41	-0.15	
Pb-Si	(iiii)	2800	0.485	0.715	0.23	
Pb-Zn	(iii)	1100	0.5	0.79	0.29	
Ag-Te	(i)	1400	-0.02	-1.37	-1.35	

Tableau 5.1 : Propriétés thermodynamiques des alliages liquides binaires présentant une ségrégation. (i) Predel (1995), (ii) Hultgren *et al.* (1973), (iii) Yu (1994), (iiii) Olesinski et Abbaschian (1984),  $G_M^{xc}$  est enthalpie libre d'excès,  $H_M^{xc}$  est enthalpie d'excès,  $S_M^{xc}$  est entropie d'excès. (extrait de Singh et Sommer 1997)

La stratégie que nous avons adoptée pour étudier les alliages liquides qui démixtent exige de considérer différents pseudopotentiels et une systématique de calcul des facteurs de structure. En ce qui concerne les potentiels effectifs, ces derniers ne diffèrent que par le modèle du pseudopotentiel électron-ion, l'écrantage des ions étant systématiquement traité avec la fonction diélectrique de Vashista-Singwi (1972). Nous avons organisé la présentation de l'étude en considérant d'abord le pseudopotentiel « *ab*

*initio* » de Bachelet *et al.* (1982) (voir chapitre 1) qui ne comporte aucun paramètre ajustable. Dans ce cas la réponse à la question de l'existence d'une démixtion relève du constat de l'aptitude du modèle à prédire une divergence du facteur de structure de l'alliage. Ensuite nous considérons le pseudopotentiel de nature local et indépendant de l'énergie de Fiolhais *et al.* (1995) qui ne comporte que deux paramètres indépendants. Ici encore, la réponse à la question de l'existence d'une démixtion ou non relèvera du constat une fois les paramètres choisis. Notons que le modèle de Fiolhais *et al.* a déjà été utilisé pour l'étude structurale de liquides simples alcalino-terreux, la théorie donne les résultats concluants sur cette série de métaux (Wax *et al.* 2000). Puis nous analyserons le potentiel de Lennard-Jones qui comporte deux paramètres, dont nous ajusterons les paramètres sur le potentiel de Fiolhais. En dernier lieu nous considérons le modèle de Shaw nonlocal et dépendant de l'énergie (OMP-II) (voir chapitre 1) qui comporte des paramètres calculés de façons auto-cohérents. Il ne s'agit pas de refaire la série de travaux effectués sur l'alliage LiNa par Hoshino *et al.* (1986, 1987, 1988, 1990) mais de considérer leurs résultats pour vérifier les programmes utilisés.

Dans une première approche, nous allons faire une étude systématique de différents modèles de pseudopotentiels. Il n'est pas souhaitable d'avoir recours d'emblée à la simulation par dynamique moléculaire, car cette méthode ne permet pas d'avoir une bonne précision aux petits angles. En effet, on doit travailler avec un nombre limité d'atomes dans une « boîte de simulation » de dimension réduite (4 à 5 distances interatomiques par exemple). Les transformées de Fourier sont alors entachées d'oscillations non physiques aux petits angles. Au contraire, les méthodes en perturbation thermodynamique ne limitent presque pas la dimension du système à étudier de sorte que la précision aux petits angles est quasi-parfaite du point de vue numérique et permet de tirer des conclusions sur les alliages à seuil de miscibilité.

L'étude sera menée de la façon suivante: dans un premier temps, nous présentons la démarche et la justification des choix restrictifs qui ont dus être faites pour cette étude. Dans une deuxième étape, on déterminera par RPA (voir chapitre 3) les facteurs de structure concentration-concentration  $S_{CC}(\mathbf{q})$  de l'alliage binaire modèle de type A-B à partir du potentiel de Lennard-Jones et l'effet de l'amplitude et du signe du potentiel d'ordre sur ces derniers. Ensuite, nous nous intéressons à l'alliage LiNa pour une étude quantitative de la démixtion à partir des facteurs de structure aux petits angles obtenus d'une part par la transformée de Fourier des fonctions de corrélations de paire calculées par la dynamique moléculaire et d'autre part en utilisant les fonctions de diffusion intermédiaire partielles à  $t=0$   $F_{ab}(\vec{q}, t=0)$ . Cet alliage présente une séparation de phase

pour la composition  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à la température critique  $T_c=577\text{K}$  (figure 5.1). Dans la dernière partie, nous discutons de la pertinence des résultats et les comparons à ceux obtenus à partir des méthodes de dynamique moléculaire quantique.

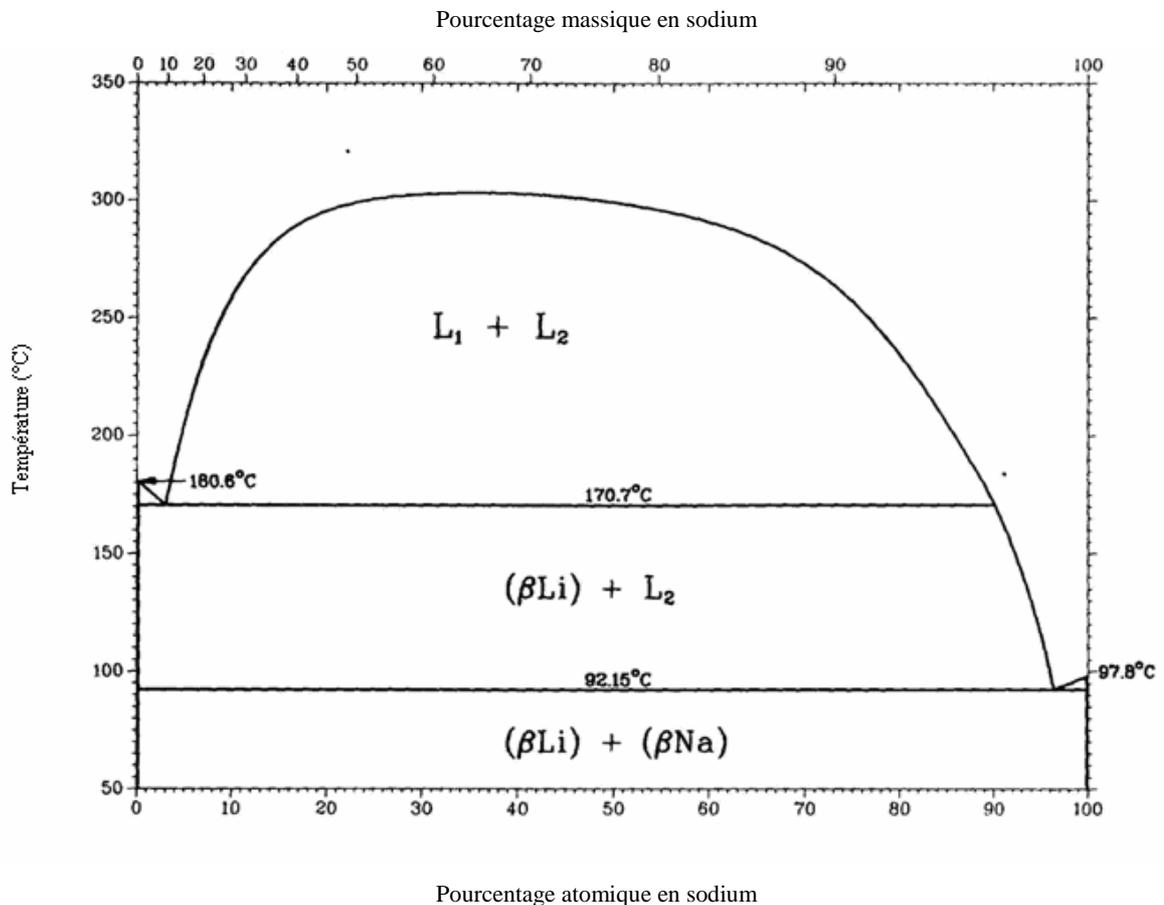


Figure 5.1 : Diagramme de phase de l'alliage LiNa (Massalski, 1990) dans la représentation température-concentration (massique ou atomique).

## 5.2 Grandeurs structurales : point de vue microscopique

### 5.2.1 Cas des alliages métalliques

Dans le cas d'un alliage binaire, la connaissance de trois fonctions de distributions de paires partielles,  $g_{aa}(r)$ ,  $g_{ab}(r)$  et  $g_{bb}(r)$  relatives aux paires d'atomes a-a, a-b et b-b est nécessaire pour décrire la structure. On doit introduire de même, leur contrepartie dans l'espace réciproque, les facteurs de structure partiels  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{ab}(q)$  et  $S_{bb}(q)$ . Dans la littérature, la définition des facteurs de structure partiels n'est pas unique. Ainsi il existe plusieurs formalismes pour représenter la structure d'alliages à deux (et plus) composants: celui d'Ashcroft et Langreth (1967),

celui de Faber et Ziman (1972) et celui de Bhatia et Thornton (1970). Ce dernier est fondamentalement différent des deux premiers.

Soient  $N_a$  et  $N_b$  les nombres d'atomes des espèces a et b dans l'échantillon, de sorte que le nombre total d'atomes diffusant est  $N = N_a + N_b$ . Les concentrations correspondantes sont données par :  $c_a = \frac{N_a}{N}$  et  $c_b = \frac{N_b}{N}$ . La moyenne arithmétique et la moyenne quadratique des facteurs de diffusion atomiques (cas des neutrons) sont notés respectivement (Waseda 1980) :

$$\langle b(q) \rangle = c_a b_a(q) + c_b b_b(q). \quad (5.1)$$

$$\langle b^2(q) \rangle = c_a b_a^2(q) + c_b b_b^2(q). \quad (5.2)$$

### 5.2.1.1 Formalisme d'Ashcroft-Langreth (AL, 1967)

Dans la représentation AL, les facteurs de structure partiels sont exprimés de la façon suivante :

$$S_{ab}(q) = (N_a N_b)^{-1/2} \left\langle \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{k=1}^{N_b} \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{aj} - \vec{r}_{bk})] \right\rangle - (N_a N_b)^{-1/2} \delta_{q,0}. \quad (5.3)$$

où le terme  $\delta_{q,0}$  représente l'intensité de diffusion à  $q=0$  qui est en pratique «oublié» car il n'a de sens physique que pour des valeurs de  $q$  extrêmement proches de 0. A partir des facteurs de structure partiels, on construit le facteur de structure total (AL) :

$$S_{AL}(q) = \sum_a \sum_b (c_a c_b)^{1/2} \frac{b_a(q)b_b(q)}{\langle b^2(q) \rangle} S_{ab}(q). \quad (5.4)$$

### 5.2.1.2 Formalisme de Faber-Ziman (FZ, 1972)

Dans ce formalisme, les facteurs de structure partiels FZ sont reliés aux facteurs de structure partiels AL par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} a_{aa}(q) &= [S_{aa}(q) - c_b] / c_a \\ a_{bb}(q) &= [S_{bb}(q) - c_a] / c_b \\ a_{ab}(q) &= S_{ab}(q) / (c_a c_b)^{1/2} + 1 \end{aligned} \quad (5.5)$$

et le facteur structure total de Faber-Ziman s'écrit :

$$a_{FZ}(q) = \sum_a \sum_b (c_a c_b) \frac{b_a(q)b_b(q)}{\langle b(q) \rangle^2} a_{ab}(q). \quad (5.6)$$

Il convient de noter que les grandeurs  $b_a$  et  $b_b$  sont constantes s'elles caractérisent la diffusion de neutrons.

### 5.2.1.3 Formalisme de Bhatia-Thornton (BT, 1970)

Les facteurs de structure partiels  $S_{NN}(q)$ ,  $S_{CC}(q)$  et  $S_{NC}(q)$  introduits par Bhatia et Thornton sont totalement différents de ceux d'Ashcroft et Langreth ou de ceux de Faber et Ziman.  $S_{NN}(q)$  est un révélateur de l'ordre topologique et caractérise la position relative des atomes quelle que soit leur nature. Le facteur  $S_{CC}(q)$  est une mesure des fluctuations de concentration autour d'une concentration moyenne et rend donc compte de l'ordre chimique au sein de l'alliage.  $S_{NC}(q)$  décrit les corrélations entre les fluctuations de la densité et celles de la concentration et correspond principalement à un effet de taille.

Les facteurs de structure partiels BT peuvent s'exprimer en fonctions des facteurs de structure partiels FZ, (Waseda, 1980) :

- Pour le terme « NN », nous obtenons :

$$S_{NN}(q) = c_a^2 a_{aa}(q) + 2c_a c_b a_{ab}(q) + c_b^2 a_{bb}(q) \quad (5.7)$$

- Pour le terme « CC » :

$$S_{CC}(q) = c_a c_b (1 + c_a c_b (a_{aa}(q) + a_{bb}(q) - 2a_{ab}(q))) \quad (5.8)$$

- Pour le terme croisé « NC » :

$$S_{NC}(q) = c_a c_b (c_a (a_{aa}(q) - a_{ab}(q)) - c_b (a_{bb}(q) - a_{ab}(q))) \quad (5.9)$$

Le facteur de structure total de l'alliage s'écrit en fonction des facteurs de structure partiels de BT,

$$S_{BT}(q) = \frac{\langle b(q) \rangle^2}{\langle b^2(q) \rangle} S_{NN}(q) + \frac{[b_a(q) - b_b(q)]^2}{\langle b^2(q) \rangle} S_{CC}(q) + 2 \langle b(q) \rangle \frac{[b_a(q) - b_b(q)]}{\langle b^2(q) \rangle} S_{NC}(q) \quad (5.10)$$

## 5.3 Thermodynamique de la démixtion

La grandeur énergétique pertinente quant à l'étude des transitions de phase du point de vue thermodynamique, est l'enthalpie libre de Gibbs  $G$ . Pour un mélange

binaire d'espèces a et b, il est d'usage de considérer l'enthalpie libre du mélange  $G_M(P,c)$  ou  $G_M(T,c)$  selon le choix des variables thermodynamiques indépendantes adoptées :

$$G_M = G - c_a G_a^0 - c_b G_b^0. \quad (5.11)$$

où  $G_a^0$  et  $G_b^0$  sont l'énergie libre de Gibbs des deux composants purs. Les isothermes  $G_M(T,c)$  exprimées en fonction de la concentration  $c$  d'un des composants ont l'allure générale montrée sur la figure 5.2.

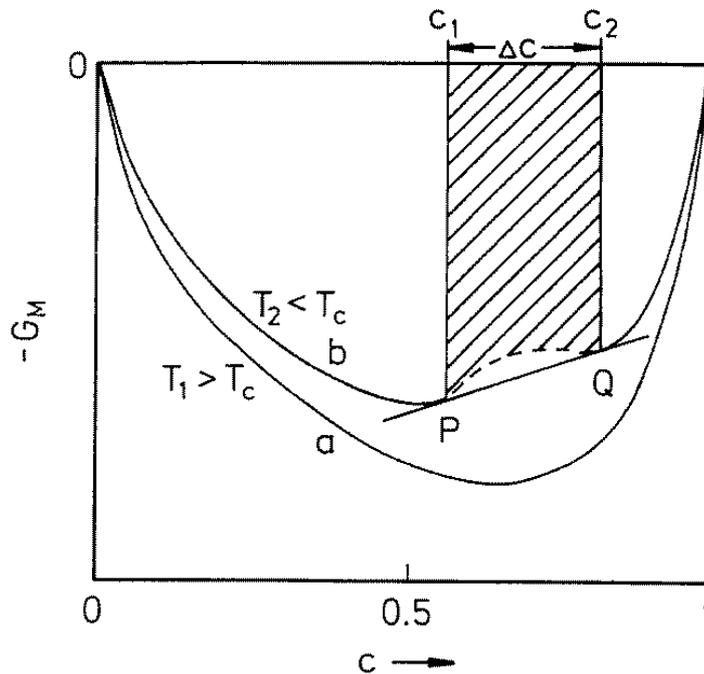


Figure 5.2 : Diagramme de phase schématisant l'énergie de Gibbs de mélange à une température  $T$  constante en fonction de la concentration  $c$ . Courbe (a) :  $T_1 > T_c$  : mixtion complète du mélange. Courbe (b) :  $T_2 < T_c$  : mixtion partielle,  $\Delta c$  représente le gap de miscibilité à la température  $T_2$  (extrait de Singh et Sommer 1997).

Si la courbe représentative ne présente pas de changement de concavité, chaque point de la courbe représente un état d'équilibre stable de la solution homogène à la température  $T$  et à la concentration  $c$ . Si la courbe représentative  $G_M(T,c)$  présente un changement de concavité, la solution homogène est alors instable dans la plage de concentration définie par les points  $(P,Q)$  où la courbure s'inverse. L'ensemble de ces points définit la ligne spinodale qui décrit le lieu des points où la compressibilité du mélange diverge. Une nouvelle stabilité est atteinte par séparation de phase. Les concentrations à la limite de phase sont définies par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases, ce qui

correspond du point de vue géométrique aux points de contact de la tangente commune et de la courbe  $G_M$  (Prigogine et Defay 1954, Guggenheim 1952). L'ensemble de ces points définit la ligne binodale. Entre la binodale et la spinodale le milieu homogène est métastable. Au point critique, de coordonnées  $(T_c, c_c)$ , caractéristique de la démixtion, la binodale et la spinodale sont en contact et à leur maximum. Le point critique vérifie les conditions suivantes (Singh et Sommer 1997) :

$$\left( \frac{\partial^2 G_M}{\partial c^2} \right)_{c=c_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial^3 G_M}{\partial c^3} \right)_{c=c_c} = 0 . \quad (5.12)$$

Comme l'ont montré Bhatia et Thornton (1970), les facteurs de structure partiels sont liés aux grandeurs thermodynamiques par les équations suivantes :

$$S_{CC}(0) = \frac{RT}{\left( \frac{\partial^2 G_M}{\partial c^2} \right)_{T,P}} , \quad S_{NC}(0) = -\delta S_{CC}(0) \quad \text{et} \quad S_{NN}(0) = \frac{\rho_0}{\beta} \chi_T + \delta^2 S_{CC}(0) . \quad (5.13)$$

dans lesquelles les termes  $G$ ,  $\delta$ ,  $\chi_T$  sont respectivement l'enthalpie libre de Gibbs, le facteur de dilatation par rapport à une concentration  $\left( \delta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial c_1} \right)_{T,P} \right)$  et la compressibilité isotherme  $\left( \chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right)$ .

À l'approche du point critique, le facteur de structure partiel  $S_{CC}(0)$  devient infini pour la valeur nulle du module de vecteur de transfert  $q$ . Du point de vue expérimental, une séparation de phase à l'approche du point critique ou de la spinodale (état métastable) dans un mélange binaire se traduit par une forte augmentation des fluctuations de concentration. La relation  $S_{CC}(0)$  est importante en ce sens qu'elle propose une alternative pour prévoir une démixtion sans qu'il soit nécessaire de déterminer la grandeur d'excès  $G_M$ . Cette remarque a toute son importance pour les liquides métalliques car la détermination quantitative théorique de  $G_M$  est paradoxalement plus complexe que celle de  $S_{CC}$ . C'est donc sur cette grandeur que sera focalisée notre étude. En revanche  $S_{CC}(0)$  ne donne accès qu'à la courbe spinodale. Dans un alliage binaire, une homo coordination se traduisant par une tendance à une séparation de phase est

constatée si la condition  $S_{CC}(0) \geq c_a c_b$  est vérifiée. Sinon une tendance à une hétéro coordination se traduisant par une formation d'un composé défini si la condition  $S_{CC}(0) \leq c_a c_b$  est vérifiée. Par contre, si  $S_{CC}(0) \approx c_a c_b$ , l'alliage est idéal.

La transformé de Fourier de  $(S_{CC}/(c_a c_b)) - 1$  est donnée par (Bhatia et Thornton 1970) :

$$\frac{1}{2\pi^2 \rho c_a c_b} \int_0^\infty q \left( \frac{S_{CC}(q)}{c_a c_b} - 1 \right) \sin(qr) dq = g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r) = \frac{g_{cc}(r)}{(c_a c_b)^2}. \quad (5.14)$$

La fonction de corrélation de paire concentration-concentration  $g_{cc}(r)$  est égale à un facteur près à :  $g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r)$ , où la somme  $g_{aa}(r) + g_{bb}(r)$  représente l'homo coordination (préférence à s'entourer d'atomes d'espèces identiques) et où le dernier terme représente l'hétéro coordination (c'est-à-dire que les atomes d'une espèce seront préférentiellement entourés par des atomes de l'autre espèce). La quantité  $g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r)$  est un indicateur précieux de la nature chimique de l'alliage, puisqu'elle est liée au potentiel d'ordre de l'alliage (Singh *et al.* 1997) :

$$V_{ord}(r) = V_{ab}(r) - \frac{V_{aa}(r) + V_{bb}(r)}{2}. \quad (5.15)$$

On constate qu'un mélange présente une tendance à la démixtion si la valeur de  $V_{ord}(r)$  est positive dans la zone des premiers voisins. Le potentiel d'ordre est relié approximativement au facteur de structure partiel  $S_{CC}(q)$  par la relation suivante (Hoshino et Young 1986) :

$$V_{ord}(r) \cong \frac{k_B T}{4\pi^3 \rho} \int_0^\infty \left( \frac{1}{c_a c_b} - \frac{1}{S_{CC}(q)} \right) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq. \quad (5.16)$$

Cet argument a été utilisé par Hoshino et Young (1988) pour montrer la démixtion de l'alliage LiNa qui est un «alliage zéro» (alliage dont l'amplitude de diffusion neutronique moyenne  $c_a \langle b_a \rangle + c_b \langle b_b \rangle = 0$ ) et semble conforté par les mesures de Ruppertsberg et Knoll (1977). Néanmoins, il n'est pas évident que ce critère soit décisif, et la situation est certainement plus subtile car la relation (5.16) résulte d'approximations (Copestake *et al.* 1985).

## 5.4 Effet du potentiel d'ordre sur les facteurs de structure calculés par la méthode RPA. Etude des tendances

Un certain nombre de propriétés dépendent étroitement de l'allure défini par l'équation du potentiel d'ordre. Dans ce paragraphe, nous allons discuter d'un point de vue formel l'effet du potentiel d'ordre sur les facteurs de structure concentration-concentration calculés par la méthode RPA (voir chapitre 3). Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle de potentiel de Lennard-Jones pour un alliage binaire symétrique  $a_{0,5}b_{0,5}$ . Pour faciliter la discussion nous supposerons que les deux éléments a et b sont identiques ( $V_{aa}(r)=V_{bb}(r)$ ): même taille et même profondeur de puits). Nous modifierons uniquement les paramètres de l'interaction A-B (figure 5.3.a) en faisant en sorte que le nœud du potentiel effectif ne bouge pas (voir figures 5.3.b)<sup>1</sup>. Le potentiel de Lennard-Jones est défini par :

$$V_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]. \quad \text{Avec } i, j = a, b \quad (5.17)$$

Nous avons représenté sur la figure 5.3.c, les effets d'un potentiel d'ordre attractif sur le facteur de structure concentration-concentration réduit  $S_{cc}^*(q) = \frac{S_{cc}(q)}{c_a c_b}$  d'un alliage hétéro coordonné aux petits angles et sur la figure 5.3.d le premier pic du facteur de structure. Ainsi lorsque le potentiel  $V_{ab}$  est plus profond que la moyenne de  $V_{aa}+V_{bb}$  (préférence à l'hétéro coordination), nous constatons qu'un prépic apparaît et que sa hauteur augmente avec la profondeur du potentiel d'ordre. La hauteur du pic principal augmente aussi.

Sur la figure 5.3.e, nous avons représenté une situation où  $((V_{aa}+V_{bb})/2)$  est inférieur à  $V_{ab}$ , les effets d'un potentiel d'ordre répulsif (figure 5.3.f) sur le facteur de structure d'un alliage homo coordonné sont représentés sur les figures 5.3.g et 5.3.h. Une remontée du facteur de structure apparaît tout d'abord et se transforme en une divergence lorsque le potentiel d'ordre atteint une valeur «critique». La hauteur du pic principal diminue.

<sup>1</sup> Pour que les paramètres soient représentatifs de métaux liquides, les paramètres  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  du potentiel de Lennard-Jones ont été ajustés sur le minimum du potentiel obtenu avec le modèle de Fiolhais pour le lithium. Ceci nous donne une profondeur de puits de référence de  $0.487 k_B T$  à une température de  $577K$  et un potentiel d'ordre identiquement nul pour cette même profondeur. Ainsi si  $V_{ab}$  avait un puits de cette profondeur, l'alliage serait un alliage de substitution.

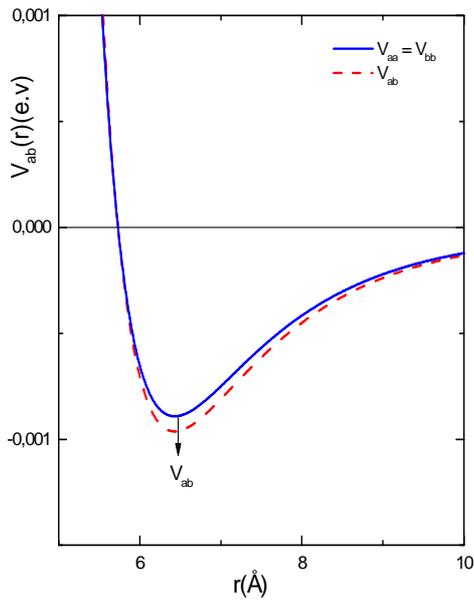


Figure 5.3.a

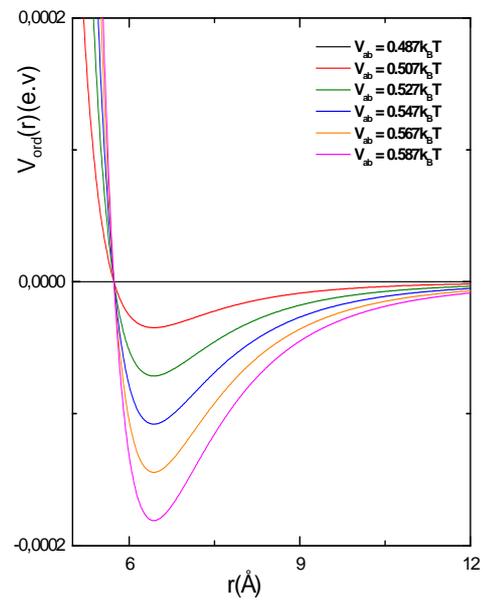


Figure 5.3.b

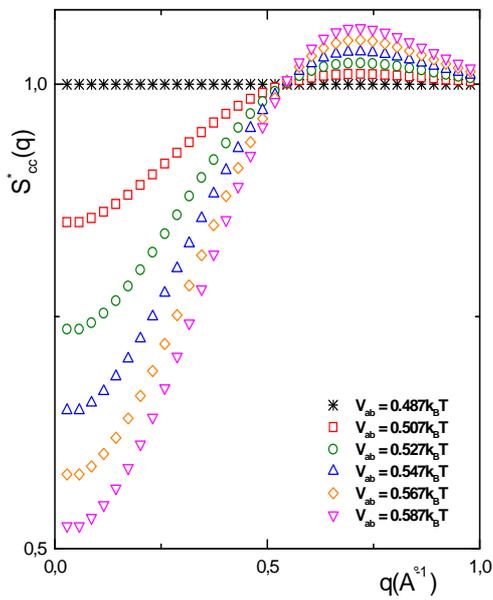


Figure 5.3.c

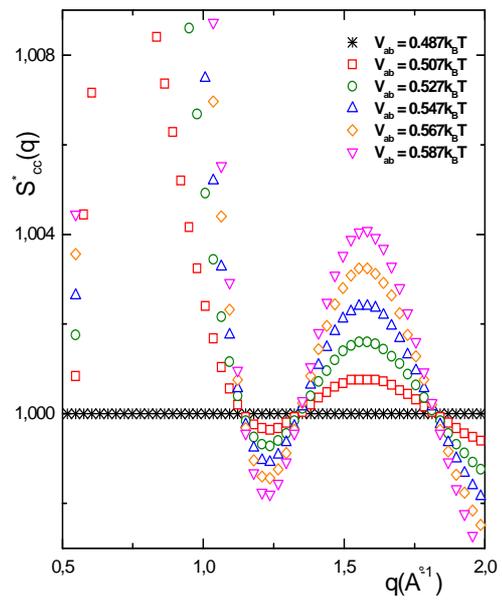


Figure 5.3.d

Figure 5.3 a à d : Effet du potentiel d'ordre sur le facteur de structure réduit  $S_{CC}^*(q)$  d'un alliage hétéro coordonné.

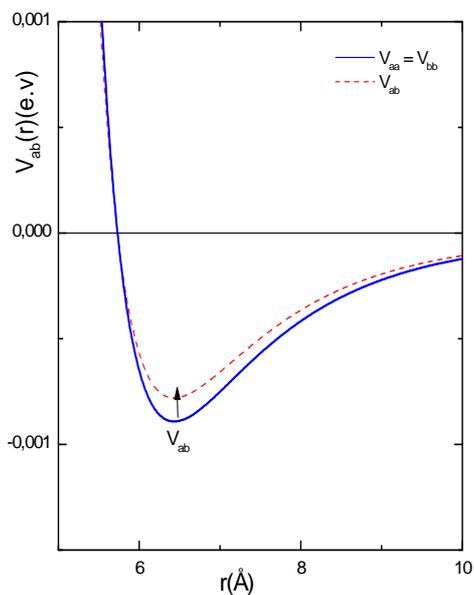


Figure 5.3.e

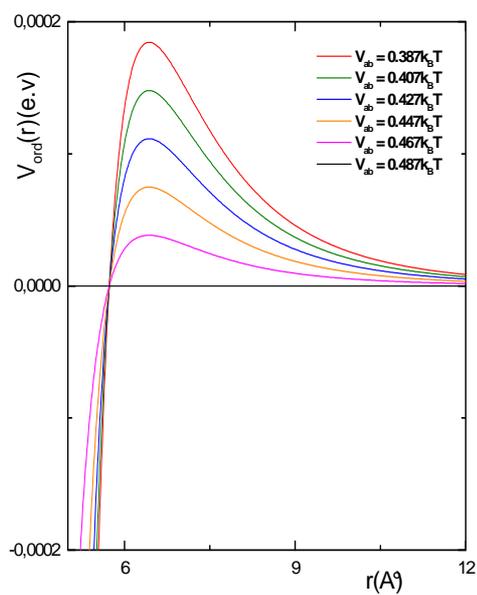


Figure 5.3.f

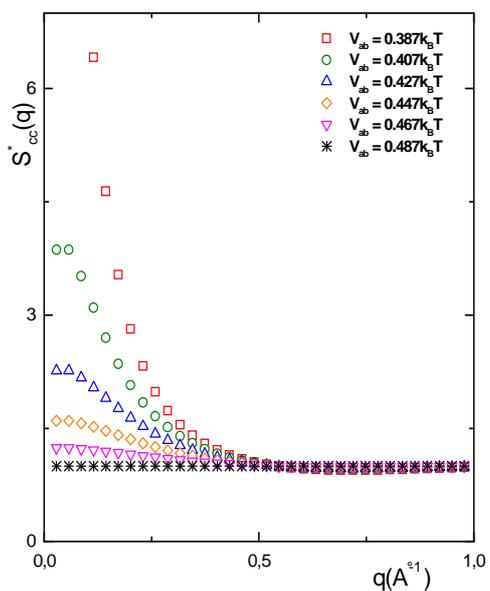


Figure 5.3.g

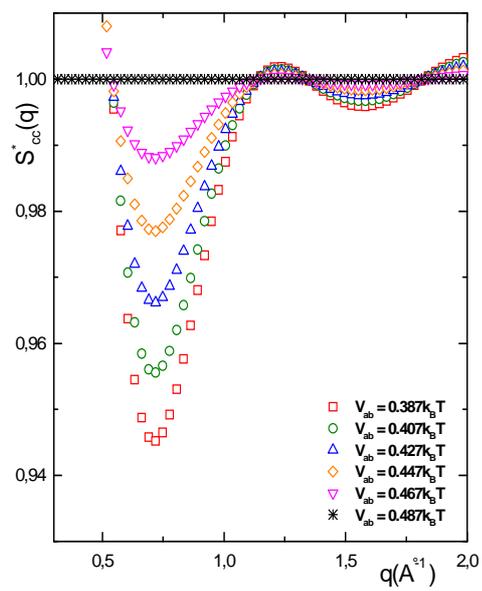


Figure 5.3.h

Figure 5.3 e à h : Effet du potentiel d'ordre sur le facteur de structure réduit  $S_{CC}^*(q)$  d'un alliage homo coordonné.

Nous représentons sur la figure 5.4 les fonctions de corrélation de paire partielles obtenues avec les mêmes potentiels que ceux décrit précédemment avec un potentiel  $V_{ab}$  de profondeur en énergie  $-0.467k_B T$ . On observe particulièrement la valeur du maximum du premier pic de  $g_{AB}$  dont la hauteur est inférieure à la moyenne des hauteurs de  $g_{aa}$  et  $g_{bb}$ . Ceci est une signature d'une tendance à l'homo coordination (critère d'Hoshino 1988).

Au potentiel d'ordre on va faire correspondre une fonction de corrélation de paire concentration-concentration  $g_{cc}(r)$  que nous avons représenté sur la figure 5.4. On observe que cette fonction est toujours positive au delà de la distance interatomique et n'oscille pas autour de zéro. C'est une deuxième signature de l'homo coordination (Grosdidier *et al.* 2005).

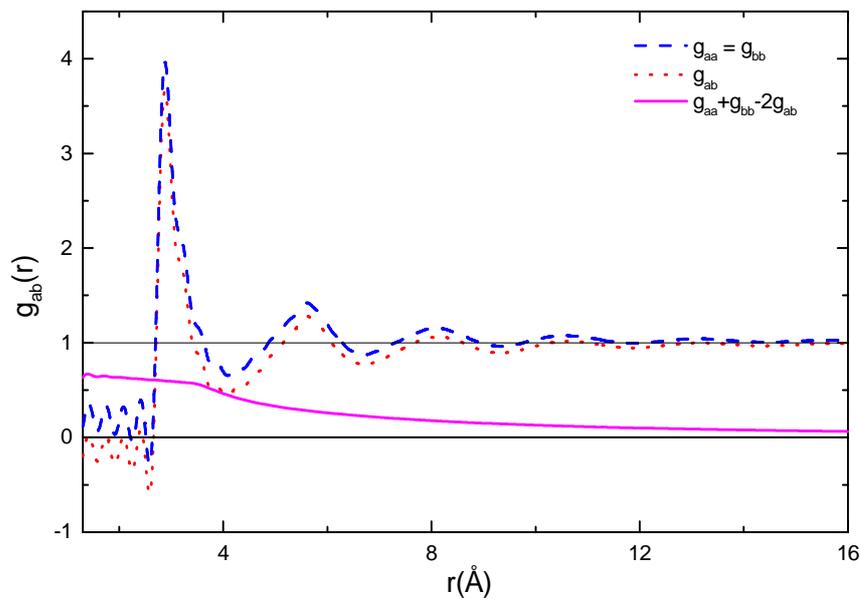


Figure 5.4 : Fonctions de corrélation de paires partielles et fonction de corrélation concentration-concentration de l'alliage correspondant au modèle de Lennard-Jones à  $T=577K$  décrit ci-dessus.

## 5.5 Etude de la démixtion à partir des interactions effectives de paires issues de la théorie des pseudopotentiels

Après l'étude du potentiel modèle ci-dessus et comme nous l'avons indiqué précédemment, seul l'alliage lithium-sodium va être étudié. Cette étude est menée de la façon suivante. Nous avons présenté dans le deuxième chapitre les potentiels effectifs

associés aux différents modèles de pseudopotentiels au voisinage de la concentration critique correspondant au seuil de démixtion. Nous les utilisons pour calculer les facteurs de structure concentration-concentration  $S_{CC}(q)$  respectivement par une méthode analytique (RPA) et par la dynamique moléculaire en utilisant le potentiel de Fiolhais *et al.* Ensuite nous nous intéresserons essentiellement au potentiel nonlocal OMP-II qui, à notre connaissance, n'a jamais été utilisé pour cet alliage. Nous souhaitons détecter une signature de la séparation de phase à partir de  $S_{CC}(q)$  calculé soit à partir de la transformée de Fourier des fonctions de corrélation de paire partielles, soit à partir des fonctions de diffusion intermédiaires partielles  $F_{ab}(\vec{q}, t)$  ci-dessous. Celles-ci conduisent à  $F_{ab}(\vec{q}, t = 0) = S_{ab}(\vec{q})$  d'Ashcroft Langreth, puis en utilisant les relations entre les différentes familles de facteur de structure donnée par Waseda (1980), on calcule les facteurs de structure de Bhatia et Thornton. L'expression de  $F_{ab}(\vec{q}, t)$  est donnée par (Hansen et Mc Donald, 1976) :

$$F_{ab}(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_a N_b}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} \sum_j^{N_b} \exp \left[ i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^a(t + t_0) - \vec{r}_j^b(t_0)) \right] \right\rangle. \quad (5.18)$$

Le symbole  $\langle . \rangle$  signifie qu'il faut faire une moyenne thermodynamique qu'on peut réaliser en faisant une moyenne temporelle sur toutes les valeurs possibles de  $t_0$ . De sorte que :

$$S_{ab}(\vec{q}) = F_{ab}(\vec{q}, 0) = \frac{1}{\sqrt{N_a N_b}} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_j^{N_b} \exp \left[ i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^a(t_0) - \vec{r}_j^b(t_0)) \right]. \quad (5.19)$$

où  $N_a$  est le nombre de particules de l'espèce a et  $\vec{r}_i^a(t)$  est la position à l'instant t de la particule indiquée i de l'espèce a. La moyenne s'effectue également sur tous les vecteurs d'onde de transfert ayant le même module. Pour terminer, nous comparons nos résultats à ceux de l'expérience.

### 5.5.1 Facteurs de structure partiels concentration-concentration: résultats de calculs

Les calculs de dynamique moléculaire ont été effectués avec un nombre d'atomes  $N = 8788$  et avec la fonction d'échange et corrélation VS. Nous savons que la dynamique moléculaire donne de très bons résultats dans l'espace direct mais seulement sur une distance faisant intervenir au mieux 4 à 5 couches de coordinance. De ce fait les

fonctions de corrélation de paire doivent être soit tronquées à 4 ou 5 distances interatomiques, soit être éventuellement prolongées artificiellement. Cela introduit des incertitudes artificielles dans l'espace réciproque, lorsque l'on effectue la transformée de Fourier pour obtenir les facteurs de structure notamment dans la région des petits  $q$  (Harchaoui *et al.* 2007). La dimension finie de la boîte de simulation et la troncature de la fonction de corrélation impliquent que dans la région  $q < 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  les facteurs de structure peuvent présenter un pic localisé suivi d'oscillations parasites qui n'ont pas de sens physique. De ce fait la RPA permet, d'une certaine façon, d'avoir une appréciation plus fiable des phénomènes aux faibles valeurs de  $q$ , au moins pour prédire des tendances qualitatives (Takhtoukh 2007). De ce point de vue, la DM et la RPA deviennent complémentaires, en ce sens que si la DM valide en partie la RPA aux grandes valeurs de  $q$  (région du pic principal des facteurs de structure partiels et au-delà), la RPA complète cette dernière aux petites valeurs de  $q$  (si les perturbations de potentiel sont raisonnables). C'est donc avec ces réserves à l'esprit que nous analysons les résultats exposés dans ce paragraphe.

Nous comparons d'abord sur la figure 5.5 les facteurs de structure partiels (formalisme d'Ashcroft-Langreth) à ceux obtenus par DM et RPA dans le cas de l'alliage critique LiNa décrit par le modèle de Fiolhais *et al.* Cette comparaison appelle plusieurs remarques : tout d'abord les tendances globales indiquées par la RPA sont assez bien confirmées. Néanmoins le facteur de structure  $S_{\text{LiLi}}$ ,  $S_{\text{LiNa}}$  et  $S_{\text{NaNa}}$  sont en moins bon accord quantitatif avec les résultats de la DM au niveau du premier pic. Il est naturel ici de trouver des écarts d'amplitude ou de déphasages aux grandes valeurs de  $q$ , car la mollesse du cœur répulsif du potentiel n'est pas prise en compte dans la RPA. Il n'est donc pas surprenant que le sodium soit le moins bien décrit, puisque qu'il est connu que dans la série des alcalins, à l'exception du lithium, les pseudopotentiels conduisent à des interactions effectives à cœur répulsif mou. Celle-ci nécessite un traitement plus complet par l'ORPA (Regnaut 1981, Hafner 1986), ou d'autres méthodes analytiques qui rétablissent en grande partie un accord quantitatif satisfaisant aux grandes valeurs de  $q$ .

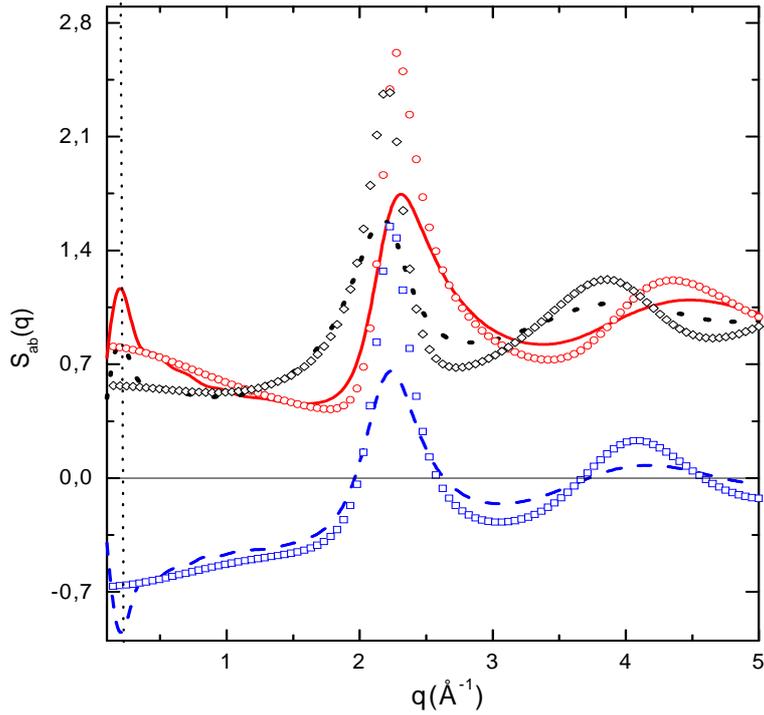


Figure 5.5 : Comparaison des facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth associés au modèle de Fiolhais *et al.* calculés par Dynamique Moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T=577\text{K}$ .  $S_{\text{LiLi}}$ : ligne continue: DM, cercles : RPA ;  $S_{\text{LiNa}}$ : tirets: DM, carrés : RPA ;  $S_{\text{NaNa}}$ : pointillés: DM, losanges : RPA. La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.18 \text{\AA}^{-1}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

Dans notre étude de la démixtion, c'est surtout la région des petites valeurs de  $q$  qui retient notre attention. En ce qui concerne la DM, si  $L$  est la dimension de la boîte de simulation, on s'attend à ce que la région  $q < 4\pi/L$  (Hugouvieux *et al.* 2007) devient imprécise dans l'espace réciproque. Dans le cas présent  $L$  est de l'ordre de 4 ou 5 distances interatomiques, ce qui fixe ici la zone d'incertitude à  $q < 0.30 \text{\AA}^{-1}$  pour une étude avec 2048 atomes,  $q < 0.21 \text{\AA}^{-1}$  pour une étude avec 6912 atomes et  $q < 0.18 \text{\AA}^{-1}$  pour une étude avec 8788 atomes. On montre sur la figure 5.6 la différence entre les trois simulations par DM, lorsque l'on a augmenté le nombre d'atomes. Il est intéressant de souligner que les résultats sont très différents : les oscillations parasites sont faiblement modifiées, les valeurs en  $q=0$  peuvent changer significativement, mais ceci est attendu puisque nous sommes dans une région sans signification physique, par contre si  $q > 0.18 \text{\AA}^{-1}$  les facteurs de structure sont très comparables, ce qui suggère que les simulations DM convergent bien dans cette région.

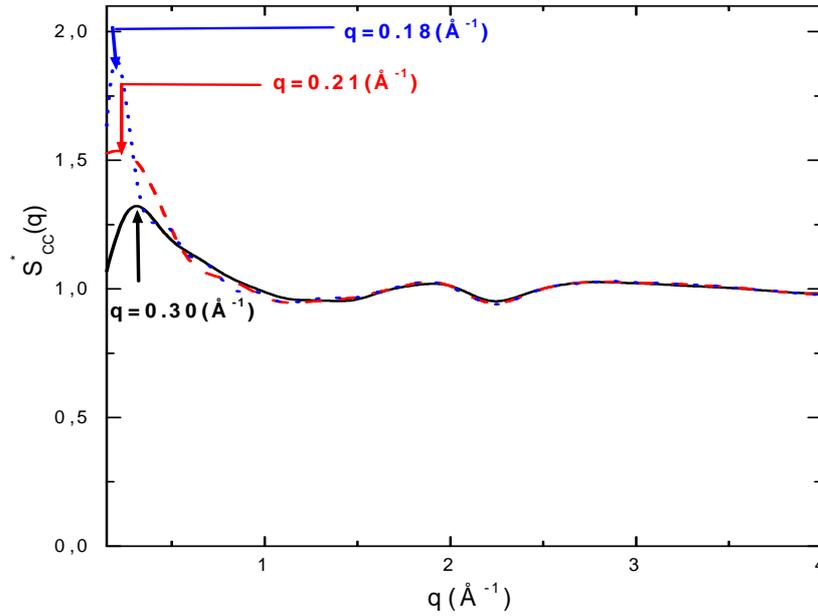


Figure 5.6 : Comparaison des facteurs de structure réduits  $S_{CC}^*$  associés au modèle de Fiolhais *et al.* calculés par Dynamique Moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T=577\text{K}$ , avec 2048 atomes: lignes, 6912 atomes: tirets, 8788 atomes: pointillés. Les flèches délimites les régions  $q < 0.30, 0.21$  et  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

Les facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton correspondant au même modèle de potentiel effectif (Fiolhais *et al.*) obtenus par DM sont représentés sur la figure 5.7 ainsi que le facteur de structure total. L'intérêt de considérer le facteur de structure total dans le cas de l'alliage LiNa critique provient du fait que ce dernier est à la composition critique dans des conditions très proches de celle d'un « alliage zéro » (Feitsma et col. 1975, Ruppertsberg et Knoll 1977), c'est à dire pour lequel la moyenne des longueurs de diffusion cohérente  $\langle b \rangle = 0$  et dont la concentration d'une espèce

vérifie  $c_a = \frac{b_b}{(b_b - b_a)}$ . Dans ces conditions

$$S_{\text{total}} = \frac{\langle b \rangle^2}{\langle b^2 \rangle} S_{\text{NN}}(q) + \frac{(b_a - b_b)^2}{\langle b^2 \rangle} S_{\text{CC}}(q) + 2\langle b \rangle \frac{(b_a - b_b)}{\langle b^2 \rangle} S_{\text{NC}}(q) = \frac{(b_a - b_b)^2}{\langle b^2 \rangle} S_{\text{CC}}(q)$$

de sorte que le facteur de structure total et le facteur de structure partiel concentration - concentration s'identifient à un facteur près, voisin de l'unité. Dans ce cas il est possible par ce biais d'évaluer directement le facteur de structure réduit  $S_{CC}^*(q)$ , comme le montre d'ailleurs clairement la figure 5.7.

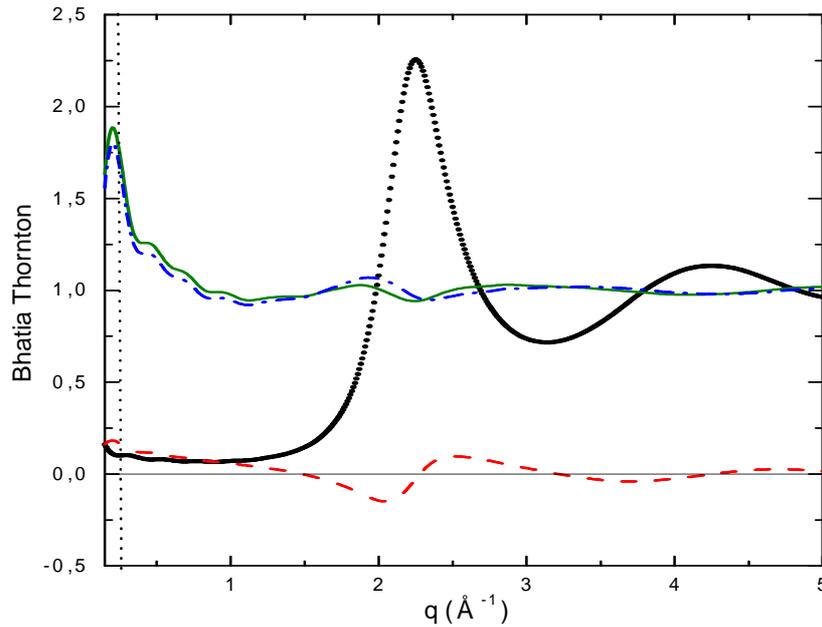


Figure 5.7 : Facteurs de structure de Bhatia-Thornton associés au modèle de Fiolhais *et al.* calculés par Dynamique Moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T=577\text{K}$ . cercles :  $S_{\text{NN}}$ ; tirets :  $S_{\text{NC}}$ ; ligne continue :  $S_{\text{CC}}^*$ ; point tirets :  $S_{\text{total}}$ . La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

La figure 5.8 représente le facteur de structure réduit le seul que nous puissions comparer aux données expérimentales de Ruppertsberg et Knoll (1977). L'ensemble des courbes obtenues montre les mêmes tendances qualitatives, en particulier la remontée du facteur de structure aux petites valeurs de  $q$ . On remarquera que l'expérience montre une ondulation dans la région  $q=2.25\text{\AA}^{-1}$  reproduite par RPA mais très peu visible en DM. Notons que si ces tendances qualitatives sont observées, il est très difficile de juger du point de vue quantitatif puisque la DM introduit des coupures dans l'espace réel, et la RPA bien qu'elle n'introduise pas d'effet de coupure significatif, englobe aussi des approximations assez grossières.

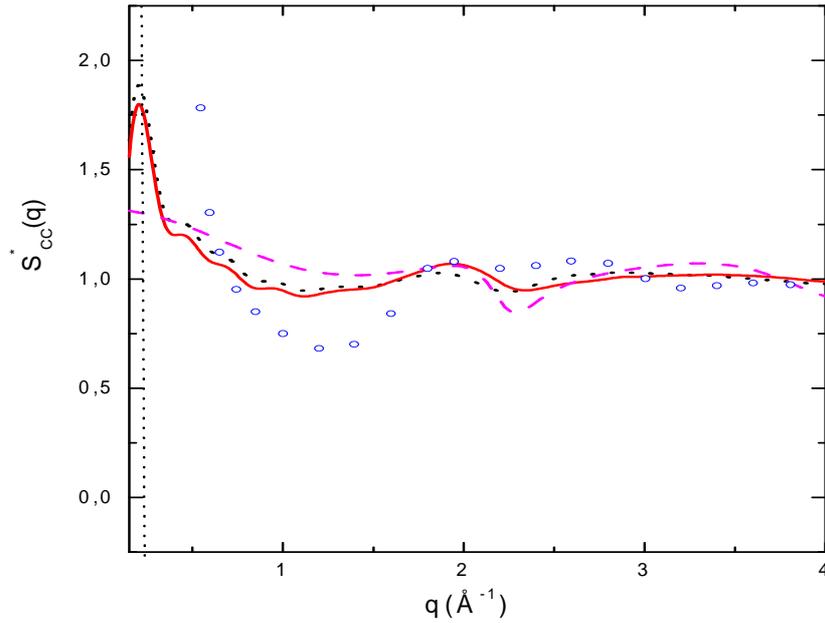


Figure 5.8 : Facteurs de structure réduits  $S_{CC}^*$  de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T = 577\text{K}$  correspondant au modèle de Fiolhais *et al.* dans la région des faibles valeurs de  $q$ . Pointillés ( $S_{CC}^*$ ) ligne continue ( $S_{\text{total}}$ ): DM ; tirets RPA ; cercles expérience (Ruppertsberg et Knoll, 1977). La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 18 \text{ \AA}^{-1}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

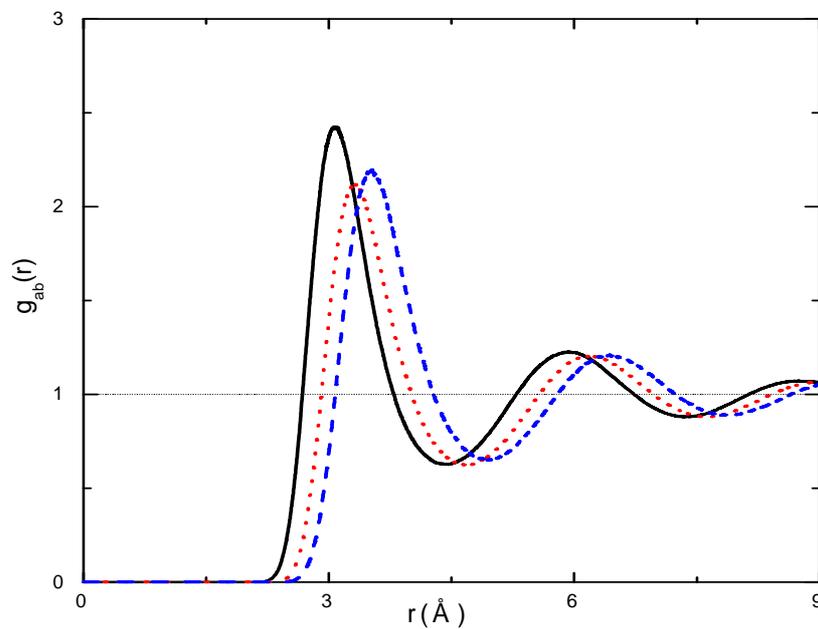


Figure 5.9 : Fonctions de corrélation de paire partielles (DM) de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T = 577\text{K}$  correspondant au modèle de Fiolhais *et al.* (1995).  $g_{\text{LiLi}}$  : ligne continue ;  $g_{\text{LiNa}}$  : pointillés ;  $g_{\text{NaNa}}$  : tirets.

Une autre façon de montrer la tendance à la démixtion consiste à comparer les fonctions de corrélation de paire partielles obtenues par DM. La figure 5.9 montre des pics d'homo coordination plus intenses que le pic d'hétéro coordination à savoir  $\max(g_{ab}) < \max(g_{aa})$  et  $\max(g_{bb})$ . Ce critère a été invoqué par Hoshino pour expliquer les tendances à la démixtion en l'occurrence une séparation en une phase riche en lithium en équilibre avec une phase riche en sodium.

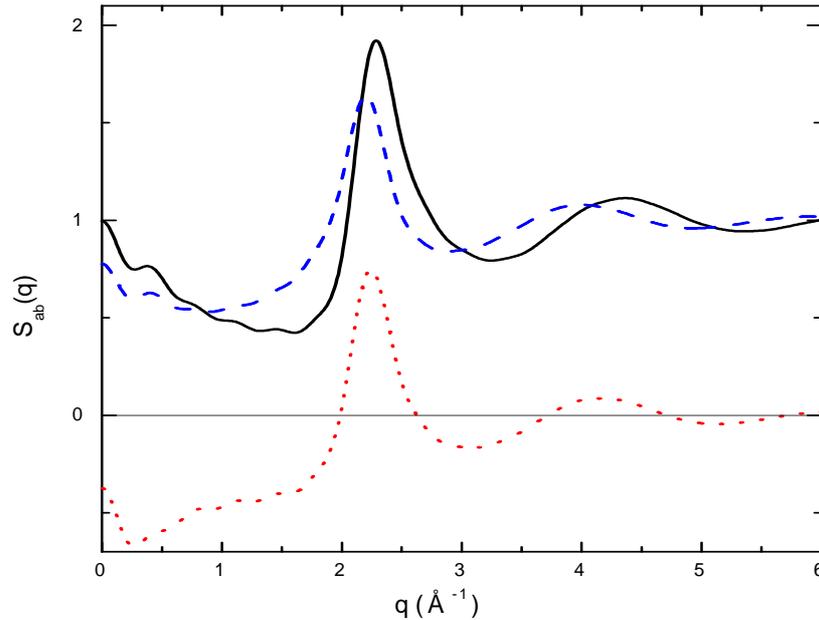


Figure 5.10 : Facteurs de structure partiels Ashcroft-Langreth associés au modèle OMP-II calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à 577K.  $S_{\text{LiLi}}$  : ligne continue ;  $S_{\text{LiNa}}$  : pointillés ;  $S_{\text{NaNa}}$  : tirets.

On peut refaire les mêmes analyses pour le modèle d'OMP-II en utilisant en plus, les fonctions de diffusion intermédiaires  $F_{ab}(\vec{q}, 0)$  calculées par la dynamique moléculaire avec un nombre de 2048 atomes et avec la fonction d'échange et corrélation de Vashista-Singwi. La fonction  $F_{ab}(\vec{q}, 0)$ , nous permet d'obtenir directement sans utiliser la transformée de Fourier, les facteurs de structure partiels  $S_{ab}(q)$  d'Ashcroft et Langreth. Puis en utilisant les relations entre les différentes familles de facteur de structure donnée par Waseda (1980), on calcule les facteurs de structure de Bhatia et Thornton. Les résultats sont indiqués dans la série de figures suivantes qui montrent les mêmes tendances.

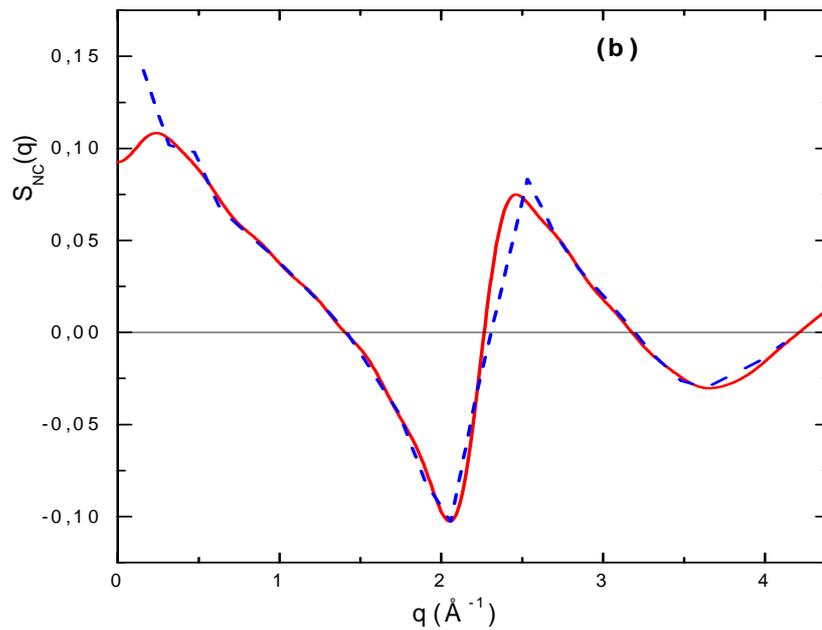
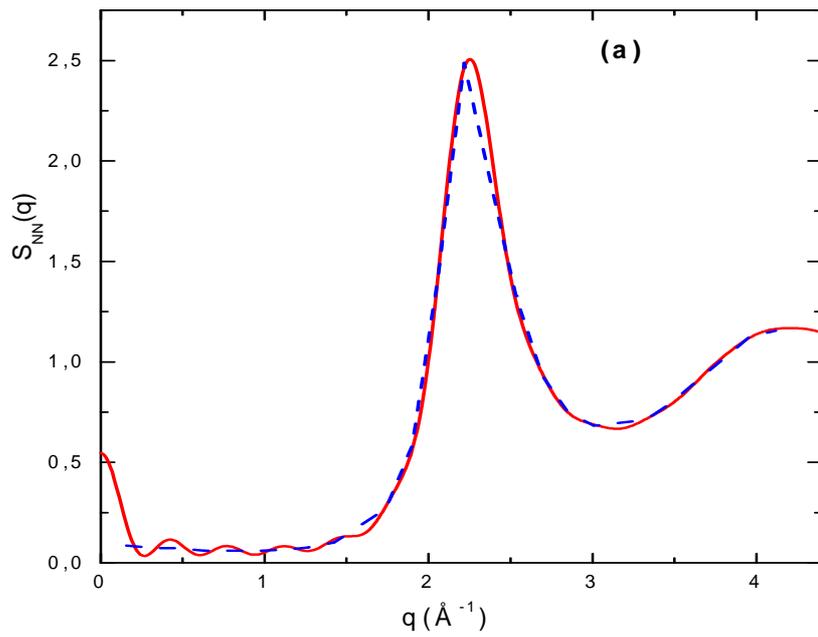


Figure 5.11a-b : Facteurs de structure de Bhatia-Thornton associés au modèle OMP-II calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à 577K. Comparaison lorsqu'on utilise la transformée de Fourier (ligne continue) où les fonctions de diffusion intermédiaires  $F_{ab}(\vec{q},0)$  (tirets) pour différents facteurs de structure:  $S_{NN}$  : (a) ;  $S_{NC}$  : (b).

Sur la figure 5.12 nous présentons nos calculs comparés à l'expérience de Ruppertsberg. L'accord est qualitativement satisfaisant et les différents extrema sont bien représentés mais de manière moins ample. Il est à noter-ci que Mori *et al.* (1992) ont étudié également l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  et obtiennent une démixtion. Ces auteurs associent des pseudopotentiels construits différemment : Bachelet pour Lithium et un modèle local pour le sodium ainsi qu'une fonction diélectrique (Ichimaru et Utsumi 1981) différente de celle qui est considérée ici (Vashista et Singwi 1972). Il en résulte que les facteurs de structure  $S_{\text{CC}}^*(q)$  déterminés par Mori *et al.* (1992) sont comparables à ceux que nous obtenons (figure 5.13). Nous avons représenté sur la figure 5.14 les fonctions de corrélation de paires partielles obtenues par dynamique moléculaire. Les résultats sont indiqués sans commentaires particuliers qui montrent les mêmes tendances montrées précédemment avec le modèle de Fiolhais.

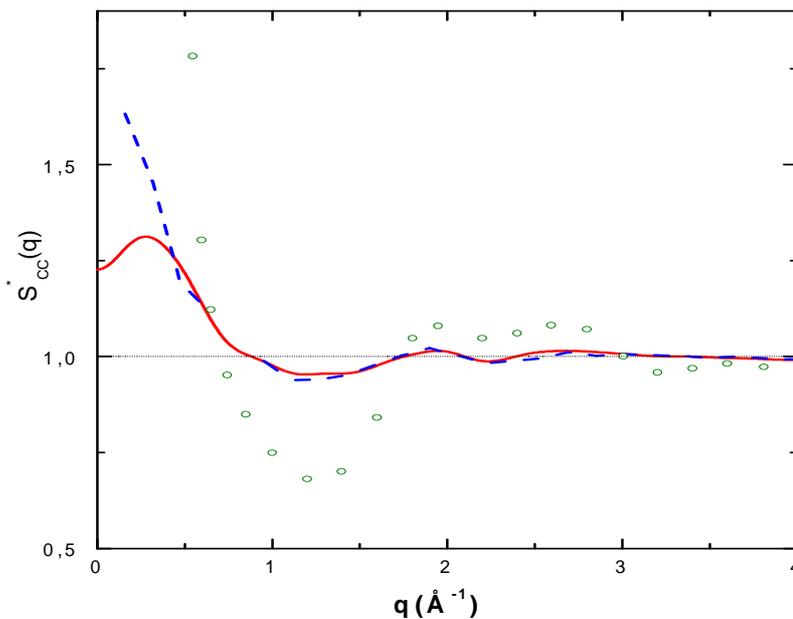


Figure 5.12 : Facteurs de structure réduits  $S_{\text{CC}}^*$  de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à 577K correspondant au modèle OMP-II dans la région des faibles valeurs de  $q$ . Comparaison : ligne continue: lorsqu'on utilise la transformée de Fourier où tirets : les fonctions de diffusion intermédiaires  $F_{\text{ab}}(\vec{q}, 0)$ ; cercles expérience (Ruppertsberg et Knoll (1977)).

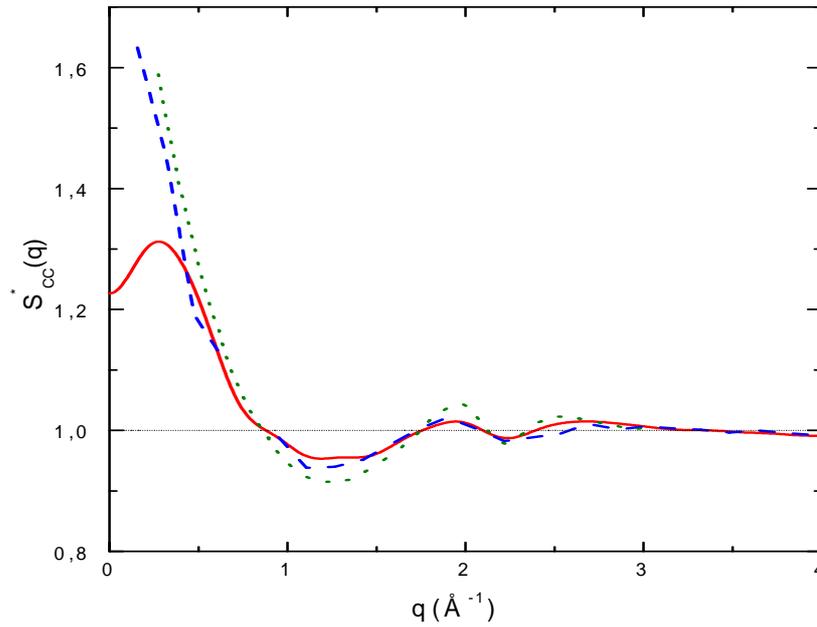


Figure 5.13 : Facteurs de structure réduit  $S_{CC}^*$  de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à 577K correspondant à nos calculs. Ligne continue: lorsqu'on utilise la transformée de Fourier où tirets : les fonctions de diffusion intermédiaires  $F_{ab}(\vec{q}, 0)$ ; pointillés: Mori *et al.* (1992) à  $T=590\text{K}$ .

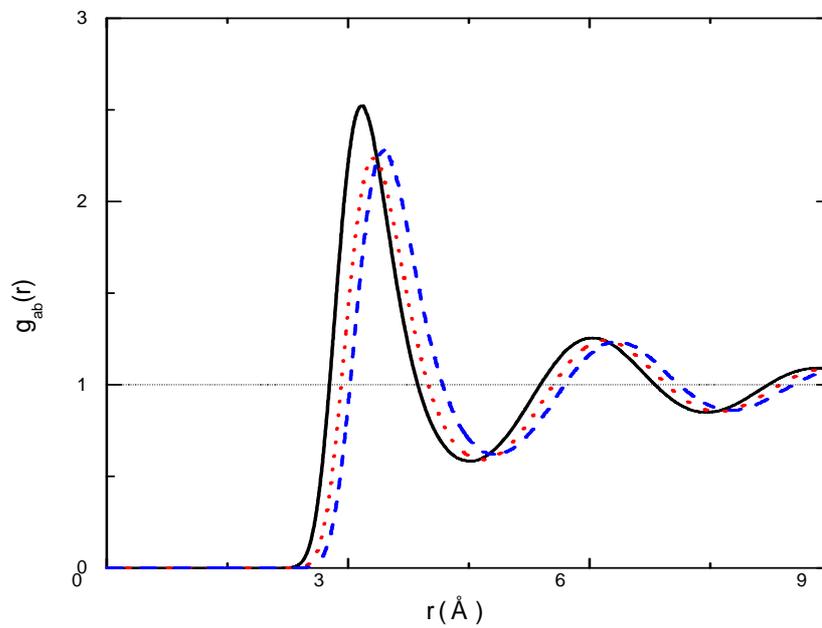


Figure 5.14 : Fonctions de corrélations de paire partielles (DM) de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à 577K correspondant au modèle OMP-II.  $g_{\text{LiLi}}$  : ligne continue ;  $g_{\text{LiNa}}$  : pointillés ;  $g_{\text{NaNa}}$  : tirets.

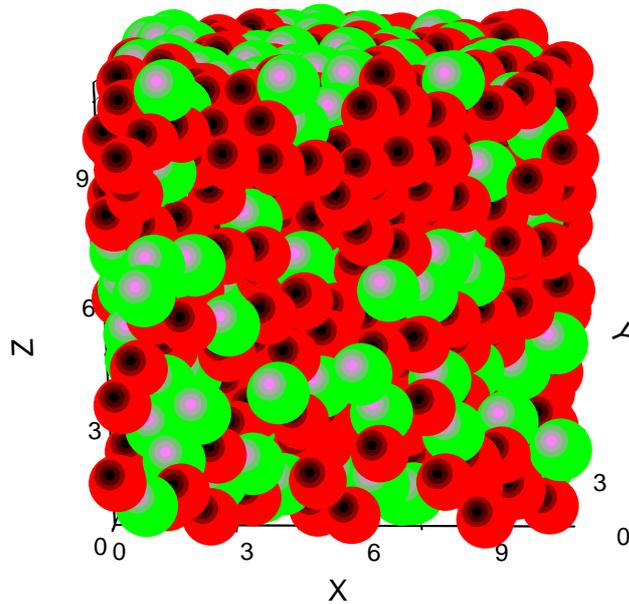


Figure 5.15 : Configuration instantanée de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  (modèle OMP-II) à 577K. Les dimensions X, Y, Z sont en unités réduite ainsi que le diamètre de collision effectif des atomes, boules rouges: Lithium, boules verts: Sodium.

On peut également obtenir une représentation tridimensionnelle des positions des atomes de lithium et de sodium dans la boîte de simulation. Une telle configuration est représentée figure 5.15. Elle a été obtenue à l'aide du logiciel standard ORIGIN après tri des particules Li et Na dans le fichier de stockage des positions. Dans la représentation donnée les axes X, Y, Z de la boîte sont en unités réduites  $r/r_{\min}$ , où  $r_{\min}$  désigne ici le minimum de la position du premier minimum du potentiel du sodium. Les valeurs des diamètres des atomes sont sensiblement ajustées sur celles des diamètres de collisions. Les atomes de lithium apparaissent donc plus petits que le sodium (rapport de taille 0.84). Cette figure suggère bien la formation d'amas de lithium et d'amas de sodium, avec la réserve qu'il ne s'agit que d'une configuration instantanée la configuration suivante pouvant être très différente.

Nous avons aussi utilisé dans notre étude le modèle de Bachelet pour le calcul des fonctions de corrélations de paire  $g_{ab}(r)$  de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  avec 2048 particules. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 5.16. Nous constatons qu'avec ce modèle de potentiel, nous obtenons une tendance à la démixtion qui est moins marquée par rapport à ce qu'on obtient avec le modèle de Fiolhais *et al.* où avec le modèle OMP-II.

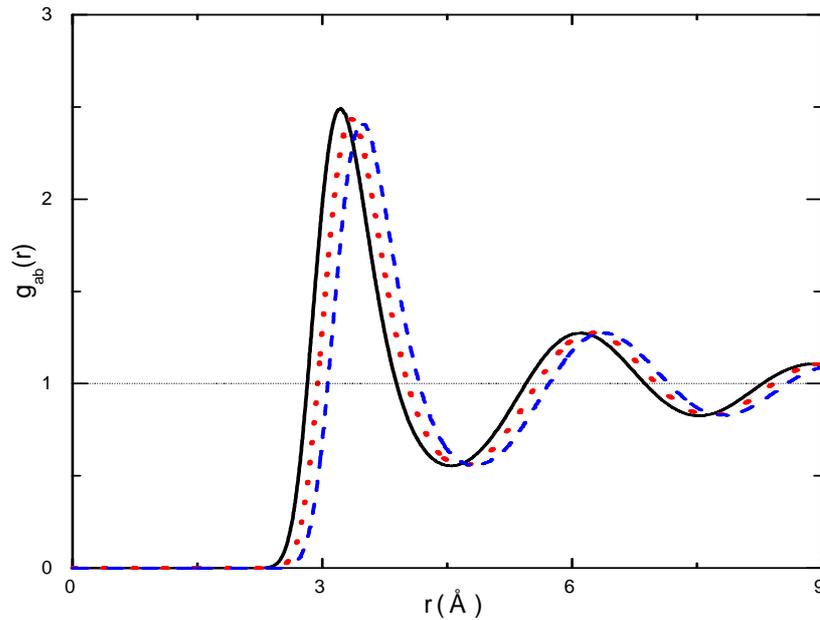


Figure 5.16 : Fonctions de corrélations de paires partielles (DM) de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à 577K correspondant au modèle de Bachelet *et al.* (1982) :  $g_{\text{LiLi}}$  : ligne continue ;  $g_{\text{LiNa}}$  : pointillés ;  $g_{\text{NaNa}}$  : tirets.

## 5.6 Discussion

L'étude menée dans ce chapitre montre que l'on peut prédire d'un point de vue qualitatif la démixtion de l'alliage métallique liquide LiNa à partir de la théorie des pseudopotentiels standard et des potentiels de paire associés. Cette problématique n'est pas nouvelle en soi, puisqu'elle s'est posée très tôt avec la théorie des pseudopotentiels et ses applications aux alliages métalliques de métaux simples. L'étude menée dans ce travail avait pour but de tenir compte de la fonction d'échange et corrélation et des pseudopotentiels. Nous avons donc pu faire une étude comparative de différents modèles de pseudopotentiels (il en existe de nombreux autres) afin d'examiner leur aptitude à prédire la démixtion de l'alliage liquides LiNa. Ainsi, les modèles de Fiolhais *et al.* et OMP-II permettent de prédire une démixtion de LiNa.

Il est remarquable que le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* aussi différent que celui d'OMP-II puissent prévoir tous deux le phénomène de démixtion dans l'alliage étudié ici. Un argument que nous pouvons avancer pour expliquer le succès de ces deux modèles est que tous deux prédisent mieux le facteur de structure du métal pur. Au contraire, le modèle de « *ab initio* » de Bachelet *et al.* est en défaut car au moins un des composants de l'alliage (Li et Na) est mal décrit à l'état pur, notamment, aux petits

angles. Le modèle de Fiolhais *et al.* nous a permis accessoirement d'utiliser la RPA sans ambiguïté et de l'utiliser pour l'analyse aux petits angles. Ainsi, Le modèle de Fiolhais apparaît donc comme un modèle assez transférable du corps pur à l'alliage (au moins pour les métaux étudiés ici). Au plan quantitatif nous avons vu que la RPA nous a permis d'avoir  $S_{cc}^*(0)$  qui est difficile à calculer par la DM à cause des erreurs et des oscillations parasites induites par les dimensions limitées des boîtes de simulation. Dans ce cas ci, l'appréciation de la divergence de  $S_{cc}^*(0)$  sera d'autant plus délicate par la transformée de Fourier. Cette remarque étant faite, un autre élément que nous avons pu mettre en avant, est le calcul de la fonction de diffusion intermédiaire  $F_{ab}(\vec{q},0)$ . L'intérêt d'utiliser cette fonction, nous permet d'avoir les facteurs de structure de Bhatia et Thornton et en particulier  $S_{cc}^*(0)$  sans utiliser la transformée de Fourier.

Il apparaît donc que la théorie de la démixtion peut s'expliquer par des pseudopotentiels simples ayant petit nombre de paramètres ajustés sur le corps pur. Ces résultats vont dans le même sens que ceux effectués récemment sur l'alliage K–Cs (Wax et Jakse 2007). A côté de ce point de vue qui permet d'envisager des analyses plus systématiques, il existe des méthodes de dynamique moléculaire quantique plus élaborées (Gonzalez *et al.* 2003, Cabral *et al.* 1999) qui prennent en compte la modification de la répartition électronique à chaque nouvelle configuration ionique après déplacements. Ces méthodes sont, bien entendu, en elles mêmes plus exactes que celle de la théorie des pseudopotentiels, mais elles se prêtent difficilement à l'étude de grands échantillons. Nous montrons dans la dernière figure 5.17 les résultats obtenus par Cabral *et al.* (1999) pour l'alliage LiNa. Ceux-ci sont très comparables à ceux obtenus par Senda *et al.* (1998) avec les pseudopotentiels que nous avons considérés.

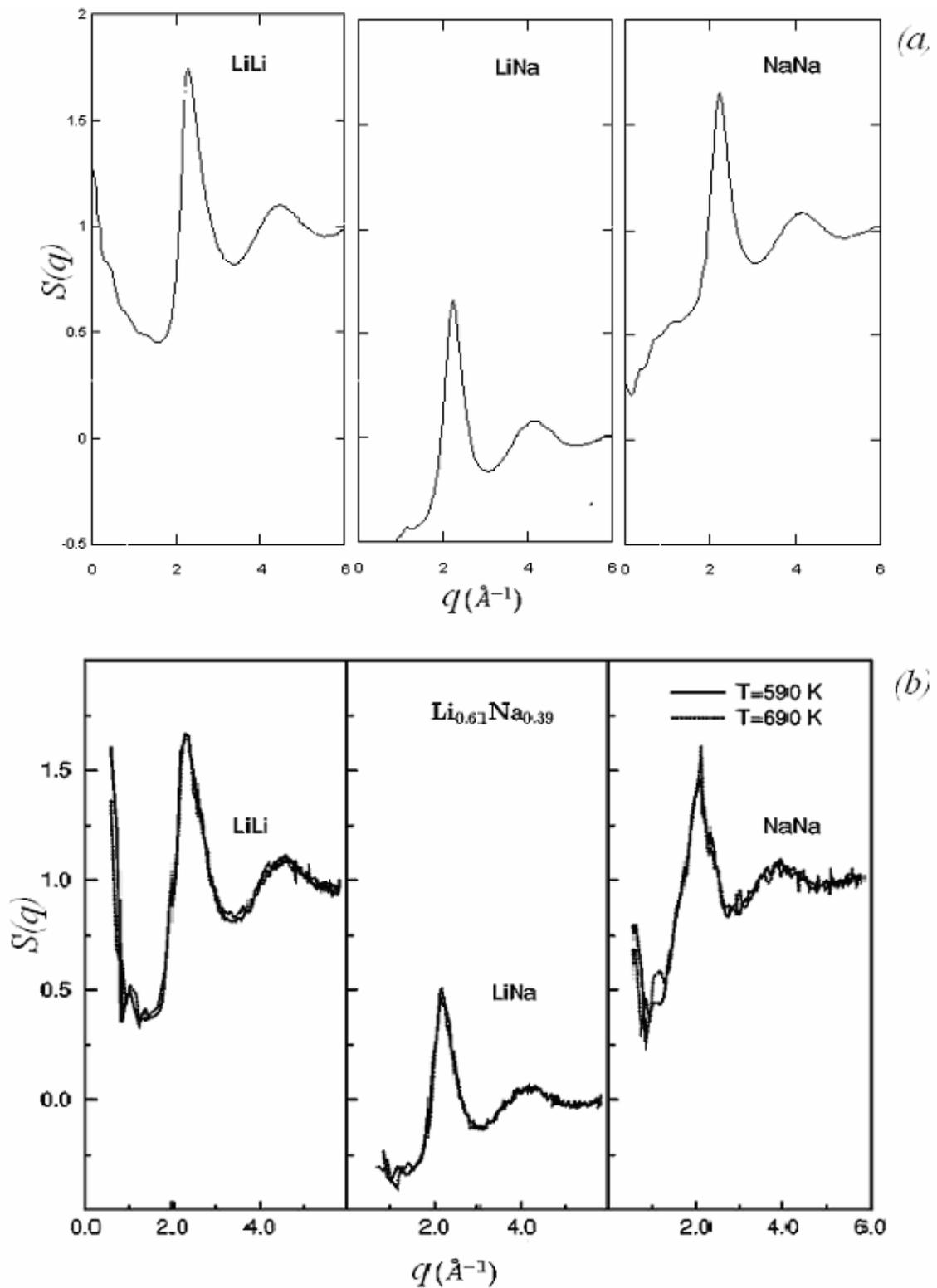


Figure 5.17: (a) les facteurs de structure partiels par DM classique de  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T= 577\text{K}$  ligne continue (b) facteurs de structure partiels de  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T= 590\text{K}$  ligne continue et  $T= 690\text{K}$  pointillé, Cabral *et al.* (1999).

## Bibliographie du chapitre 5

- Ashcroft N. W. et Langreth D. C., Phys. Rev., **159**, 500 (1967)
- Bachelet G. B., Hamann D.R. et Schlüter M., Phys. Rev., **B, 26**, 4199 (1982)
- Bhatia A. B., Liquid Metals. Inst Phys. Conf. Ser., 30, Bristol IOP (1976)
- Bathia A.B. et Thornton D. E., Phys. Rev., **B, 2**, 3004 (1970)
- Copestake A. P., Evans R., Ruppertsberg H. et Schirmacher W., J. Phys. **F13**, L105 (1985)
- Costa Cabral B.J. et Martins J. L., J. Chem. Phys. **111**, 5067 (1999)
- Faber T. E. et Ziman J. M., Phil. Mag., **11**, 153 (1972)
- Feitsma P. D., Hallers J. J., Werf F. V. W. et van der Lugt W., Physica., **B, 79**, 35 (1975)
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M et Brajczewska M., Phys. Rev., **B, 51**, 14001 (1995); erratum **53**, 13193 (1996)
- Gonzalez D. J., Gonzalez L. E., Lopèz J. M. et Stott M. J., Europhys. Lett., **62**, 42 (2003)
- Grosdidier B., Ben Abdellah A. et Gasser J. G., Phys. Rev., **B, 72** (2005)
- Guggenheim E.A., Mixtures, Oxford University Press (1952)
- Hafner R. J., From Hamiltonians to Phase diagrams. Ed.Springer Berlin (1986)
- Hansen J. P. et Mac Donald I.R., "Theory of simple liquids", Academic press, London (1986)
- Harchaoui N., Hellal S., Grosdidier B. et Gasser J. G., 13<sup>e</sup> Journées de la simulation numérique 7-8 Juin 2007. Université de Paris 6 //www. insp.jussieu fr /jsnum
- Hoshino K. et Young W. H., J. Phys. F : Metal. Phys., **16**, 1671 (1986)
- Hoshino K., Silbert M., Statford et Young W. H., J. Phys. F : Metal. Phys. **17**, L49 651 (1987)
- Hoshino K. et Wering J. J., J. Phys. F: Met. Phys., **18**, L23 (1988)
- Hoshino K., et Young W. H., Z. Phys. Chem. Neue Folge **156**, 651 (1988)
- Hoshino K., et Young W. H., J.Non Crystalline Solids., **117-118**, 35 (1990)
- Hugouvieux V., Farhi E., Johnson M. R., Juranyi F., Bourges P et Kob W., Phys. Rev., **B, 75**, 104208 (2007)
- Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M et Kelly K. K., Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (Metals Park, OH: American Society for Metals) (1973)
- Ichimaru S. et Utsumi K., Phys. Rev., **B, 2**, 7385 (1981)

Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R. et Kacprzak “Binary alloys phase diagrams” A. S. M. Publ. (1990) I.B.S.N.n°:0-87170-403-X and 0-87170-406-4

Mori H., Hoshino K. et Watabe M., J. Phys.Soc. Jap., **4**, 1218 (1992)

Olesinski R. W et Abbaschian G. J., Bull. Alloy Phase Diag **5**, 271 (1984)

Predel B., Landolt-Bornstein, Group IV: Macroscopic Properties of Matter vol 5a-f, Ed O Madelung (Berlin: Springer) (1995)

Prigogine I. et Defay R., Chemical thermodynamics, London, Longmans Green (1954)

Regnaut C., Thèse de Doctorat d’Etat (Université Paris 6, 1981).

Ruppertsberg H. et Knoll W. Z., Naturf. **32A**,1375 (1977)

Saboungi M. L., Fortner J., Richardson J.W., Petric A., Goyle M. et Enderby J.E., J. Non Cryst. Sol., **156**, 356 (1993)

Senda Y., Shimojo F. et Hoshino K. J., Phys.Soc. Jap., **67**, 2753 (1998)

Singh R. N. et Sommer F., Rep. Prog. Phys., **60**, 57 (1997)

Sommer F., J. Non Cryst. Sol., **117**, 505 (1990)

Takhtoukh A., Thèse de Doctorat de spécialité, université de Metz (2007)

Vashista P. et Singwi K. S., Phys. Rev., **B, 6**, 875 (1972)

Waseda Y., The Structure of non Crystalline Materials, Mc Graw-Hill. New York (1980)

Wax J. F., Albaki R. et Bretonnet J. L., Phys. Rev., **B, 62**, 14818 (2000)

Wax J. F et Jakse N., Phys. Rev., **B, 75**, 024204 (2007)

Young W. H., Rep. Prog. Phys., **55**, 1769 (1992)

Yu S. K., PhD Thesis University of Stuttgart (1994)

# Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons rendu compte de la structure ionique des métaux simples à l'état liquide à partir d'une description des forces interatomiques par des potentiels effectifs de paires. La théorie développée a été appliquée avec succès à quelques métaux alcalins (Li, Na, K) et à l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  pour lequel le phénomène de ségrégation suscite toujours un très grand intérêt de la part des chercheurs. Cette modélisation des métaux simples à l'état liquide par une « théorie de paires » (Egelstaff 1994, Hafner 1987) comprend deux aspects importants. Le premier est relatif au traitement quantique de la liaison métallique. Le formalisme utilisé intègre la méthode du pseudopotentiel dans un développement en perturbation au second ordre des niveaux d'énergie électronique. Nous ainsi avons mené les calculs de structure électronique en considérant successivement trois modèles de pseudopotentiels :

- Le modèle de pseudopotentiel optimisé de Shaw. Celui-ci est construit dans l'esprit de la méthode du défaut quantique (QDM) en ajustant ses paramètres sur les propriétés spectroscopiques de l'ion isolé. Il est non local et dépendant de l'énergie. Cette dépendance en énergie implique que l'énergie de Fermi soit calculée dans une échelle absolue. La méthode proposée par Animalu et Heine et modifiée par Ballentine et Gupta, exige la connaissance des énergies de cohésion et d'ionisation. Dans le cas des alliages métalliques pour lesquels cette méthode est difficilement applicable, nous avons utilisé pour le calcul du potentiel de paires une méthode de calcul auto cohérent de l'énergie de Fermi selon une procédure proposée par Hallers *et al.* pour le transport électronique.

- Le modèle de pseudopotentiel de Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS). Ce modèle dit à « norme conservatrice », est construit à partir d'un calcul « all electrons » pour un état de référence qui est celui de l'atome neutre isolé. Les qualités de transférabilité de ce modèle reposent sur les propriétés dites des « dérivées logarithmiques ». Non local il est néanmoins indépendant de l'énergie de sorte que certaines des difficultés rencontrées avec le modèle de Shaw sont sensées être éludées (calcul de l'énergie de Fermi, arbitraire dans le choix de la représentation spatiale de la lacune de charge, utilisation de plusieurs masses effectives, etc.).

- Le modèle de pseudopotentiel semi empirique de Fiolhais *et al.* Avec ce modèle local et indépendant de l'énergie, les calculs sont beaucoup plus simples car les facteurs de forme « nus » ou écrantés, ainsi que la « caractéristique-énergie-vecteur-d'onde normalisée » sont présentés sous des formes analytiques. Son expression donnée à priori, comprend deux paramètres ajustés sur quelques valeurs de la densité électronique du métal à l'état solide déduite d'un calcul de DFT.

Ces trois modèles de pseudopotentiels sont de type « *ab initio* » car ils ne sont pas construits à partir de données expérimentales relatives aux grandeurs macroscopiques. Leur écrantage autocohérent par la fonction diélectrique est réalisé de manière appropriée en tenant compte de leur nature locale ou non locale et de leur dépendance ou non de l'énergie. L'expression de la fonction diélectrique choisie qui prend en compte au mieux de l'échange et corrélation est celle de Vashista et Singwi. D'autres expressions physiquement acceptables mais plus compliquées, ont été également testées dans nos calculs. Elles conduisent toutes à des résultats sensiblement similaires. Ceci suggère que les effets d'échange et de corrélation ont peu d'incidence sur le comportement du potentiel effectif des métaux monovalents. L'allure des potentiels effectifs calculés est caractéristique des métaux simples monovalents avec un minimum principal négatif aux distances correspondant à celles des premiers voisins et avec des oscillations de Friedel très amorties. Nous avons fait une analyse détaillée de l'influence de différents paramètres sur le comportement du potentiel effectif. Cette influence est surtout notable quant à la profondeur du premier minimum. On retiendra que la profondeur de ce minimum est plus importante dans le cas des modèles de pseudopotentiels « first principles » que dans le cas du modèle de Fiolhais *et al.*

Le second aspect de notre travail concerne le calcul de la structure ionique à partir des potentiels effectifs dérivés des modèles de pseudopotentiels ci-dessus. Nous avons emprunté deux voies. La première use d'une méthode analytique dite des « perturbations thermodynamiques » et qui est issue de la mécanique statistique : la RPA et sa version optimisée l'ORPA. Les méthodes analytiques sont basées sur des hypothèses et approximations plus ou moins pertinentes. Elles ont un double avantage sur les méthodes de simulations numériques : leur mise en oeuvre est rapide et qui plus est, le facteur de structure statique est aussi calculé pour les petits vecteurs d'onde de diffusion. Cependant, nos calculs réalisés n'ont pas pour seul objectif de calculer la structure ionique. Ils ont aussi pour finalité de tester les modèles de pseudopotentiels ci-dessus quant à leur aptitude à décrire les propriétés des métaux alcalins pour un environnement chimique complexe (métal pur ou alliage à état liquide). Les méthodes

de simulations numériques plus « exactes » sont alors mieux fondées pour mener une telle analyse. Cependant, le temps de calcul nécessaire croît d'autant plus que le nombre de particules considérées est important. Qui plus est, le calcul du facteur de structure n'est pas possible pour des petits vecteurs d'onde de diffusion.

L'application des deux méthodes d'analyse de la structure ionique pour les métaux purs (méthode analytique et simulation numérique par la dynamique moléculaire) montre que le modèle de pseudopotentiel optimisé de Shaw et celui de Fiolhais *et al.* reproduisent correctement bien le comportement des facteurs de structure expérimentaux des métaux alcalins étudiés. Il ressort toutefois de ces calculs que la structure ionique des alcalins est moins bien représentée avec le modèle de pseudopotentiel BHS.

Le troisième aspect de notre travail concerne les propriétés dynamiques individuelles et collectives. Nous avons présenté les résultats d'une étude systématique des propriétés dynamiques des métaux alcalins effectuée exclusivement avec la dynamique moléculaire menée avec le pseudopotentiel de Shaw (OMP-II). Nous avons examiné en particulier l'influence relative de la température et de la densité sur la VACF, le spectre de fréquence et le coefficient d'autodiffusion de ces éléments. La comparaison avec d'autres travaux théoriques et avec les données expérimentales est très satisfaisante, montrant que le choix des interactions est tout à fait adapté.

L'une des plus importantes contributions issue de ce travail concerne l'alliage à « gap de miscibilité »  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$ . Nous avons ainsi montré que le modèle de pseudopotentiel optimisé de Shaw prédit bien la démixtion montrée principalement par la divergence du facteur de structure de corrélation  $S_{CC}(q)$  aux faibles valeurs de  $q$ . Clairement, l'utilisation de potentiels de paires décrit la structure dans le cas des métaux purs pour lequel la densité est homogène. Dans le cas d'un alliage au seuil de démixtion, la densité fluctue énormément, les méthodes de simulations « *ab initio* » de type Car-Parrinello devraient donner des résultats plus probants mais au prix de calculs longs et d'intervalles de temps de simulations beaucoup plus petits. Il reste que ces résultats probants publiés dans des revues internationales constituent une étape qui devra être suivie par d'autres. En effet, l'exploration des propriétés de transport atomique (coefficient de diffusion) et celles relatives aux excitations collectives (facteur de structure dynamique, vitesse de propagation du son, viscosité, conductivité thermique) est d'un intérêt considérable à la fois d'un point de vue fondamental et appliqué.

## Annexe A

### Energie de Fermi et la notion du «core shift»

#### A.1 Introduction

La notion de «core shift» (CS) ou décalage d'énergie de cœur, est étroitement liée aux potentiels modèles dépendants de l'énergie comme ceux de type Heine-Abarenkov (HA) et Animalu-Shaw-Harrison (ASH). Cette quantité est évaluée, dans le cas d'un métal pur, à partir de données expérimentales relatives à l'énergie de cohésion et à l'énergie d'ionisation. D'après l'équation (1.56), les paramètres du modèle dans le métal doivent être évalués à l'énergie  $E_F - CS$ . D'autre part, une longue expérience dans les calculs, montre que ces paramètres dépendent de l'énergie de façon quasi linéaire. Ce point est particulièrement important puisqu'il montre que l'on peut aussi les calculer à une énergie arbitraire, en utilisant la relation :

$$A_\ell(E) = A_\ell(0) + E \left[ \frac{\partial A_\ell(E)}{\partial E} \right]_{E=0} . \quad (\text{A.1})$$

ou bien en considérant l'énergie de Fermi  $E_F$  dans une échelle absolue :

$$A_\ell(E) = A_\ell(E_F) + (E - E_F) \cdot \left[ \frac{\partial A_\ell(E)}{\partial E} \right]_{E=0} . \quad (\text{A.2})$$

Le calcul des paramètres du potentiel pour le métal nécessite donc la connaissance de l'énergie de Fermi et du «core shift».

#### A.2 Evaluation de l'énergie de Fermi

La détermination de l'énergie  $E_F$  d'un électron au niveau de Fermi n'est pas un problème simple. Animalu et Heine (1965) ont proposé d'utiliser une méthode due à Seitz (1940) et d'écrire :

$$E_F = E_B + \frac{k_F^2}{2m^*} \quad \text{et} \quad E'_F = E_F - CS \quad (\text{A.3})$$

$E'_F$  est l'énergie qu'il faut prendre en compte dans le calcul des  $A_\ell$  au niveau de Fermi.

$E_B$  est l'énergie du fond de la bande de conduction dans une échelle absolue.

Ceci étant, Animalu et Heine (1965) évaluent l'énergie  $E_F$  en tenant compte de l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}(r_s)$  et de la contribution au potentiel chimique  $\mu_{xc}(r_s)$  due à l'échange et corrélation dans un gaz d'électrons de densité uniforme (Nozières et Pines, 1958). L'expression qu'ils donnent est la suivante :

$$E_F = -EMI - ECO - \frac{3k_F^2}{5m^*} + \frac{k_F^2}{2m^*} + \mu_{xc}(r_s) - E_{xc}(r_s) + \frac{3Z_v}{5R_a}. \quad (\text{A.4})$$

Dans cette expression, le rayon de la sphère de Wigner-Seitz  $R_a$  et le rayon électronique  $r_s$  sont définis respectivement par :

$$\frac{\Omega}{N} \equiv \Omega_0 \equiv \frac{4}{3}\pi R_a^3 \quad \text{et} \quad \frac{\Omega}{Z_v N} \equiv \Omega_s \equiv \frac{4}{3}\pi r_s^3 \quad (\text{A.5})$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans l'échantillon de métal de volume  $\Omega$ .

Dans les calculs, la connaissance de l'énergie d'ionisation  $EMI$  et celle de cohésion  $ECO$  est indispensable.

### A.3 Evaluation du « core shift »

Le «core shift» provient de l'énergie d'interaction de l'électron étudié avec les cœurs et avec les autres électrons de valence. Son expression correspond à l'énergie potentielle d'un électron au sein d'une sphère de rayon  $R_a$  contenant une charge  $Z_v$  sans omettre d'y retrancher les contributions d'échange et corrélation  $\mu_{xc}(r_s)$ . Il est donné par :

$$CS(r) = \frac{Z_v}{R_a} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R_a} \right)^2 - \frac{3}{2} \right] - \mu_{xc}(r_s). \quad (\text{A.6})$$

Le problème est que le « core shift » dépend de la distance  $r$  par rapport au cœur. Pour supprimer cette anomalie, Animalu (1965) a suggéré de l'évaluer par la valeur moyenne de l'énergie sur la sphère de rayon  $R_M$ , pondérée arbitrairement par  $r^3$ , pour amplifier les effets qui produisent près de la surface. On trouve alors :

$$\overline{CS} = \frac{Z_v}{2R_a} \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2 - 3 \right] - \mu_{xc}(r_s). \quad (\text{A.7})$$

Ballentine et Gupta (1971) ont proposé une variante. Ils introduisent dans la moyenne un facteur pondéral :

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{r}{R_M}\right) & \text{si } \ell = 0 \\ 1 & \text{si } \ell > 1 \end{cases} . \quad (\text{A.8})$$

De sorte que  $\overline{\text{CS}}$  calculé selon ces auteurs est :

$$\begin{cases} \overline{\text{CS}} = \frac{Z_v}{2R_a} \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2 - 3 \right] - \mu_{xc}(r_s) & \text{si } \ell = 0 \\ \overline{\text{CS}} = \frac{Z_v}{2R_a} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2 - 3 \right] - \mu_{xc}(r_s) & \text{si } \ell > 1 \end{cases} . \quad (\text{A.9})$$

Ballentine et Gupta (1971) introduisent une deuxième correction au schéma proposé par Animalu en tenant compte de la saturation partielle des effets d'échange et de corrélation pour les densités électroniques élevées.

Cowley (1976) a déterminé les valeurs des paramètres du modèle de pseudopotentiel en  $E'_F$  en utilisant les différentes méthodes décrites ci-dessus.

Ese et Reissland (1973) ont choisi la méthode d'Animalu pour déterminer  $E'_F$ . Ils l'ont adaptée pour tenir compte du fait que dans le modèle de Shaw les paramètres  $R_\ell$  sont différents et qu'il y a lieu de calculer une valeur de  $E'_F$  pour chaque valeur de  $\ell$ .

Ceci étant, le procédé d'Animalu n'est pas applicable dans le cas des alliages car il nécessite la connaissance des données expérimentales relatives à l'énergie d'ionisation et de cohésion. L'estimation du «core shift» par une autre voie est alors nécessaire. Hallers *et al.* (1974) ont proposé une méthode de calcul auto-cohérent du «core shift» dont l'expression pour un métal pur est :

$$\text{CS} = -\frac{2}{3} E_F + f(k_F) + \frac{3}{2} \frac{Z_v}{R_a} . \quad (\text{A.10})$$

où  $f(k_F) = \lim_{q \rightarrow 0} f(\vec{k}, \vec{q})$  est la partie non locale du facteur de forme donnée par  $f(\vec{k}, \vec{q})$

(voir chapitre 1) tandis que l'énergie de Fermi  $E_F$  est ici mesurée par rapport au fond de

la bande d'énergie. L'expression du CS dans le cas de l'alliage est donnée dans l'article de référence (Hallers *et al.*, 1974).

Dans nos calculs, nous retiendrons l'expression de Hallers *et al.* Nous sommes maintenant en mesure de calculer les paramètres du potentiel  $A_\ell(E_F)$  et, par conséquent, d'étudier un électron au sein du métal (Harchaoui *et al.* 2010).

Les références des auteurs sont données au chapitre 1.

## Annexe B

### Diverses expressions de la fonction d'échange-corrélation $G_{xc}(q)$

Dans cette annexe, nous rappelons quelques expressions de la fonction d'échange et corrélation ou correction du champ local  $G_{xc}(q)$ . Elles sont couramment utilisées dans les calculs des propriétés métalliques et une littérature abondante leur est consacrée (voir bibliographie du chapitre I). Nous ne discutons pas ici de la manière dont elles sont déduites. Donnons au préalable les définitions suivantes :

- masse de l'électron :  $m$
- rayon de Bohr :  $a_0$
- masse effective de densité d'état :  $m^*$
- vecteur d'onde de Fermi :  $k_F$
- rayon électronique de Wigner-Seitz :  $r_s$
- volume d'un échantillon de métal :  $\Omega$
- volume de la sphère de Fermi :  $\Omega_F = \frac{4}{3}\pi k_F^3$
- paramètre du gaz d'électrons (ou rayon électronique) :  $r_s = \left(\frac{\Omega}{Z_V} \frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0}$

La fonction d'échange et corrélation ou correction du champ local  $a$ , selon les auteurs (références chapitre I), l'une des formes suivantes :

- RPA :  $G_{xc}(q) \equiv 0$  (B.1)

- Hubbard (1957) :  $G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2}$  (B.2)

- Hubbard-Sham (Sham, 1965) :  $G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2}$  (B.3)

où  $k_S^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0} \frac{m^*}{m}$

-Hubbard-Sham-Animalu (Animalu, 1965) :  $G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2/2}$  (B.4)

- Shaw (1970) :  $G_{xc}(q) = 1 - \exp\left(-0.535 \frac{q^2}{k_F^2}\right)$  (B.5)

- Geldart-Vosko (1966) :  $G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \frac{2k_F^2}{1 + 0.026m^* . r_s}}$  (B.6)

où  $r_s$  est relié à la densité des électrons.

- Kleinman-Langreth (1967 et 1969) :

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2} + \frac{q^2}{k_F^2 + k_S^2} \right\} \quad (B.7)$$

- Singwi-Tosi-Land-Sjölander (STLS, 1968) :

$$G_{xc}(q) = \frac{9}{32} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \left\{ A_0(q) - A_1(q) \text{Log} \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| + A_2(q) \text{Log} \left| \frac{q^2 - 4k_F^2}{q^2} \right| \right\} \quad (B.8)$$

avec  $A_0(q) = \frac{2}{105} \left[ 24 \left( \frac{k_F}{q} \right)^2 + 44 + \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right]$

et  $A_1(q) = 2 \frac{k_F}{q} \left[ \frac{8}{35} \left( \frac{k_F}{q} \right)^2 - \frac{4}{15} + \frac{1}{6} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right]$

et  $A_2(q) = \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \left[ \frac{1}{210} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 - \frac{2}{15} \right]$

- Singwi-Sjölander-Tosi-Land (SSTL, 1970) :

$$G_{xc}(q) = A \left\{ 1 - \exp\left(-B \frac{q^2}{k_F^2}\right) \right\} \quad (B.9)$$

A et B sont tabulés en fonction de  $r_s$ .

- Overhauser (1971) : 
$$G_{xc}(q) = \frac{1}{4} \frac{q^2}{k_F^2 \left\{ 1 + \frac{5}{2} \frac{q^2}{k_F^2} + \frac{3}{32} \frac{q^4}{k_F^4} \right\}^{1/2}} \quad (\text{B.10})$$

- Vashista-Singwi (VS, 1972) : 
$$G_{xc}(q) = A \left\{ 1 - \exp \left( -B \frac{q^2}{k_F^2} \right) \right\} \quad (\text{B.11})$$

Cette expression de la fonction de l'échange et corrélation est la même que celle de SSTL, mais les valeurs tabulées de A et B sont différentes.

- Taylor (1978) : 
$$G_{xc}(q) = \frac{q^2}{4k_F^2} \{1 + 0,01534 \lambda\} \quad \text{où} \quad \lambda = \frac{1}{\pi a_0 k_F^2} \quad (\text{B.12})$$

- Ichimaru-Utsumi (1981) : Ces auteurs donnent la formule d'interpolation suivante de la fonction d'échange et corrélation:

$$G_{xc}(q) = A\eta^4 + B\eta^2 + C + \left[ A\eta^4 + \left( B + \frac{8}{3}A \right) \eta^2 - C \right] \times \frac{4 - \eta^2}{4\eta} \times \text{Log} \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} A &= 0.029 \quad (0 \leq r_s \leq 15), \\ B &= \frac{9}{16} \gamma_0 - \frac{3}{64} [1 - g(0)] - \frac{16}{15} A \\ C &= -\frac{3}{4} \gamma_0 + \frac{9}{16} [1 - g(0)] - \frac{16}{5} A \end{aligned}$$

$\gamma_0$  est défini par la relation : 
$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 \frac{q^2}{k_F^2} \quad (\text{B.14})$$

Le coefficient  $\gamma_0$  est relié à l'énergie de corrélation  $E_C$  (en rydbergs) par l'expression

suivante : 
$$\gamma_0 = \frac{1}{4} - \frac{\pi\alpha}{24} r_s^5 \frac{d}{dr_s} \left[ r_s^{-2} \frac{d}{dr_s} E_c(r_s) \right] \quad (\text{B.15})$$

Avec :  $\alpha = \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}$ . Les données concernant l'énergie de corrélation sont celles obtenues par une simulation Monte Carlo réalisée par Ceperley et Alder (1980).

- Hellal-Gasser-Issolah: donnent deux expressions de  $G_{xc}(q)$  dénommées respectivement LFC-I et LFC-II (Voir publication, Phys. Rev. B **68**,94204, 2003).

## Annexe C

### Modèles des sphères dures

#### C.1 Approximation de Percus -Yevick

Dans l'approximation de Percus-Yevick (1958), la fonction de corrélation directe  $C(r)$  du fluide de sphères dures s'exprime sous la forme d'un polynôme de degré 3 (Wertheim 1963, Theile 1963). La solution de Wertheim pour la fonction de corrélation directe est :

$$C_w(x) = \begin{cases} -\alpha - \beta x - \gamma x^3 & \text{si } x < 1 \\ 0 & \text{si } x \geq 1 \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

où  $x = \frac{r}{\sigma}$  est la distance réduite et  $\alpha, \beta, \gamma$  sont des coefficients qui ne dépendent que du taux d'empilement  $\eta$  des sphères dures. Celui-ci est défini par :

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 \quad (\text{C.2})$$

où  $\sigma$  et  $\rho$  sont respectivement : le diamètre de la sphère et la densité de particules (nombre de sphères par unité de volume).

Les coefficients dans (C.1) sont donnés par :

$$\alpha = (1+2\eta)^2 (1-\eta)^{-4}, \quad \beta = -6\eta \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2 (1-\eta)^{-4} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{\eta\alpha}{2} \quad (\text{C.3})$$

La transformé de Fourier de  $C_w(x)$  s'écrit en fonction du vecteur d'onde réduit  $Q = q\sigma$

$$C_w(Q) = -\frac{24\eta}{Q} [\alpha J_1(Q) + \beta J_2(Q) + \gamma J_4(Q)] \quad (\text{C.4})$$

$$\text{où} \quad J_n(Q) = \int_0^1 x^n \sin(Qx) dx = -\frac{\cos Q}{Q} + \frac{n \sin Q - n(n-1) J_{n-2}(Q)}{Q^2} \quad (\text{C.5})$$

et les relations remarquables sont :

$$C_w(x=0) = -\alpha \quad (\text{C.6.a})$$

$$C_w(x=1) = -(\alpha + \beta + \gamma) \quad (\text{C.6.b})$$

$$C_w(Q=0) = -24\eta \left( \frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{6} \right) = 1 - \alpha \quad (\text{C.6.c})$$

Par définition, le facteur de structure s'écrit :

$$S_w(Q) = \frac{1}{1 - C_w(Q)} \quad (\text{C.7})$$

Tandis que sa limite vaut : 
$$S_w(Q=0) = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{C.8})$$

## B.2 Corrections de Verlet-Weis (VW)

La fonction de distribution radiale correspondante à  $S_w(q)$ , s'obtient numériquement selon une procédure décrite par Regnaut (thèse, Paris VI, 1982). Les calculs montrent, entre la fonction distribution radiale  $g(x, \eta)$  obtenue par simulation numérique et la solution  $g_w(x, \eta)$  qu'il existe trois différences remarquables (Verlet et Weis 1972) :

- i)  $g_w(1, \eta) < g(1, \eta)$
- ii) les oscillations de  $g_w(x, \eta)$  aux grandes distances conduisent à une trop grande valeur de maximum principal de  $S_w(q, \eta)$
- iii) Les courbes  $g_w(x, \eta)$  et  $g(x, \eta)$  présentent un déphasage.

A partir d'une relation empirique entre  $g_w(x, \eta)$  et  $g(x, \eta)$  proposée par Verlet et Weis (1972), Regnaut (1982) donne un calcul détaillé du facteur de structure corrigé du système de sphères dures. Les références des auteurs sont données au chapitre 3.

## Annexe D

# Constantes physiques et systèmes d'unités utilisés

### D.1 Constantes physiques

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ rydberg} = 0.5 \text{ hartree} = 13.606 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Vitesse de la lumière : } c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m / s}$$

$$\text{Constante de Planck : } \hbar = h / 2\pi = 1.05457266 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\text{Charge élémentaire : } e_e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Charge élémentaire } e = \sqrt{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}}$$

$$\text{Masse de l'électron au repos : } m = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{Constante de structure fine : } \alpha = e^2 / \hbar c = 1/137.0359895$$

$$\text{Rayon de Bohr : } a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$\text{Constante de Boltzmann : } k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

$$\text{Nombre d'Avogadro : } N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ particules /mole}$$

$$\text{Unité atomique d'énergie : } 1 \text{ hartree} = 27.212 \text{ eV}$$

$$\text{Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : } -E_{I\infty} = 1 \text{ ryd} = 13.606 \text{ eV}$$

### D.2 Système d'unités atomiques

En physique théorique, il est d'usage d'utiliser ce système d'unités rationalisées dans lequel les constantes physiques suivantes prennent la valeur unité :

$$\hbar = 1 \text{ (constante de Planck)}$$

$$e = 1 \text{ (charge de l'électron)}$$

$$m = 1 \text{ (masse de l'électron au repos)}$$

L'unité de mesure naturelle d'une grandeur physique s'exprime alors en fonction des unités fondamentales suivantes :

$$\text{- longueur : } \frac{\hbar^2}{m e^2} \text{ (rayon de Bohr)}$$

- temps :  $\frac{\hbar^3}{m e^4}$
- énergie :  $\frac{m e^4}{\hbar^2}$  (définit le hartree)
- résistivité :  $\frac{\hbar^3}{m e^4}$  ( $0.241888 \times 10^{-10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )

### D.3 Système d'unités réduites dans les méthodes de simulation numériques

Il est d'usage que les paramètres nécessaires pour conduire une simulation soient sans dimension. Les paramètres du potentiel choisi sont utilisés comme unités de réduction. Ainsi, l'énergie caractéristique  $\varepsilon$  et le nœud  $\sigma$  ou la distance du minimum du potentiel  $r_m$  servent d'unités de distance. La densité  $\rho$  est alors écrite en unité  $\sigma^{-3}$  :

$$\rho^* = \frac{N}{V} \sigma^3 = \rho \sigma^3.$$

Toutes les distances, et en particulier la tailles de la boite de simulation  $L$ , sont en unité  $\sigma$  :

$$L^* = \frac{L}{\sigma} = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho^*}},$$

La température, en unité  $\varepsilon/k_B$  :

$$T^* = T \frac{k_B}{\varepsilon},$$

et le temps, en unité  $\sigma \sqrt{m/\varepsilon}$  :

$$t^* = \frac{t}{\sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}},$$

$m$  est la masse d'une particule.

D'autres grandeurs calculées par dynamique moléculaire sont obtenues en unités réduites.

Les énergies sont en unité  $\varepsilon$  :

$$E^* = \frac{E}{\varepsilon},$$

Les forces en unité  $\frac{\varepsilon}{\sigma}$  :

$$F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

La vitesse en unité  $\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}$  :

$$v^* = v \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}},$$

et la pression en unité  $\frac{\varepsilon}{\sigma^3}$  :

$$P^* = P \frac{\sigma^3}{\varepsilon},$$

Les quantités marquées par un astérisque sont des grandeurs réduites.