

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MEMOIRE DE MASTER

Filière : Physique
Option : Nanophysique

Présenté par :
Diafi Lamia

Thème

*Étude par simulation numérique des propriétés
structurales et d'autodiffusion d'un métal alcalin en
phase liquide*

Devant le jury d'examen composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
HARCHAOUI	Nadra	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur
MEGCHICHE	El Hocine	Professeur	U.M.M.T.O.	Examinateur

Soutenu publiquement le : 03/09/2020

Résumé

Nous avons mené à bien l'investigation des propriétés physiques et thermo-physiques du césium liquide en fonction de la température. Les deux outils théoriques utilisés sont d'une part le formalisme de la mécanique quantique combiné avec la théorie des pseudopotentiels pour traiter la liaison métallique et d'autre part la méthode de simulation numérique par la dynamique moléculaire. Les interactions interatomiques sont alors représentées par un potentiel effectif de paires déduit à partir d'un calcul de structure électronique avec le modèle de pseudopotentiel d'Ashcroft. Il s'avère que les propriétés étudiées sont particulièrement sensibles à l'allure de ce potentiel effectif. Celles-ci concernent la fonction de distribution de paires, le facteur de structure statique, la chaleur spécifique à volume constant, la compressibilité isotherme, le coefficient d'autodiffusion et la viscosité dynamique. Les résultats de calculs sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Mots-clés : *Pseudopotentiel, dynamique moléculaire, césium liquide, facteur de structure ionique, coefficient d'autodiffusion, viscosité dynamique, compressibilité isotherme, chaleur spécifique isochore.*

Abstract

We have successfully investigated the physical and thermophysical properties of liquid cesium as a function of temperature. The two theoretical tools that we used are on the one hand the formalism of quantum mechanics combined with the theory of pseudopotentials to deal with the metallic bond and on the other hand the numerical simulation method by molecular dynamics. Interatomic interactions are then represented by an effective pairwise potential build within an electronic structure calculation with the Ashcroft's pseudopotential model. It turns out that the properties studied are particularly sensitive to the shape of this effective potential. These concern the pair distribution function, the static structure factor, the specific heat at constant volume, the isothermal compressibility, the self-diffusion coefficient and the shear viscosity. The calculation results are in very good agreement with the available experimental data.

Keywords : *Pseudopotential, molecular dynamics, liquid cesium, ionic structure factor, self-diffusion coefficient, shear viscosity, isothermal compressibility, isochoric specific heat.*

*Je dédie ce travail
à mes parents
à mes frères
à mon mari*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou (UMMTO). Il se présente comme un stage d'initiation à la recherche.

J'adresse une mention particulière à Mademoiselle Harchaoui Nadra, Maître de conférences à l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, qui a dirigée ce mémoire jusqu'à son aboutissement. Son entière disponibilité et son soutien scientifique et moral ont permis de mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je prie Monsieur Ziane Abdelhamid, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO), d'accepter mes vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Megchiche El Hocine, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui a accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur Hellal Slimane, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour sa patience et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance à Monsieur Bouzar Hamid, Professeur à l'UMMTO, qui en tant que directeur du LPCQ, à mis dans ma disposition tous les moyens matériels nécessaires à la réalisation pratique de ce travail.

Mes derniers remerciements et non des moindres, sont adressés à ma famille, plus particulièrement à mes parents. Merci pour tous les encouragements, les sacrifices que vous avez fait, dire merci semble tellement insuffisant et le temps d'une seule vie semble être trop courte pour en faire autant envers vous.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Introduction générale	1
1 Interactions dans un métal	3
1.1 Introduction	3
1.2 Méthode du pseudopotentiel	3
1.3 Potentiel effectif interionique issu du formalisme des pseudopotentiels	4
1.4 Modèles empiriques	4
1.5 Modèle du potentiel utilisé dans le cas du césium	7
2 Simulation par la dynamique moléculaire	9
2.1 Historique	9
2.2 Principe de la dynamique moléculaire	9
2.3 Algorithme de Verlet	10
2.4 Mise en œuvre d'une expérience de simulation numérique	11
2.5 Unités utilisées	12
3 Propriétés considérées pour l'étude d'un métal	13
3.1 Fonction de distribution de paires	13
3.2 Facteur de structure statique	14
3.3 Les grandeurs structurales et le calcul des grandeurs thermodynamiques	14
3.4 Déplacement quadratique moyen	17
3.5 Fonction d'autocorrélation des vitesses	17
3.6 Coefficient d'autodiffusion	19
4 Résultats de calculs obtenus pour le césium	20
4.1 Introduction	20
4.2 Conditions des calculs	20
4.3 Propriétés structurales et grandeurs thermodynamiques	20
4.4 Déplacement quadratique moyen	22
4.5 Fonction d'autocorrélation des vitesses et densités spectrales	23
4.6 Coefficient d'autodiffusion	24

Conclusion générale

26

Bibliographie

27

Table des figures

1.1	Potentiel empirique de sphères dures.	5
1.2	Potentiels empiriques de Sylberg et Young : modèle de potentiel en palier (a) et modèle de potentiel en puits (b).	6
1.3	Potentiel de Lennard-Jones.	7
1.4	Potentiels effectifs du césium liquide à différentes températures calculés avec le potentiel d'Ashcroft pour $R_c = 1.43\text{Å}$ avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.	8
3.1	Fonction de distribution de paires (allure générale)	14
3.2	Evolution des différentes énergies en fonction du temps à $T = 303\text{ K}$ au cours d'une simulation de 11600 pas.	16
3.3	Fonction d'autocorrélation des vitesses normées pour trois états de la matière : gaz (diffusion des particules), solide (vibration des particules) et liquide (présence des deux comportements).	18
4.1	.a) Fonctions de distribution de paires obtenues par le potentiel d'Ashcroft à différentes températures pour le césium liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda[1] et Winter et al. [21]. b) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Huijben et al.[22] , Waseda [1], Zei [23] et Winter et al. [21].	21
4.2	Déplacement quadratique moyen du césium liquide à différentes températures.	23
4.3	.a) Fonctions d'autocorrélation des vitesses pour le césium liquide à différentes températures. b) Densités spectrales correspondantes.	24
4.4	Coefficients d'autodiffusion du césium liquide en fonction de la température, selon les deux modes de calculs. Nos résultats sont comparés à l'expérience de Protopapas et al. [27] et au calcul d'Albaki et al.[19].	25

Liste des tableaux

1.1	Données relatives au césium. Masse atomique : A , numéro atomique : Z_a , valence : Z_v , température de fusion : T_f , paramètres de densité expérimentale de Crawley [13] : $d = a_c + b_c(T - T_f)$, paramètre du modèle du potentiel d'Ashcroft : R_c	8
4.1	Paramètres de simulations par dynamique moléculaire (4000 atomes) : Température T , côté de la boîte (cubique) de simulation L , temps de relaxation τ_{relax} , rayon de coupure du potentiel r_c , incrémentation du temps Δt , nombre d'itérations pour les moyennes statistiques N_{it}	22
4.2	Propriétés structurales du césium en fonction de la température : Densité ρ , valeur asymptotique du facteur de structure $S(0)$, compressibilité isotherme χ_T et Coordination N_c . Nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Ruppertsberg et al. [24], Martin et al. [25], Huijben et al. [22] et Winter et al. [21].	22
4.3	Coefficients d'autodiffusion du césium en fonction de la température : Coefficients d'autodiffusion D obtenus par la VACF et le DQM, paramètres D_0 et de Q de l'équation d'Arrhenius et la viscosité de cisaillement η calculée à partir de la relation de Sutherland-Einstein (SE). Nos résultats sont comparés au calcul d'Albaki et al. [19] et aux données expérimentales de Protopapas et al.[27], Ohse [28], Iida et al. [20], Andrade et al. [29] et Tsai et al. [30].	25

Introduction générale

Toute substance peut, en principe, exister dans trois états physiques distincts : solide, liquide et gazeux. L'état dans lequel se trouve la matière est déterminé par la juste compétition entre l'énergie thermique qui tend à déplacer les atomes et l'énergie de cohésion qui les maintient entre eux. La transition d'un état à un autre, de même que les transitions structurales, résultent du fait que l'énergie thermique est proportionnelle à la température, alors que l'énergie de cohésion en est quasiment indépendante. Lorsqu'on examine la structure des liquides par des expériences de diffraction de rayons X [1] ou de neutrons [2], on constate que ces expériences donnent directement accès au facteur de structure ionique $S(q)$ et via une transformation de Fourier à la fonction de corrélation de paire $g(r)$ dans l'espace réel. En d'autres termes, les liquides sont caractérisés par un ordre à courte distance, tout en ayant une densité proche de celle du cristal.

En choisissant d'étudier les métaux liquides, je ne me doutais pas des difficultés de la tâche à accomplir. La physique de l'état liquide, cette phase étant le prototype même de la matière dense désordonnée, fait appel en effet à des concepts théoriques et des outils de calculs des plus variés et des plus compliqués. On peut citer : le formalisme des pseudopotentiels associé à l'appareil de la mécanique quantique, les principaux résultats de la mécanique statistique et de la thermodynamique, et en fin de compte les méthodes de simulations numériques (dynamique moléculaire, méthode Monte Carlo). On peut rendre compte de ces difficultés en soulignant que les progrès théoriques ont été plus lents et plus tardifs pour la physique des liquides que pour la physique du solide. Clairement, ce n'est que dans les années soixante que la physique des liquides a reçu une base théorique substantielle avec le modèle de référence dit de sphères dures. En l'état actuel, les deux méthodes de calculs bouleversent profondément la manière d'appréhender l'étude de la matière dense désordonnée. Etant de quasi « expériences par le calcul », les méthodes de simulations numériques tendent à supplanter les anciennes théories statistiques basées sur des hypothèses de départ et des approximations plus ou moins pertinentes.

Dans ce mémoire, nous portons notre attention sur quelques aspects de la physique des liquides métalliques avec une application au césium. Nous montrons comment les forces d'interactions interioniques peuvent être représentées quantitativement par un potentiel effectif de paire construit dans le formalisme des pseudopotentiels. Les calculs sont menés avec le modèle de potentiel local d'Ashcroft (ECP) [3], en ayant à l'esprit que son unique paramètre, s'il est correctement ajusté, peut inclure de manière implicite une grande part de la structure électronique complexe du métal étudié. Il s'avère que ce modèle conduit à des potentiels effectifs de paires réalistes. Lorsqu'ils sont utilisés dans des « expériences » de simulations numériques par dynamique moléculaire, ils décrivent de manière raisonnable la structure ionique du métal étudié. La structure ionique est

représentée par la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et sa contrepartie dans l'espace réciproque le facteur de structure ionique $S(q)$. Ces deux grandeurs qui sont une mesure de l'ordre à courte distances, sont alors calculées et comparées aux données expérimentales disponibles. Toutes deux permettent également d'évaluer la coordinence (à partir de $g(r)$) et la compressibilité isotherme (à partir de $S(q)$). La connaissance précise de ces deux fonctions est également indispensable pour la prédiction de nombreuses autres propriétés thermodynamiques (équation d'état, chaleur spécifique, énergie interne, etc.). C'est avec ce modèle que nos calculs théoriques ont été étendus aux propriétés de transport atomique comme le coefficient d'autodiffusion et la viscosité de cisaillement (viscosité dynamique).

Ce mémoire est articulé de la manière suivante. Après cette introduction, un premier chapitre est consacré aux interactions dans les liquides métalliques de manière générale et la présentation est faite du potentiel interionique utilisé dans notre application au césium. Le deuxième chapitre aborde de manière très succincte en quoi consiste une simulation par dynamique moléculaire [4]. Dans le troisième chapitre, nous nous pencherons sur les propriétés à considérer pour l'étude d'un métal à l'état liquide. Qui plus est, nous montrons très brièvement comment elles sont déterminées dans les calculs par simulations numériques. Nos résultats de calculs discutés et interprétés à la lumière des données expérimentales et comparés à d'autres calculs théoriques, sont quant à eux rapportés dans le quatrième chapitre. En fin de compte, ceux les plus pertinents sont récapitulés et discutés globalement dans une conclusion générale.

Interactions dans un métal

1.1 Introduction

On peut considérer un métal comme un alliage constitué de particules de natures différentes, à savoir : les ions (particules classiques) et les électrons de conduction (particules quantiques). Ces derniers ont une grande influence sur les propriétés physiques et thermophysiques. L'étude de ces propriétés à un niveau fondamental, demande au préalable le traitement quantique de la liaison métallique, c'est-à-dire le calcul de la structure électronique. Celle-ci étant décrite par la fonction d'onde et l'énergie électronique correspondante, un tel calcul équivaut à la résolution de l'équation monoélectronique. Plusieurs approches existent dans la littérature (OPW, LMTO, PAW...) chacune à ses avantages et ses inconvénients. L'une d'elle qui jusqu'à présent rencontre un très grand succès, est basée sur le formalisme des pseudopotentiels[5] et l'emploi de la méthode des perturbations. Elle trouve sa justification dans l'idée que le comportement des électrons de conduction est celui de particules presque libres. Dès lors, l'effet des ions sur la dynamique des électrons peut être considéré comme une perturbation. En contrepartie, les ions interagissent via un potentiel effectif de paire interionique. Ce potentiel d'interaction entre une paire d'ions est alors la somme d'un potentiel coulombien et d'une contribution due à l'effet des électrons de conduction. Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur l'état de l'art du formalisme des pseudopotentiels. Nous portons une attention particulière à un modèle de pseudopotentiel local proposé par Ashcroft [3] et que nous avons utilisé dans nos calculs.

1.2 Méthode du pseudopotentiel

Le concept de pseudopotentiel est relativement ancien [5]. Toutefois, ce n'est qu'à la fin des années cinquante qu'il trouve réellement un début d'utilisation dans la théorie des métaux [6]. L'idée repose essentiellement sur le fait de remplacer l'équation monoélectronique 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[7, 9] : la relation entre le pseudopotentiel et le potentiel monoélectronique est alors explicite. Néanmoins, cette formulation, la plus générale, qui soit conduit inévitablement à des calculs trop compliqués. C'est pourquoi, en même temps que les fondements de la théorie ont été posés, le concept de modèle de pseudopotentiel a été introduit afin d'apporter des simplifications nécessaires et d'étudier diverses propriétés métalliques désirées. On comprend bien alors, que d'un point de vue historique, ont été développés plusieurs

modèles de pseudopotentiels qu'il est plus ou moins difficile de classer en trois familles [8]. Ce sont :

- Le modèle de pseudopotentiel optimisé de Shaw [10]. De type « first principles », il est construit en ajustant ses paramètres de sorte que les niveaux d'énergie de l'ion isolé (termes spectroscopiques) soient retrouvés.
- Le modèle de pseudopotentiel « ab initio » de Bachelet et al. (BHS) [11]. Celui-ci est représentatif des pseudopotentiels dits à « norme conservée ».
- Le modèle de pseudopotentiel semi-empirique de Fiolhais et al. [12]. Avec ce modèle local et indépendant de l'énergie, les calculs sont beaucoup plus simples car il a une forme analytique simple.

1.3 Potentiel effectif interionique issu du formalisme des pseudopotentiels

Le potentiel effectif interionique est le potentiel d'interaction entre deux ions du métal en présence des électrons de conduction. Il est une donnée essentielle pour la détermination de grandeurs physiques telles que la résistivité, pouvoir thermoélectrique, les facteurs de structure... Il peut être obtenu à partir du formalisme des pseudopotentiels. Nous avons ainsi l'expression bien connue du potentiel effectif interionique [7].

$$V_{eff}(r) = \frac{Z_v^2}{r} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right] \quad (1.1)$$

Le potentiel effectif comprend l'interaction directe de type coulombienne entre deux ions portant chacun une valence Z_v . Ce potentiel est relié au formalisme du pseudopotentiel par l'intermédiaire d'une fonction $F_N(q)$ appelée la caractéristique énergie-vecteur d'onde normalisée ou fonction de Cochrane. Cette dernière fonction dépend du modèle de pseudopotentiel de départ et du choix de la fonction diélectrique. L'expression de $F_N(q)$ correspondant à un modèle de pseudopotentiel de nature locale, est donnée à titre informatif [8, 9] :

$$F_N(q) = \left(\frac{q^2 \Omega_0}{4\pi Z_v} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] \left(\frac{1}{1 - G(q)} \right) W_0^2 \quad (1.2)$$

où Ω_0 désigne le volume atomique et $W_0(q)$ est la transformée de Fourier du pseudopotentiel (ou facteur de forme) représentant l'interaction électron-ion. Les quantités $\varepsilon(q)$ et $G(q)$ sont des fonctions associés à l'écrantage diélectrique.

1.4 Modèles empiriques

De par leurs formes analytiques simples d'emploi, ce sont des modèles souvent utilisés pour décrire les interactions interioniques. Parmi ceux-ci, on distingue :

- **Potentiel de sphères dures**

Le potentiel de sphères dures a pour expression :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1.3)$$

où le paramètre σ est le diamètre des sphères dures. La structure d'un tel système idéalisé est historiquement importante dans la théorie des liquides, car il rend compte de l'impénétrabilité des ions qui est l'effet dominant d'un potentiel effectif. Par contre, ce potentiel ignore toute partie attractive figure 1.1.

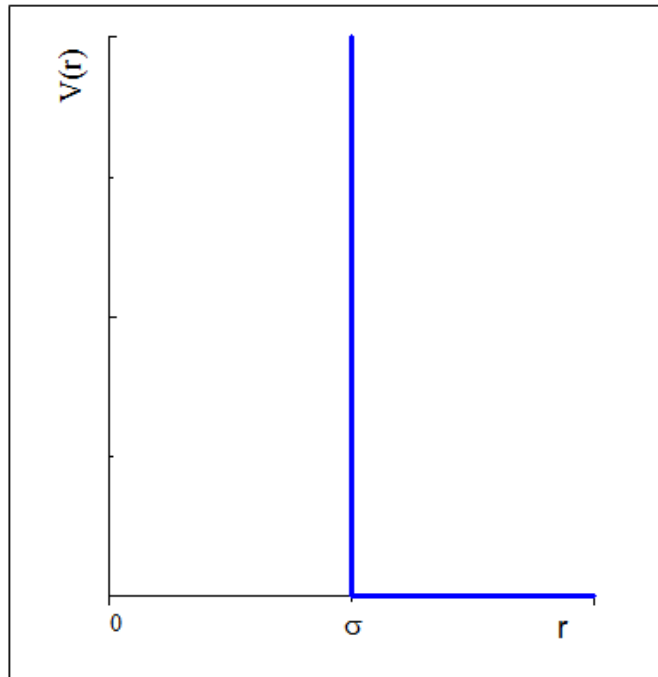


FIGURE 1.1 – Potentiel empirique de sphères dures.

Le modèle de sphères dures est une construction purement phénoménologique et cependant très utile car il permet de déterminer les différentes grandeurs physiques de façon analytique.

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

C'est un modèle dit en palier si $\varepsilon > 0$ (figure 1.2.a) et dit «en puits» si $\varepsilon < 0$ (figure 1.2.b).

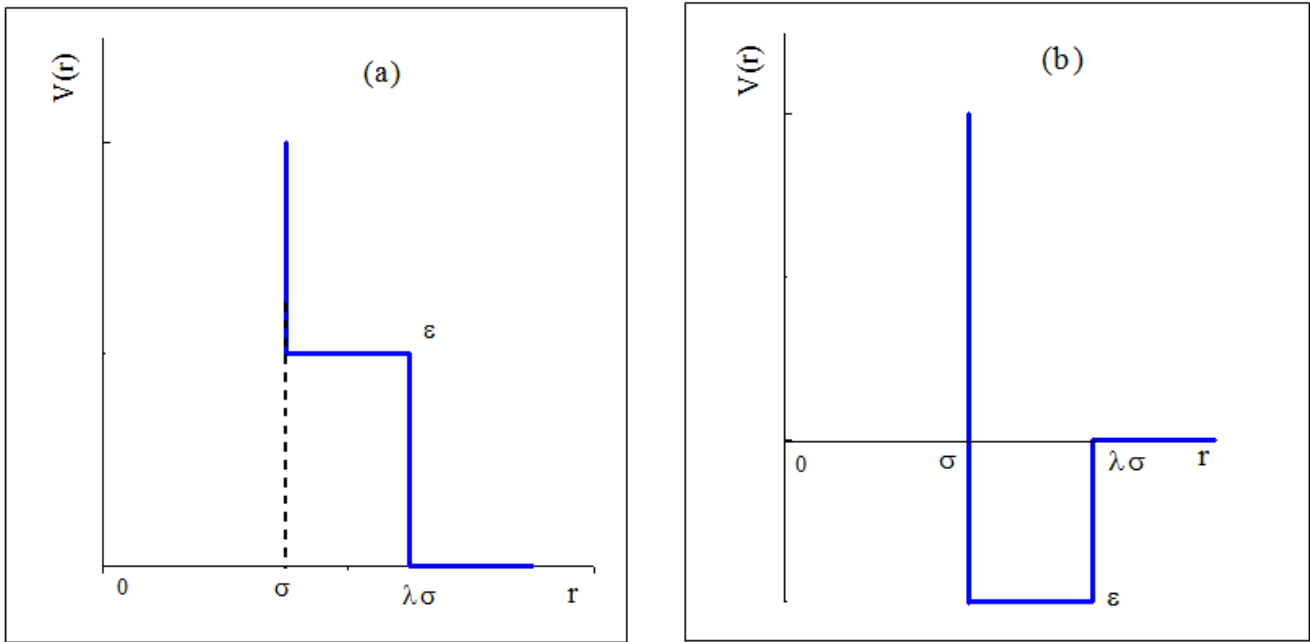


FIGURE 1.2 – Potentiels empiriques de Sylberg et Young : modèle de potentiel en palier (a) et modèle de potentiel en puits (b).

Ce sont deux extensions simples du modèle de sphères dures qui rendent compte des interactions dues aux forces répulsives ou attractives via le paramètre ε dont la valeur est faible par rapport à l'énergie de température ($k_B T$). Ils sont montrés sur la figure 1.2 précédente. L'expression littérale du potentiel de Sylberg et Young est alors :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \varepsilon & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \lambda\sigma \leq r \end{cases} \quad (1.4)$$

- **Potentiels métallique à longue portée**

Les potentiels métalliques sont par nature continus. Ils sont dits empiriques si leur forme est posée au départ. L'un des plus étudiés est le potentiel de Lennard-Jones figure 1.3 qui ne présente pas d'oscillations aux grandes valeurs de r . Le potentiel de Lennard-Jones ne peut alors représenter les oscillations de Friedel d'origine électronique. Il a été souvent employé dans les calculs pionniers de simulations numériques pour les liquides de gaz rares comme l'argon. Sa forme est donnée par :

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.5)$$

où r est la distance qui sépare deux atomes. Le terme ε décrit la profondeur du puits du potentiel à son minimum et σ représente ici avec une bonne approximation la distance moyenne entre deux atomes.

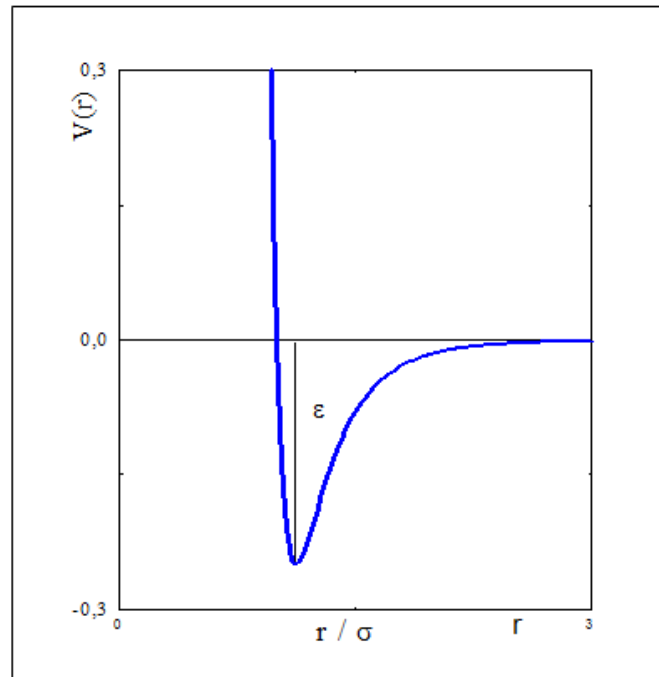


FIGURE 1.3 – Potentiel de Lennard-Jones.

Il faut préciser qu'il existe une autre catégorie des potentiels, dit potentiels semi-empiriques. Ils ont également des formes analytiques plus simples par rapport à ceux issus de la méthode des pseudopotentiels. Ils renferment des paramètres que l'on doit ajuster (Fiolhais et al., Blaisten-Barojas et al., ...) sur des calculs théoriques de type «Théorie de la Fonctionnelle Densité» (DFT).

1.5 Modèle du potentiel utilisé dans le cas du césium

Le modèle de potentiel que nous employons dans cette étude du césium liquide appartient à la catégorie des modèles de pseudopotentiels empiriques. Il a été proposé par Ashcroft (Empty Core Potential : ECP) [3]. Ce potentiel est également local et indépendant de l'énergie. Il ne s'exprime qu'en fonction d'un seul paramètre, Z_v , qui peut être déterminé par ajustement sur une propriété macroscopique, comme par exemple la résistivité ou le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides. Sa forme analytique est aussi simple que possible, ce qui explique son succès. Elle est donnée par :

— dans l'espace réel :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_c \\ -\frac{Z_v}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (1.6)$$

— dans l'espace réciproque :

$$w_0(q) = \frac{-4\pi Z_v}{\Omega_0 q^2} \cos(q.R_c) \quad (1.7)$$

Dans nos calculs, le paramètre R_c est obtenu en l’ajustant sur le facteur de structure expérimental du césium [1] (voir tableau 1.1).

A	Z_a	Z_v	T_f (°C)	a_c (g/cm ³)	$-10^4 \times b_c$ (g/cm ³ .K ⁻¹)	R_c (Å)
132.905	56	1	28.6	1.836	5.710	1.43

Tableau 1.1 – Données relatives au césium. Masse atomique : A , numéro atomique : Z_a , valence : Z_v , température de fusion : T_f , paramètres de densité expérimentale de Crawley [13] : $d = a_c + b_c(T - T_f)$, paramètre du modèle du potentiel d’Ashcroft : R_c .

Nous avons déterminé l’allure des potentiels effectifs déduits du modèle de pseudopotentiel d’Ashcroft (ECP) et en usant de la formule (1.1), qui seront utilisés ultérieurement dans les calculs des propriétés physiques du césium par la méthode de simulation numérique (dynamique moléculaire). Les données de calculs sont reportées dans le tableau 1.1. L’écrantage du modèle ECP est réalisé grâce à la fonction diélectrique d’Ichimaru-Utsumi (IU) [14] [. Les résultats relatifs du potentiel au césium liquide à la température de 303K, 373K, 573K, 773K et 973K, sont montrés ensemble sur la figure 1.4. L’allure de chacune de ces courbes montre que le potentiel est fortement répulsif à courtes distances. Aux plus grandes distances le potentiel effectif est attractif caractérisé par des oscillations dites de Friedel. Aux distances intermédiaires, ils possèdent un premier minimum négatif dont la position correspond plus ou moins à la distance moyenne entre proches voisins.

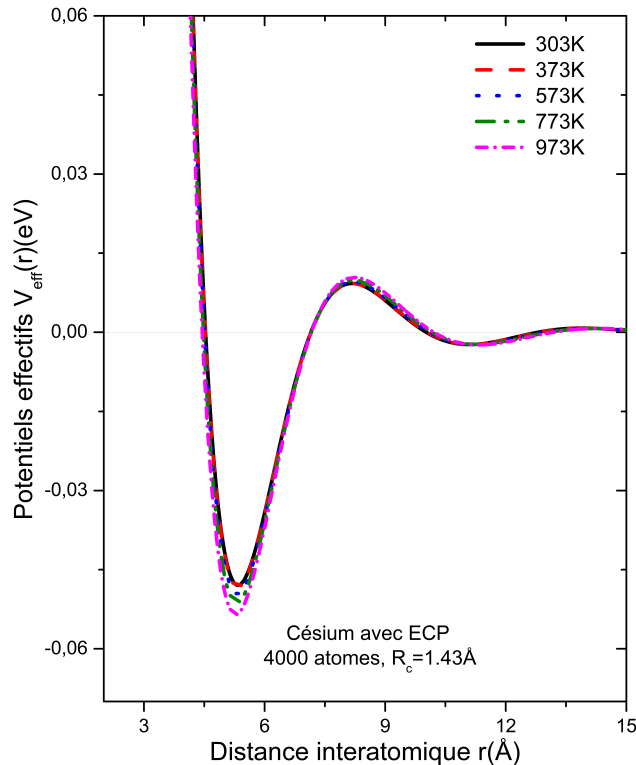


FIGURE 1.4 – Potentiels effectifs du césium liquide à différentes températures calculés avec le potentiel d’Ashcroft pour $R_c = 1.43 \text{ \AA}$ avec la fonction diélectrique d’Ichimaru-Utsumi.

Simulation par la dynamique moléculaire

Ce chapitre permettra de bien comprendre ce qu'est une simulation de dynamique moléculaire. D'abord, nous nous intéresserons au principe de ce genre de simulation et à son intérêt. Ensuite, nous nous pencherons sur la mise en œuvre concrète de la simulation et sur quelques questions d'unités, importantes pour la suite du mémoire.

2.1 Historique

Comment simuler le comportement d'un grand nombre de particules au cours du temps, sous différentes conditions thermodynamiques et à l'échelle de la particule? C'est tout l'objet de la dynamique moléculaire (DM). Cette méthode est devenue un outil incontournable de la recherche scientifique aussi bien théorique qu'expérimentale. En effet, cette méthode, qui s'est considérablement développée grâce aux progrès remarquables de l'informatique, constitue une véritable «expérience par le calcul». La méthode de simulation utilisée dans ce travail est la dynamique moléculaire (DM) standard. C'est une méthode purement déterministe dans laquelle on construit la trajectoire dans l'espace 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, équation d'état de pression, chaleurs spécifiques...).

Historiquement, les premières simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées par Alder et Wainwright [15] 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 [16] a introduit la technique des «listes de Verlet» qui a considérablement optimisé le calcul des forces. Les années quatre-vingts et quatre-vingts-dix ont vu le développement d'algorithmes favorisé par l'essor de l'informatique.

2.2 Principe de la dynamique moléculaire

Dans la méthode de simulation par dynamique moléculaire, l'évolution temporelle du point représentatif d'un système de N particules (ions ou atomes) le long de sa trajectoire dans l'espace de phase, est gouvernée par N équations classiques écrites individuellement pour chaque particule : ce sont les équations de Newton. Les interactions entre particules sont décrites par un potentiel

effectif de paires $V_{eff}(r)$ construit dans le formalisme des pseudopotentiels. Ce potentiel dépend uniquement des distances mutuelles des particules de sorte que la force qui agit sur la particule α de la part de son homologue β s'écrit :

$$\vec{F}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{r_{\alpha\beta}} \frac{dV(r_{\alpha\beta})}{dr_{\alpha\beta}} \vec{r}_{\alpha\beta} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{\alpha\beta} = \vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta} \quad (2.1)$$

La force agissant sur la particule α de la part $N - 1$ des autres particules s'écrit alors :

$$\vec{F}_{\alpha} = \sum_{b \neq a}^N \vec{F}_{\alpha\beta} \quad (2.2)$$

Sa vitesse est obtenue au moyen de la dérivation par rapport au temps :

$$\vec{V}_{\alpha}(t) = \frac{d\vec{r}_{\alpha}(t)}{dt} \quad (2.3)$$

Son accélération est obtenue soit par dérivation de la vitesse instantanée :

$$\vec{\gamma}_{\alpha}(t) = \frac{d\vec{V}_{\alpha}(t)}{dt} \quad (2.4)$$

soit à partir des forces qu'elle subit :

$$\vec{\gamma}_{\alpha}(t) = \frac{\vec{F}_{\alpha}(t)}{m} \quad (2.5)$$

Les équations du mouvement précédentes doivent être parachevées par des conditions initiales. Les positions initiales des atomes dans l'échantillon sont généralement celles d'un réseau cristallin cubique à faces centrées (cfc). En outre, il faut adjoindre des relations qui correspondent à des contraintes thermodynamiques qui précisent l'espace de phases (température, volume etc.). Les vitesses initiales des atomes obéissent à la loi de distribution de Maxwell.

2.3 Algorithme de Verlet

Il existe deux grandes classes de méthodes de différences finies utilisées en dynamique moléculaire pour intégrer les équations du mouvement [17] : la méthode de Gear et la méthode Verlet. Dans ce travail, nous avons préféré l'algorithme de Verlet sous forme de vitesses parce qu'il est rapide, facile à programmer, peu consommateur en mémoire et est stable numériquement pour des pas de temps Δt relativement grands. De plus, il reproduit fidèlement la trajectoire du système simulé tout en respectant les principes de conservation.

La méthode de résolution des équations du mouvement (2.3), (2.4) et (2.5) proposée par Verlet dont le principe est le suiv ant : Le domaine de variation continue du temps est remplacé par un ensemble (discret) fini de points appelé réseau. Les fonctions dépendantes du temps sont remplacées par des fonctions à variables discrètes. Les dérivées figurant dans les équations sont remplacées (approchées) par des formules discrètes des combinaisons linéaires de valeurs prises par la fonction en certains points. Considérons le domaine de variation du temps $[0, \tau]$ il est partagé en N_D parties égales de durée (pas de temps) $:\frac{\tau}{N_D}$. Le réseau est dans ce cas dit régulier et se note $:\{t_i = i\Delta t / i = 0, 1, 2, \dots, N_D\}$. Le temps DM τ , le pas de temps Δt qui caractérise la

finesse du réseau ainsi que le schéma aux différences choisies sont des éléments déterminants dans la précision des calculs. Prenons comme exemple, la dérivée première d'une fonction ; on peut lui substituer l'une ou l'autre des formules discrètes suivantes [18] :

- différences régressives :

$$\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_i) - f(t_{i-1})}{\Delta t} \quad (2.6)$$

- différences progressives :

$$\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_i)}{\Delta t} \quad (2.7)$$

- différences centrales :

$$\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_{i-1})}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

Etant donné qu'il existe plusieurs formules discrètes pour approcher les dérivées premières ou secondes d'une fonction, on comprend mieux alors la diversité des schémas de discrétisation trouvés dans la littérature. Ils donnent lieu à autant d'algorithmes dont les plus connus sont l'algorithme «predictor-corrector» de Gear [1971] et l'algorithme de Verlet [1967]. Une forme élaborée de ce dernier conduit au schéma suivant :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{V}(t)\Delta t + \vec{\gamma}(t)\frac{\Delta t^2}{2} \quad (2.9)$$

$$\vec{V}(t + \Delta t) = \vec{V}(t) + [\vec{\gamma}(t) + \vec{\gamma}(t + \Delta t)]\frac{\Delta t}{2} \quad (2.10)$$

Par conséquent, dans la mesure où les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'itération i sont connues, alors ces mêmes quantités peuvent être calculées à l'itération suivante $i + 1$, grâce aux équations (2.9), (2.10) et (2.5). A chaque itération, la température de l'échantillon est évaluée à partir de la loi d'équipartition :

$$T_s = \frac{1}{3(N - 1)K_B} \sum_{\alpha=1}^N mV_{\alpha}^2 \quad (2.11)$$

où K_B est la constante de Boltzmann et N est le nombre de particules dans l'échantillon. La moyenne thermodynamique de T_s doit être égale à la température d'étude T du système. Dans la pratique, toutes les vitesses calculées à intervalles réguliers, sont renormalisées par le facteur T_s/T .

2.4 Mise en œuvre d'une expérience de simulation numérique

Une expérience de dynamique moléculaire se déroule sur trois étapes :

- **Initialisation :**

elle consiste à disposer N particules de masse m dans une structure cristalline généralement de type cubique à faces centrées. Les particules occupent alors un volume cubique de côté L . Cette dimension du cube est préalablement calculée de sorte que la densité soit celle mesurée à la température de travail T . Une température à laquelle les propriétés physiques sont calculées. Les vitesses initiales attribuées aux atomes selon une procédure de « tirage aléatoire », suivent impérativement la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann.

- **Thermalisation :**

Cette étape a pour objectif d'atteindre la température T souhaitée. On impose une contrainte sur les vitesses des atomes en les renormalisant, afin d'avoir une température moyenne stable du milieu environ égale à celle souhaitée. Cette renormalisation se produit à des intervalles de temps réguliers. Cet intervalle est appelé « pas de temps de thermalisation » et noté Δt .

- **Production :**

Celle-ci est déclenchée après la phase de thermalisation, lorsque le système est à l'équilibre. Enfin, durant la production, on relâche la contrainte sur les vitesses pour que les atomes puissent se déplacer librement dans notre système sous l'action des forces intermoléculaires et on accumule des configurations en vue de déterminer toutes les grandeurs physiques voulues (dont nous parlerons dans le chapitre 3).

2.5 Unités utilisées

Dans une simulation par DM dans lesquelles les interactions sont représentées par un potentiel de paires, il est pratique d'utiliser un système d'unités réduites. Les unités fondamentales sont alors la masse m d'une particule, la position R et le minimum du potentiel d'interaction U . Pour toute autre grandeur considérée (mécanique ou thermomécanique), son unité de mesure est donnée comme suit :

- **Temps**

L'unité de temps t^* est définie comme $t^* = R.(m/U)^{\frac{1}{2}}$

- **Température**

L'unité de la température T^* est définie comme $T^* = U/K_B$

- **Force**

L'unité d'une force F^* est définie comme $F^* = U/R$

- **Coefficient de diffusion**

L'unité réduite du coefficient de diffusion D^* est définie comme $D^* = R.(U/m)^{\frac{1}{2}}$

Propriétés considérées pour l'étude d'un métal

Tout au long de ce chapitre, nous allons découvrir quelques propriétés importantes des métaux liquides susceptibles d'être déterminées par la dynamique moléculaire. Nous montrerons l'importance des fonctions de corrélations spatiales, temporelles et spatio-temporelles dans l'investigation de la matière dense désordonnée comme les métaux en phase liquide. Nous portons un intérêt particulier à la théorie de Green-Kubo avec laquelle est menée l'investigation des propriétés liées au transport atomique comme le coefficient d'autodiffusion.

3.1 Fonction de distribution de paires

Cette fonction correspond à la probabilité de présence d'un atome à une distance r d'un atome arbitraire choisi comme origine. Soit N/Ω la densité particulaire du liquide supposé homogène occupant un volume Ω et contenant N atomes, la fonction de distribution de paires dans l'ensemble canonique est définie à partir du facteur de Gibbs comme suit :

$$g(r) = \frac{N!}{p^{2(N-2)} Z_N} \int \cdots \int \exp[-u_t/K_B T] d^3 R_1 \dots d^3 R_N \quad (3.1)$$

où Z_N désigne la fonction de partition dans l'ensemble canonique, u_t est l'énergie potentielle totale et k_B est la constante de Boltzmann. La fonction de distribution de paires a l'allure générale représentée sur la figure 3.1 . Cette dernière traduit plusieurs caractéristiques :

- Pour une distance inter-particulaire r suffisamment grande, les mouvements respectifs de deux particules ne sont pas corrélés. Il s'en suit, à la limite $r \rightarrow \infty$, que $g(r) \rightarrow 1$
- Les particules sont des ions ne pouvant s'interpénétrer à cause de leurs nuages électroniques (principe de Pauli), il existe une distance r_1 telle que : $g(r) = 0$ pour $r \leq r_1$
- Pour des distances intermédiaires, la fonction de corrélation de paire présente un premier pic important suivi par des oscillations amorties qui indiquent l'existence d'un ordre à courte distance dans un fluide qui n'en n'est pas moins homogène et isotrope.

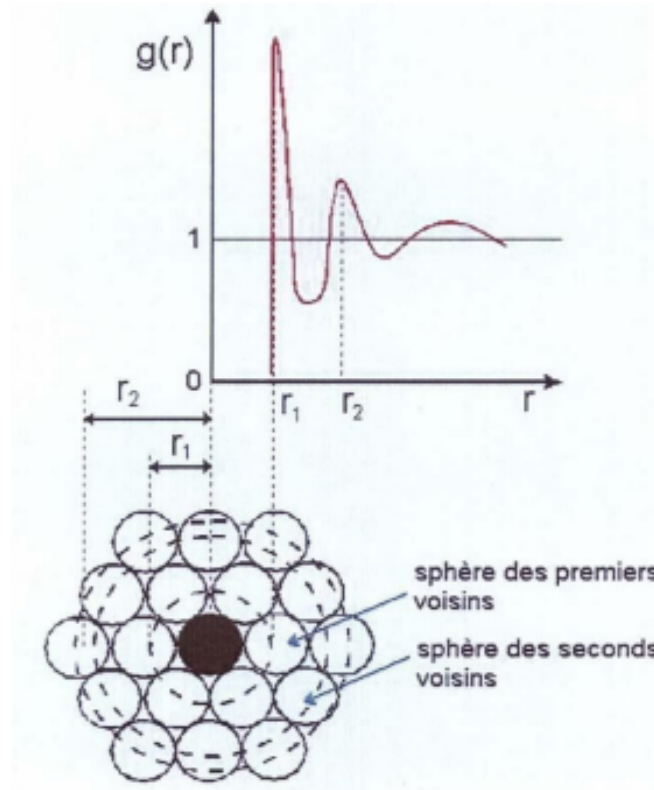


FIGURE 3.1 – Fonction de distribution de paires (allure générale)

3.2 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique, $S(q)$, est une grandeur accessible expérimentalement à partir de l'intensité de diffusion de neutrons ou par diffraction de rayons X . Il est relié à la fonction de distribution de paires $g(r)$ par une transformée de Fourier [1] :

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^{\infty} [g(r) - 1] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \quad (3.2)$$

Pour un système homogène et isotrope, l'intégration sur les angles est immédiate, d'où l'expression finale :

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} d^3 \vec{r} \quad (3.3)$$

3.3 Les grandeurs structurales et le calcul des grandeurs thermodynamiques

Des expressions relatives aux calculs des grandeurs thermodynamiques sont données dans la littérature lorsque l'énergie potentielle totale est exprimée au moyen d'une somme d'interactions de $V_{eff}(r)$. Pour un corps simple, on peut rappeler les expressions bien connues [4] de :

- **Energie interne :**

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}K_B T + 2\pi\rho \int_0^\infty V_{eff}(r)g(r)r^2 dr \quad (3.4)$$

- **Equation de pression :**

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{dV_{eff}(r)}{dr} dr \quad (3.5)$$

Où $\beta = \frac{1}{K_B T}$

- **Compressibilité isotherme :**

La compressibilité isotherme, en tant que grandeur thermodynamique définie par :

$$X_T = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_T \quad (3.6)$$

est, pour un corps pur, directement lié au facteur de structure à la valeur nulle du vecteur d'onde de transfert :

$$S(0) = \rho K_B T X_T \quad (3.7)$$

- **Coordinnance :**

Pour analyser la répartition atomique dans un liquide, il est également utile de considérer la fonction de distribution radiale définie comme suit :

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (3.8)$$

qui permet le calcul du nombre (moyen) N_c d'atomes les plus proches voisins d'un autre atome pris comme référence, c'est à dire sa coordinnance. Ce nombre est donné par l'intégrale :

$$N_c = 2 \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (3.9)$$

r_1 et r_2 sont ici deux rayons qui précisent et délimitent le premier pic de la fonction de corrélation de paire dont la surface est alors donnée par (3.9).

• Energies :

Trois énergies fluctuent dans le temps durant chaque simulation : l'énergie potentielle, l'énergie cinétique et l'énergie totale. L'énergie totale est la somme des deux premières. Pour un système dont le volume est maintenu constant, l'énergie cinétique reste strictement constante tout au long des 11600 pas de temps, alors que les énergies totale et potentielle relaxent vers leurs valeurs d'équilibre au cours de la simulation. Pour toutes nos simulations, nous observons la constance de l'énergie cinétique. Par exemple, on peut se pencher sur le cas $T = 303$ K dont le graphe des énergies est donné sur la figure 3.2. Il est représentatif de la majorité de nos simulations.

Dans un ensemble canonique, on déduit que la fluctuation de l'énergie potentielle d'un système est proportionnelle à la racine carrée de la chaleur spécifique à volume constant C_V . Cette dernière est calculée avec l'expression suivante [19] :

$$C_V = \frac{1}{K_B T^2} \langle (\delta E_P)^2 \rangle \tag{3.10}$$

$\delta E_P = E_P - \langle E_P \rangle$ représente la fluctuation de l'énergie potentielle autour de sa valeur moyenne $\langle E_P \rangle$ tandis que $\langle (E_P)^2 \rangle$ désigne son écart quadratique moyen. La relation (3.10) est très importante car elle permet de calculer la chaleur spécifique à volume constant des liquides par la méthode de dynamique moléculaire. Hormis pour quelques éléments chimiques comme les métaux alcalins, la chaleur spécifique à volume constant fait rarement l'objet d'études expérimentales contrairement à la chaleur spécifique à pression constante C_p dont la mesure est systématique. On comprend alors l'intérêt de tels calculs par la dynamique moléculaire.

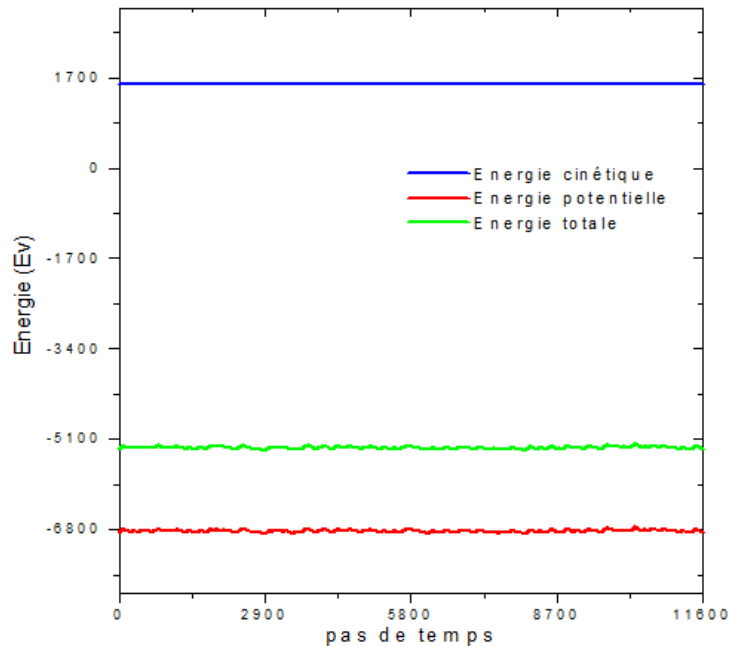


FIGURE 3.2 – Evolution des différentes énergies en fonction du temps à $T = 303$ K au cours d'une simulation de 11600 pas.

3.4 Déplacement quadratique moyen

En examinant la trajectoire de chaque particule, on peut évaluer le déplacement quadratique moyen (DQM) en fonction du temps. Le coefficient d'autodiffusion D est obtenu à partir de la pente de la courbe du DQM en fonction du temps en usant de la relation d'Einstein [4] :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta r)^2(t) \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (3.11)$$

avec $\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{v}(s) ds$ La moyenne thermodynamique du carré du déplacement est donnée par l'équation suivante :

$$\langle (\Delta r)^2(t) \rangle = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle \quad (3.12)$$

où $\langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle$ est la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF). Cette fonction est une mesure de la corrélation des vitesses d'une même particule à des instants différents t' et t'' . Une telle situation peut être illustrée en considérant le comportement de la moyenne du carré du déplacement $\langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle$ d'une particule pendant l'intervalle de temps t . On a schématiquement trois comportements successifs :

$$0 \leq t \leq t_1 \Rightarrow \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx \frac{3K_B T}{m} \quad (3.13)$$

Dans l'intervalle de temps considéré, la particule se comporte comme une particule libre.

$$t_1 \leq t \leq t_2 \Rightarrow \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx \text{constant} \quad (3.14)$$

$$t_2 \leq t \Rightarrow \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx 6Dt \quad (3.15)$$

3.5 Fonction d'autocorrélation des vitesses

Sachant que les particules se meuvent de façon aléatoire, il faut utiliser des outils adaptés à cette description. La fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF) permet de mesurer la corrélation (mémoire de l'état dans lequel l'atome se trouvait auparavant) de la vitesse entre deux instants t_0 et $t_0 + t$. Elle a pour expression [4] :

$$\Psi(t) = \langle |\vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0)| \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_0^T \vec{v}_i(t_0) \vec{v}_i(t_0 + t) dt_0 \quad (3.16)$$

où \vec{v}_i est la vitesse de la particule de label i . Précisons que $\Psi(0) = \frac{3K_B T}{m}$ où K_B constante de Boltzmann, m est la masse de la particule et T la température. La VACF peut être normalisée

comme suit : $\Psi_N(t) = \frac{\Psi(t)}{\Psi(0)}$.

Sur la figure 3.3, on présente la fonction d'autocorrélation des vitesses associée pour différents états thermodynamiques [19]. L'amortissement de cette fonction signifie que les particules ne sont plus corrélées cinétiquement après un certain laps de temps. La présence d'un minimum négatif est également possible. Il signale une inversion de la vitesse et donc un mouvement de rétrodiffusion. Ainsi, dans un solide où les particules sont bloquées sur un site, on observe un fort minimum négatif juste après l'origine des temps, ce qui signale une forte rétrodiffusion (backscattering). La fonction oscille ensuite autour de la valeur nulle. Ces deux constats sont cohérents avec l'état solide : les particules peuvent seulement vibrer autour de leur position initiale. Dans un solide, la diffusion est très improbable. Dans un gaz, la diffusion est quasi libre avec des particules très éloignées les unes des autres. Ainsi, la VACF s'amortit lentement sans osciller. Pour un liquide, les particules ne sont pas bloquées sur une position mais sont très rapprochées les unes des autres. C'est pourquoi il est possible de constater sur la VACF une première oscillation pouvant indiquer une rétrodiffusion sur un 1er voisin puis un amortissement rapide vers la valeur 0.

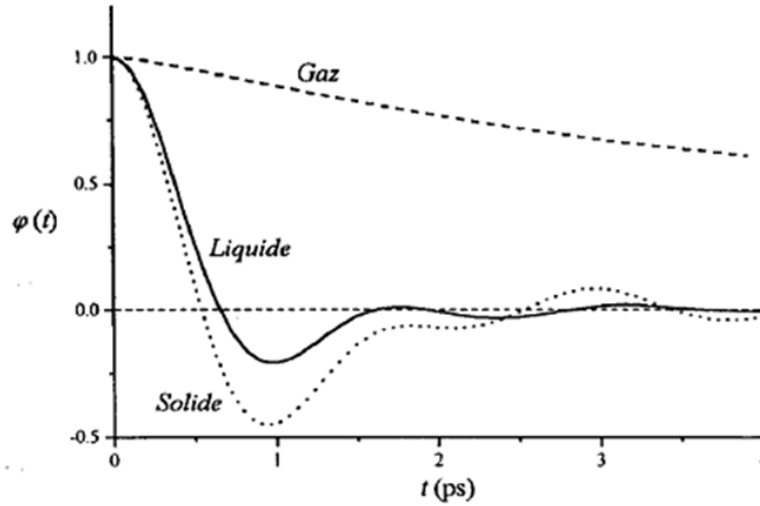


FIGURE 3.3 – Fonction d'autocorrélation des vitesses normées pour trois états de la matière : gaz (diffusion des particules), solide (vibration des particules) et liquide (présence des deux comportements).

L'aire sous la courbe de la VACF est proportionnelle au coefficient d'autodiffusion. Ainsi on a la relation de Green-Kubo :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \Psi(t) dt \quad (3.17)$$

Une description appropriée du mouvement aléatoire d'une particule dans un liquide est parfois mieux appréhendée par la densité spectrale $\Psi(w)$. Cette dernière est obtenue en calculant la transformée de Fourier (temporelle) de la fonction d'autocorrélation $\Psi(t)$:

$$\Psi(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(t) \exp(-iwt) dt \quad (3.18)$$

L'équation (3.18) contient des informations importantes sur la dynamique des liquides. En principe, 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, $\Psi(w)$, fait apparaître les deux caractéristiques du mouvement des particules : la vibration et la diffusion. L'aspect vibratoire se traduit par des pics dans $\Psi(w)$ pour des fréquences non nulles. L'aspect diffusif, quant à lui, fixe la valeur de cette fonction en $w = 0$, valeur qui est proportionnelle au coefficient d'autodiffusion D :

$$\Psi(w = 0) = \frac{D}{\pi} \quad (3.19)$$

Il est à noter que la densité spectrale est l'analogie pour un liquide, de la densité d'états des phonons dans l'espace des fréquences.

3.6 Coefficient d'autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion D 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. Ainsi, pour une température inférieure au point de fusion, on s'attend à D tendant vers zéro. En effet, les particules d'un solide ne diffusent pas. C'est tout le contraire dans un état liquide (et encore plus pour un gaz), le coefficient d'autodiffusion ne fait qu'augmenter avec la température et suit avec une bonne précision, la loi d'Arrhenius [9] : $D = D_0 \exp(-Q/RT)$.

La viscosité de cisaillement (viscosité dynamique) d'un liquide est étroitement liée au coefficient d'autodiffusion. Comme cette dernière elle peut faire l'objet d'une investigation dans le formalisme de Green-Kubo avec une fonction d'autocorrélation appropriée. Une telle investigation beaucoup plus complexe n'est pas menée dans ce mémoire. Cependant, une estimation de la viscosité de cisaillement peut être obtenue à partir du coefficient d'autodiffusion D (et réciproquement) en utilisant la relation plus ou moins empirique de Sutherland-Einstein (SE) [20] : $\eta = K_B T / 2\pi\sigma D$. Dans ce travail, la relation de SE identifie le paramètre (diamètre apparent) qui est défini comme la position du premier pic de la fonction de distribution de paires $g(r)$. L'expérience montre que l'augmentation du coefficient d'autodiffusion est associée à une diminution de la viscosité.

A présent que nous avons fait le tour des propriétés calculées dans ce travail pour caractériser un métal liquide, nous sommes armés pour interpréter les résultats obtenus à l'issue de toutes nos simulations.

Résultats de calculs obtenus pour le césium

4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les éléments théoriques essentiels susceptibles de décrire les propriétés structurales, thermodynamiques et le coefficient d'autodiffusion de la matière à partir de la connaissance des interactions à deux corps entre les particules du système considéré. Nous consacrons ce chapitre à la présentation et à la discussion des résultats de notre travail. On y retrouvera les fonctions évoquées dans le chapitre précédent, pour les états que nous avons jugés les plus dignes d'intérêt. Nous avons limité notre étude au césium qui a été déjà étudié expérimentalement par diffraction neutronique ou de rayon X [1] et numériquement par dynamique moléculaire [19].

4.2 Conditions des calculs

Dans notre application au césium liquide, nous avons utilisé un code standard de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique NVT. On a pris en compte un échantillon de 4000 atomes enfermés dans une boîte de simulation de côté L . La valeur de L est déterminée à partir de la densité expérimentale mesurée à la température T [13]. Les équations du mouvement ont été intégrées au moyen de l'algorithme de Verlet avec des conditions aux limites périodiques. Les caractéristiques des simulations sont reportées dans le tableau 4.1. Le potentiel interionique est tronqué dans le domaine des oscillations de Friedel à des distances correspondant à environ un tiers du côté de la boîte de simulation.

4.3 Propriétés structurales et grandeurs thermodynamiques

Avec la méthode de simulation par la dynamique moléculaire (DM), pour un échantillon de 4000 atomes, nous avons étudié la structure du césium à la température de 303K, 373K, 573K, 773K et 973K. Les forces d'interactions entre les particules dérivent du potentiel montré au chapitre 1 (Figure 1.4). Ce potentiel est construit dans le formalisme du pseudopotentiel en usant du modèle

d'Ashcroft (ECP). Les fonctions de distribution de paires $g(r)$ obtenues en fonction de la température et les facteurs de structure correspondants sont représentées sur la figure 4.1.a pour $g(r)$, et figure 4.1.b pour $S(q)$. On notera qu'en ce qui concerne les fonctions de distribution de paires, nos résultats sont en bon agrément avec les mesures de Waseda[1]. Par contre, les oscillations de $g(r)$ obtenues par la DM sont plus importantes que celles de la courbe expérimentale de Winter et al. [21] et cela est confirmé également par la hauteur et la position du premier pic. Quant aux facteurs de structure, nos résultats de calculs sont en parfaite concordance avec les différentes expériences tant en ce qui concerne les positions des pics que leurs amplitudes [1, 21, 22, 23].

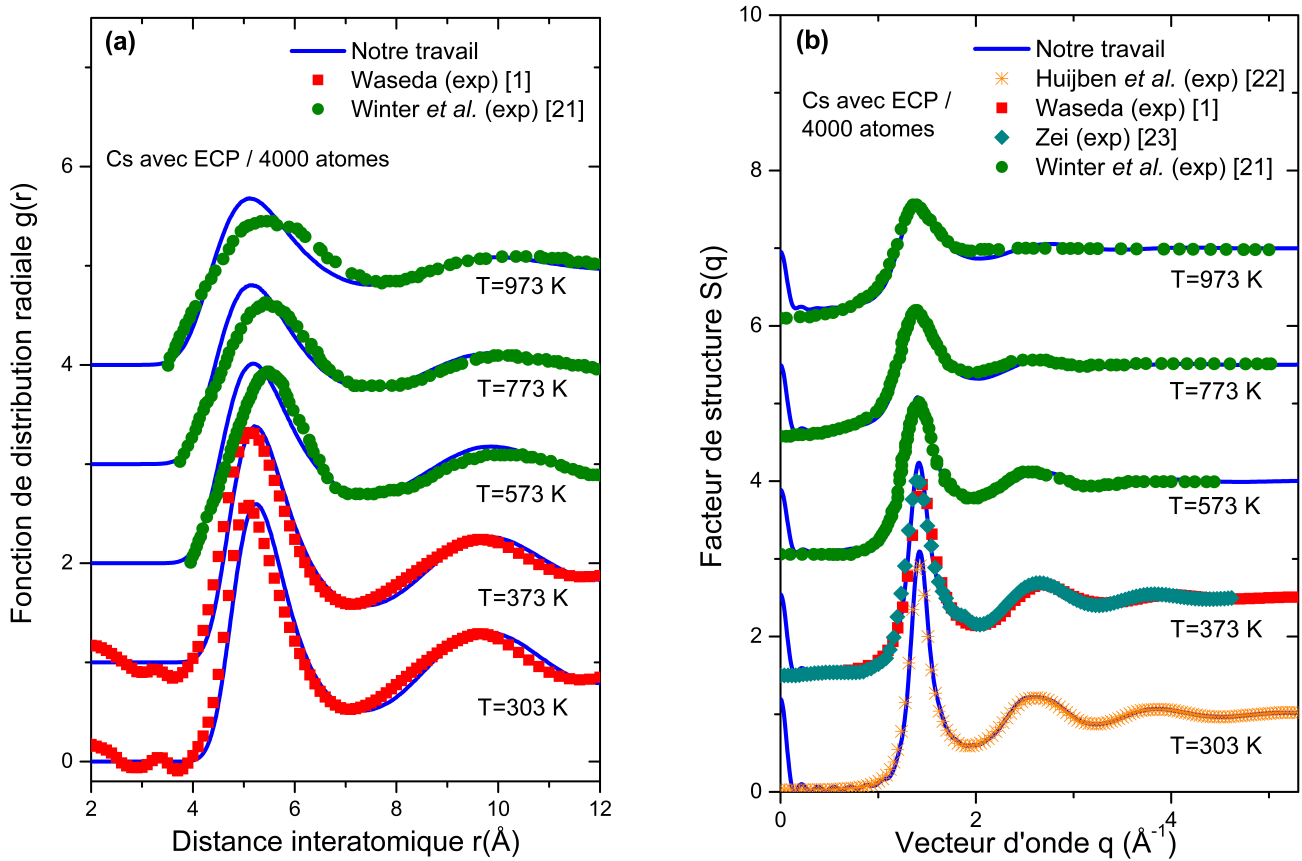


FIGURE 4.1 – a.) Fonctions de distribution de paires obtenues par le potentiel d'Ashcroft à différentes températures pour le césium liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda[1] et Winter et al. [21]. b) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Huijben et al.[22], Waseda [1], Zei [23] et Winter et al. [21].

Le facteur de structure étant obtenu par transformation de Fourier de $g(r)$, il est donc possible de trouver les valeurs limites du facteur de structure $S(0)$ et d'extraire la compressibilité isotherme χ_T en usant de la relation (3.7). Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau 4.2. On remarque que la compressibilité isotherme χ_T augmente avec la température. Les densités, les différentes valeurs de $S(0)$ et les compressibilités isothermes correspondantes χ_T sont calculées en fonction de la température pour le césium liquide et elles sont toutes résumées dans le tableau 4.2. Nos calculs de $S(0)$ et la compressibilité isotherme sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [22, 24, 25].

A partir des fonctions de distribution de paires calculées par le pseudopotentiel d'Ashcroft, nous

calculons le nombre de premiers voisins N_c (nombre de coordination). Pour cela nous intégrons $8\pi r^2 \rho g(r)$ jusqu'à la position du premier maximum de $g(r)$. Nous notons sur le tableau 4.2 les différents résultats obtenus en fonction de la température pour le césium liquide. On remarque que lorsque la température augmente N_c diminue de façon monotone. Les valeurs obtenues sont bien celles indiquées dans la littérature [21].

Une autre grandeur thermodynamique que nous avons calculé par la DM, est la chaleur spécifique à volume constant. Elle se calcule en termes de fluctuations de l'énergie potentielle en usant de la relation (3.10). On obtient pour le césium $C_v/k_B = 3.2$ à 303K. Cette valeur est à comparer à celle mesurée à la température 308K [26] : $C_v/k_B = 3.2$.

$T(K)$	303	373	573	773	973
L (Å)	78.07	79.27	80.90	82.60	84.87
τ_{relax} (ps)	2.86	2.84	2.80	2.74	2.67
r_c (Å)	6.03	6.04	6.18	6.32	6.45
Δt (fs)	2.86	2.84	2.80	2.74	2.67
Nit	25000	25000	25000	25000	25000

Tableau 4.1 – Paramètres de simulations par dynamique moléculaire (4000 atomes) : Température T , côté de la boîte (cubique) de simulation L , temps de relaxation τ_{relax} , rayon de coupure du potentiel r_c , incrémentation du temps Δt , nombre d'itérations pour les moyennes statistiques Nit .

$T(K)$	303	373	573	773	973
ρ (atomes / Å ³)	0.00831	0.00813	0.00762	0.00710	0.006
$S(0)$	0.022	0.031	0.056	0.079	0.094
$S_{exp}^{[24, 25]}(0)$	0.023	0.031	0.056	0.079	0.098
χ_T ($10^{-11} cm^2/dyne$)	6.49	7.39	9.28	10.51	10.70
$\chi_{Texp}^{[22, 25]}(10^{-11} cm^2/dyne)$	6.20	7.48	9.18	10.43	11.10
N_c	8.80	8.59	8.18	7.83	7.70
$N_{Cexp}^{[21]}$	8.30	8.20	7.83	7.35	6.30

Tableau 4.2 – Propriétés structurales du césium en fonction de la température : Densité ρ , valeur asymptotique du facteur de structure $S(0)$, compressibilité isotherme χ_T et Coordinance N_c . Nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Ruppertsberg et al. [24], Martin et al. [25], Huijben et al. [22] et Winter et al. [21].

4.4 Déplacement quadratique moyen

En prenant l'ensemble de nos simulations, en diminuant la température, les courbes du déplacement quadratique moyen (DQM) pour le césium sont presque parfaitement linéaires car les

particules diffusent. Cela signale un état liquide. Les DQM en fonction de la température sont présentés sur la figure 4.2 .

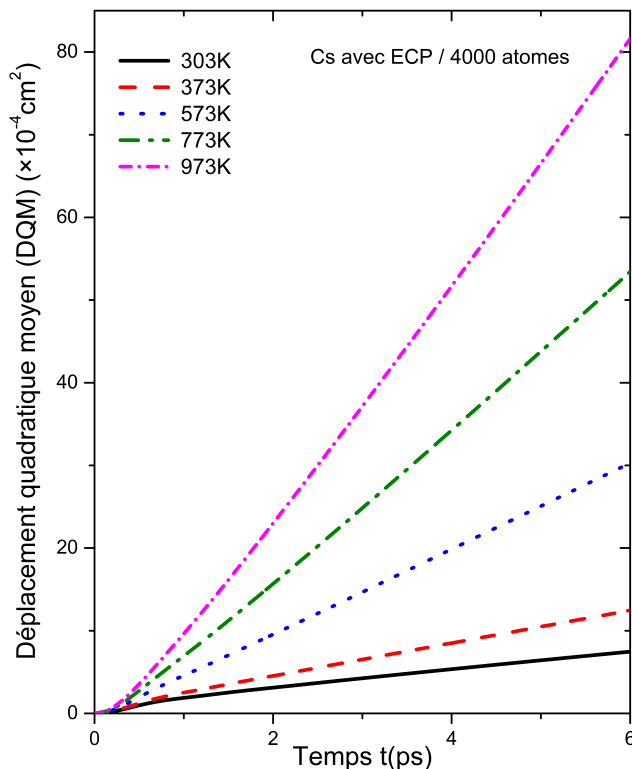


FIGURE 4.2 – Déplacement quadratique moyen du césium liquide à différentes températures.

4.5 Fonction d'autocorrélation des vitesses et densités spectrales

Les résultats de la fonction d'autocorrélation des vitesses normée $\Psi_N(t)$ pour le césium liquide sont présentés en fonction de la température sur la figure 4.3.a . Toutes les courbes présentent un comportement standard des fluides denses. Les fonctions d'autocorrélation des vitesses sont toutes caractérisées par des oscillations amorties. Elles présentent toutes un premier minimum négatif très profond qui caractérise le phénomène de rétrodiffusion d'un atome (Backscattering). A l'instant t , l'atome suit un mouvement quelconque, il est gêné par ses plus proches voisins qui le cernent et forment ainsi une cage. Ce phénomène correspond à un régime vibrationnel, appelé « effet de cage » dans la littérature (caging effect). Cet effet apparaît clairement tout près de l'état solide, il disparaît progressivement à très hautes températures où la fonction $\Psi_N(t)$ approche celle d'un gaz. Il faut atteindre le seuil de 973K pour que le premier minimum $\Psi_N(t)$ devienne positif. Les densités spectrales correspondantes sont présentées sur la figure 4.3.b. Elles sont caractérisées par les modes diffusifs aux basses fréquences et les modes vibratoires aux hautes fréquences. Au point de fusion, la forme générale de la distribution est large et fractionnée en deux pics aux fréquences prévues 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.

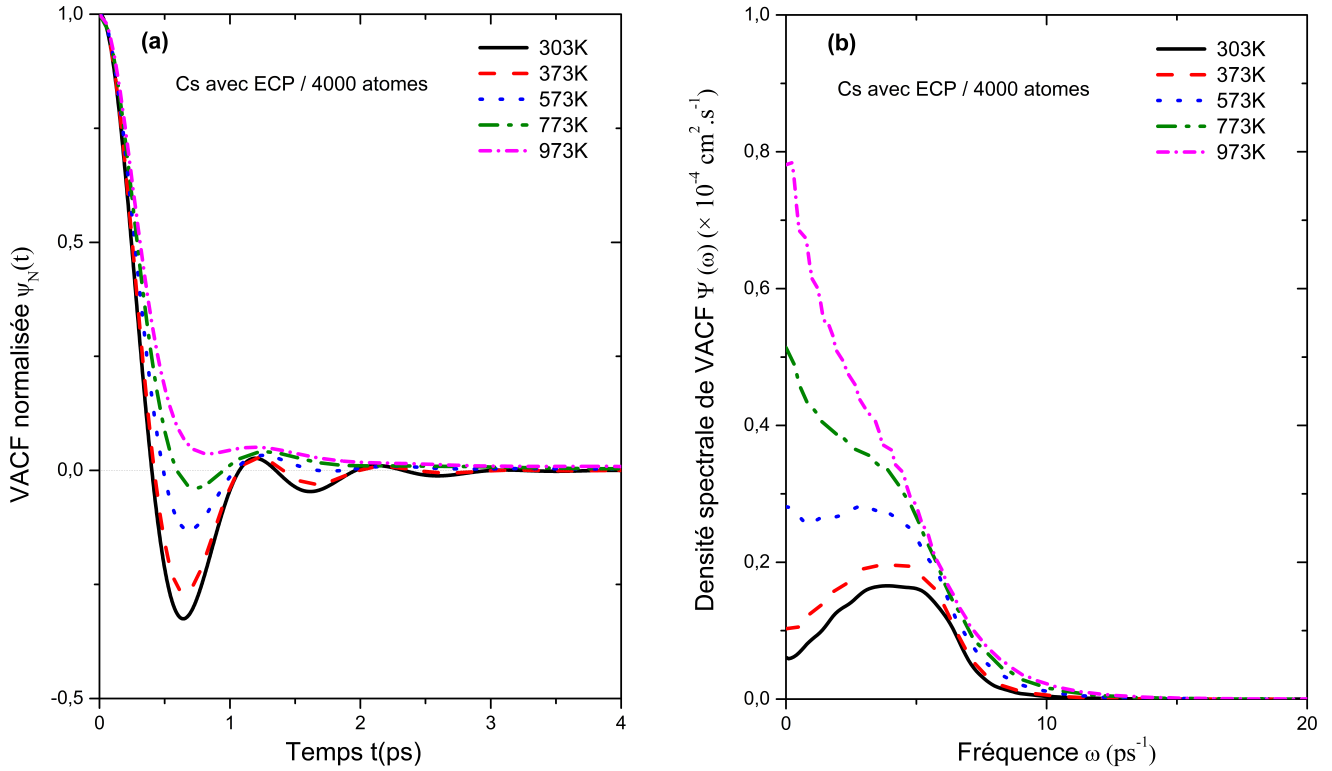


FIGURE 4.3 – .a) Fonctions d’autocorrélation des vitesses pour le césium liquide à différentes températures. b) Densités spectrales correspondantes.

4.6 Coefficient d’autodiffusion

Le coefficient d’autodiffusion D peut être obtenu par deux méthodes : par intégration de la fonction d’autocorrélation des vitesses (3.17) ou en évaluant la pente du déplacement quadratique moyen aux grandes valeurs de t (3.11). Pour le césium, les résultats de calcul du coefficient d’autodiffusion sont analysés en fonction de la température. Nous avons résumé, dans le tableau 4.3, les coefficients d’autodiffusion D obtenus par les deux méthodes de calcul notés D_{VACF} et D_{DQM} . La comparaison entre les valeurs obtenues par la relation (3.11) et la relation (3.17) permet de s’assurer de la fiabilité de nos calculs lorsque les deux valeurs de D sont identiques. Nos résultats obtenus de D sont présentés sur la figure 4.4 afin d’être comparés aux résultats expérimentaux [27] et théoriques [19]. L’accord entre eux est excellent.

En étudiant la variation de $\ln(D)$ en fonction de la température pour le césium, on constate que les résultats suivent la loi d’Arrhenius : $D = D_0 \exp(-Q/RT)$. L’analyse par la méthode des moindres carrés donne les valeurs du préfacteur D_0 et de l’énergie Q que nous présentons dans le tableau 4.3. Les résultats expérimentaux [28] ne sont pas trop éloignés des nôtres.

Le coefficient d’autodiffusion D peut être relié à la viscosité de cisaillement par la relation de Sutherland-Einstein (SE) : $\eta = K_B T / 2\pi\sigma D$. Dès lors, cette dernière nous permet d’estimer la viscosité de cisaillement. Les valeurs calculées en fonction de la température sont rassemblées dans le tableau 4.3, sont en excellent accord si on les compare aux valeurs expérimentales.

$T(K)$	303	373	573	773	973
$D_{VACF}(10^{-4}cm^2/s^{-1})$	0.219	0.348	0.852	1.617	2.413
$D_{DQM}(10^{-4}cm^2/s^{-1})$	0.215	0.352	0.867	1.601	2.411
$D_{Albaki}(10^{-4}cm^2/s^{-1})$	0.277	0.383	0.847	1.635	2.382
$D_{exp}^{[27]}(10^{-4}cm^2/s^{-1})$	0.231	0.394	0.976	1.720	2.590
$D_0(10^{-4}cm^2/s^{-1})$	6.23				
$Q(KJ/mole)$	8.69				
$Q^{[28]}(KJ/mole)$	7.78				
$\eta(mPa.s)$	0.58	0.45	0.28	0.20	0.17
$\eta_{exp}(mPa.s)$	0.63 ^[20]	0.47 ^[29]	0.25 ^[30]	0.18 ^[30]	0.16 ^[30]

Tableau 4.3 – Coefficients d'autodiffusion du césium en fonction de la température : Coefficients d'autodiffusion D obtenus par la VACF et le DQM, paramètres D_0 et de Q de l'équation d'Arrhenius et la viscosité de cisaillement η calculée à partir de la relation de Sutherland-Einstein (SE). Nos résultats sont comparés au calcul d'Albaki et al. [19] et aux données expérimentales de Protopapas et al.[27] , Ohse [28], Iida et al. [20], Andrade et al. [29] et Tsai et al. [30].

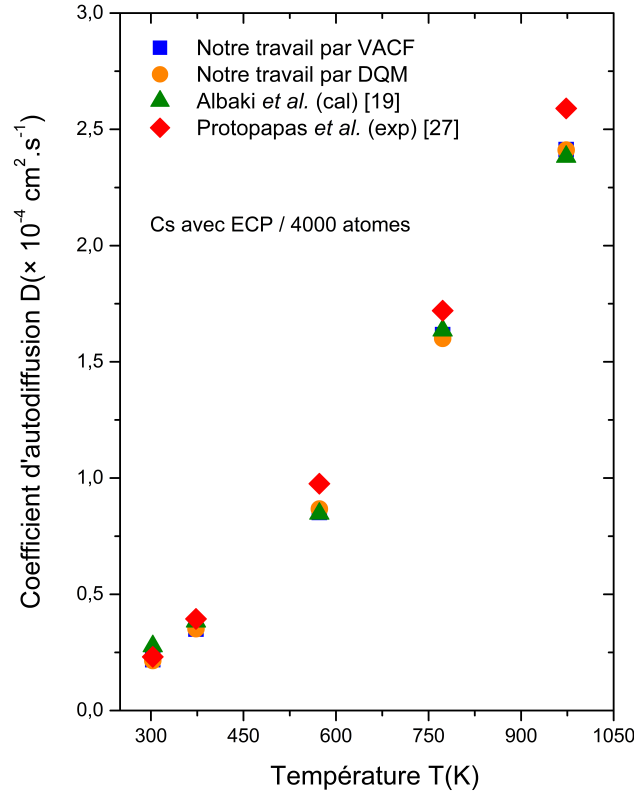


FIGURE 4.4 – Coefficients d'autodiffusion du césium liquide en fonction de la température, selon les deux modes de calculs. Nos résultats sont comparés à l'expérience de Protopapas et al. [27] et au calcul d'Albaki et al.[19].

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques et structurales, d'une part, et aux propriétés de transport atomique (coefficient d'autodiffusion, viscosité de cisaillement) des métaux liquides, d'autre part, avec une application au césium. L'outil de calcul indispensable dans ce cas, pour obtenir des résultats fiables tant pour les propriétés structurales que pour les propriétés de transport atomique, est la méthode de simulation numérique par dynamique moléculaire (chapitre 2). Il est en effet admis que les méthodes de simulations numériques sont de véritables «expériences par le calcul» de sorte que la qualité des résultats auxquels elles conduisent dépend seulement de la manière de décrire les interactions interatomiques.

Dans une seconde étape, nous avons testé la validité du modèle de pseudopotentiel d'Ashcroft décrit au chapitre 1, en utilisant le potentiel effectif interionique dans les calculs des propriétés structurales (fonction de corrélation de paire et facteur de structure). L'outil de calcul utilisé dans notre investigation de ces propriétés dans le cas du césium est la méthode de simulation numérique par dynamique moléculaire. Nous avons également calculé d'autres grandeurs connexes telles que la valeur du facteur de structure aux grandes longueurs d'onde $S(0)$, la compressibilité isotherme et la coordinence. Nos résultats de simulation en fonction de la température sur des échantillons de 4000 particules, sont en bon accord avec les données expérimentales. En ce qui concerne les propriétés de transport atomique (coefficient d'autodiffusion et viscosité) (chapitre 3), nous constatons que les calculs du coefficient d'autodiffusion et de la viscosité de cisaillement, conduisent à des résultats qui sont avec une excellente précision, en conformité avec les données expérimentales disponibles.

En conclusion, le modèle de pseudopotentiel d'Ashcroft décrit correctement les propriétés des métaux alcalins tels que le césium à l'état liquide. Nous disposons à présent d'un outil puissant, adapté à une description assez satisfaisante des interactions entre particules, basé sur la théorie des pseudopotentiels. Enfin, cette étude nous offre des perspectives intéressantes d'extension au cas des alliages.

Bibliographie

- [1] Y. Waseda, *The Structure of Non-crystalline Materials*, (Mc Graw-Hill, New York, 1980).
- [2] P. Bosi et G. Petrillo, *Il Nuovo Cimento*. 8, 285 (1986).
- [3] N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* 23, 48 (1966).
- [4] J.P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Acad. Press, New-York (1986).
- [5] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3, 61 (1935).
- [6] J.C. Phillips et L. Kleinman. *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [7] W.A. Harrison, *Pseudo-potentials in the Theory of Metals*, (Benjamin, New York, 1966).
- [8] S. Hellal, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tizi-Ouzou, (2006).
- [9] N. Harchaoui, *Thèse de Doctorat*, Université de Tizi-Ouzou, (2010).
- [10] R.W. Shaw, *Phys. Rev.* 174, 769 (1968).
- [11] G.B. Bachelet, D. R. Hamann et M. Schlüter. *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [12] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren et M. Brajczewska. *Phys. Rev. B*. 51, 14001 (1995).
- [13] A. F. Crawley, *Int. Met. Rev.* 19, 32 (1974).
- [14] S. Ichimaru et K. Utsumi, *Phys. Rev. B* 24, 7385 (1981).
- [15] B.J. Alder et T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957) ; 31, 459 (1959).
- [16] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159, 98 (1967).
- [17] M. Allen et D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press. Oxford, 1990).
- [18] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens et K.R.J. Wilson, *Chem. Phys.* 76, 637 (1982).
- [19] R. Albaki, *Thèse de Doctorat*, université de Metz (2002).
- [20] T. Iida, R.I.L. Guthrie. *The physical properties of liquid metals*, (Clarendon press, Oxford, 1993).
- [21] R. Winter et F. Hensel, *Phys. Chem. Liq.* 20, 15 (1989).
- [22] J. Huijben et W. van der Lugt, *Acta Crystallagr. Sect. A* 35,431 (1979).
- [23] M.S. Zei, *Phys. Rev. B* 24, 4509 (1981).
- [24] H. Ruppertsberg et W. Speicher, *Z. Naturf.* 31a, 47 (1976).
- [25] W. Martin, W. Freyland, P. Lamparter et S. Steeb, *Phys. Chem. Liq.* 10, 49 (1980).
- [26] J. Hafner, *Phys. Rev. A* 16, 351 (1977).

- [27] P. Protopapas, Hans C. Andersen et N.A.D. Parlee, *J. Chem. Phys.* 59, 15 (1973).
- [28] R. W. Ohse, *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (Blackwell, Oxford, 1985).
- [29] E.N. Andrade et E.R. Dobbs, *Proc. Roy. Soc. A* 1104, 12 (1952).
- [30] H.C. Tsai et D. R. Olander, *High Temp. Sci.* 6 2, 142 (1974).