



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 :

**Termoul Farida**

Thème

**Étude par simulation numérique de la structure ionique  
d'un métal alcalin en phase liquide et détermination de sa  
viscosité en fonction de la température**

Devant le jury d'examen composé de :

BELKHIR	Abderrahmane	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
HARCHAOUI	Nadra	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur
LAMROUS	Omar	Professeur	U.M.M.T.O.	Examinateur

Soutenue publiquement le : 02/10/2021

# Résumé

Les forces interatomiques des métaux alcalins les plus légers tels que le lithium, peuvent être décrites assez bien par un potentiel effectif de paires. Celui-ci est construit dans le formalisme des pseudopotentiels. Notre choix est alors porté sur le modèle optimisé de Shaw (OMP) plus précisément sur une variante de ce modèle (OMP-II) développée auparavant. Celui-ci est de type «*first principles*», autrement dit, il est non local et dépendant de l'énergie. Le passage du potentiel effectif à la détermination de la structure ionique et aux calculs des propriétés physiques et thermo-physiques est alors possible grâce aux méthodes de simulations numériques. Ainsi, en mettant en œuvre la dynamique moléculaire classique (DM), nous avons déterminé la fonction de corrélation de paires, le facteur de structure ionique, la chaleur spécifique à volume constant et la compressibilité isotherme du lithium à l'état liquide pour différents états thermodynamiques. Nous avons également porté notre regard sur la viscosité de cisaillement (dynamique) en la calculant dans le formalisme de Green-Kubo. Comme autre propriété de transport atomique, le coefficient d'autodiffusion est simplement estimé en usant de la formule de Sutherland-Einstein. Les résultats de calculs sont de manière générale, en très bon accord avec les données expérimentales disponibles.

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

# Abstract

The interatomic forces of the lightest alkali metals, such as lithium, can be described fairly well by an effective potential of pairs. This one is built in the pseudopotential formalism. We focused on the Optimized Model Potential of Shaw (OMP) with the (OMP-II)-model variant developed previously. This one is from of the "first principles" type, in other words, it is non-local and energy dependent. The passage from the effective potential to the determination of the ionic structure and to the calculations of the physical and thermo-physical properties is then possible thanks to the methods of numerical simulations. Thus, by implementing classical molecular dynamics (MD), we determined the pair correlation function, the ionic structure factor, the specific heat at constant volume and the isothermal compressibility of lithium in liquid state for different states thermodynamics. We also focused our attention on the shear viscosity (dynamic) by calculating it in the Green-Kubo formalism. As other atomic transport property, the self-diffusion coefficient is simply estimated using the Sutherland-Einstein formula. The calculations results are generally in very good agreement with the available experimental data.

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

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

# Remerciements

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

Je voudrais témoigner ma profonde gratitude à Mademoiselle Nadra Harchaoui, Maître de conférences (A) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui m'a guidée et a supervisé ce travail. Je la remercie également pour sa disponibilité, ses précieux conseils et ses encouragements qui m'ont grandement facilité la tâche.

Je remercie vivement Monsieur Abderrahmane Belkhir, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui m'a fait l'honneur en présidant le jury de ce mémoire.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Omar Lamrous, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui a bien voulu examiner ce travail et accepté de participer au jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur Slimane Hellal, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri 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 Hamid Bouzar, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui, directeur du LPCQ, à mis à ma disposition tous les moyens matériels nécessaires à la réalisation pratique de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer une pensée profonde à l'égard de ma famille, et plus particulièrement de mes parents . Qu'ils trouvent, dans ce travail une preuve de la reconnaissance que je leur porte, eux à qui je dois tant.

# Table des matières

Table des matières . . . . .	i
Table des figures . . . . .	iii
Liste des tableaux . . . . .	iv
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Interactions interatomiques dans un métal</b>	<b>2</b>
1.1 Introduction . . . . .	2
1.2 Méthode du pseudopotentiel . . . . .	3
1.3 Potentiel effectif interionique issu du formalisme des pseudopotentiels . . . . .	4
1.4 Expressions de quelques modèles de pseudopotentiels . . . . .	4
1.5 Modèle du Pseudopotentiel Optimisé (OMP) de Shaw . . . . .	6
<b>2 Méthode de simulation par la dynamique moléculaire</b>	<b>9</b>
2.1 Historique . . . . .	9
2.2 Fondement de la dynamique moléculaire . . . . .	10
2.3 Algorithme de Verlet . . . . .	11
2.4 Déroulement d'une simulation numérique . . . . .	12
<b>3 Propriétés considérées pour l'étude d'un métal</b>	<b>14</b>
3.1 Fonction de corrélation de paires . . . . .	14
3.2 Facteur de structure statique . . . . .	15
3.3 Les grandeurs structurales et le calcul des grandeurs thermodynamiques . . . . .	16
3.4 Viscosité de cisaillement . . . . .	17
<b>4 Présentation des résultats de calculs</b>	<b>20</b>
4.1 Introduction . . . . .	20
4.2 Conditions des calculs . . . . .	20
4.3 Propriétés structurales et grandeurs thermodynamiques . . . . .	21
4.4 Etude de la viscosité dynamique (de cisaillement) . . . . .	23

Conclusion générale

26

Bibliographie

27

# Table des figures

1.1	Profil du pseudopotentiel d'Ashcroft. . . . .	5
1.2	Profil du pseudopotentiel de Shaw . . . . .	5
1.3	Pseudopotentiel de Heine et Abarenkov . . . . .	6
1.4	Potentiels effectifs du lithium liquide calculés avec le modèle OMP-II et la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi à différentes températures. . . . .	8
2.1	Boîtes de simulation DM cubiques de 864 atomes de lithium. a) Positions initiales (cubique à faces centrées). b) Positions à l'état d'équilibre. . . . .	13
3.1	Fonction de corrélation de paires $g(r)$ (allure générale) . . . . .	15
4.1	.a) Fonctions de corrélations de paires obtenues par le potentiel d'OMP-II à différentes températures pour le lithium liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda [1980], Sjolander [1987] et Salmon et <i>al.</i> [2004]. b) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Ruppertsberg et <i>al.</i> [1975], Waseda [1980], Olbrich et <i>al.</i> [1983] et Salmon <i>al.</i> [2004]. . . . .	22
4.2	Fonctions d'autocorrélation des contraintes à différentes températures calculées par le potentiel OMP-II pour le lithium liquide. . . . .	24
4.3	Viscosités de cisaillement du lithium liquide en fonction de la température calculées par le modèle OMP-II. Nos résultats sont comparés à différentes expériences et autres calculs théoriques.. . . . .	25

# Liste des tableaux

1.1	Données relatives au lithium. Masse atomique : $A$ , numéro atomique : $Z_a$ , valence : $Z_v$ , température de fusion : $T_f$ , paramètres de densité expérimentale de Crawley [Crawley,1974] : $d = a_c + b_c(T - T_f)$ . . . . .	7
4.1	Paramètres de simulations par dynamique moléculaire (4000 atomes) : Température $T$ , côté de la boîte (cubique) de simulation $L$ , temps de relaxation $\tau_{relax}$ , rayon de coupure du potentiel $r_c$ , incrémentation du temps $\Delta t$ , nombre d'itérations pour les moyennes statistiques $Nit$ . . . . .	23
4.2	Propriétés structurales et thermodynamiques du lithium en fonction de la température : Densité $\rho$ , valeur asymptotique du facteur de structure $S(0)$ , compressibilité isotherme $\chi_T$ , coordinence $N_c$ et chaleur spécifique à volume constant $C_V$ . Nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Van der Lugt <i>et al.</i> [1985], Ohse [1985], Williams <i>et al.</i> [1988] et Salmon <i>et al.</i> [2004]. . . . .	23
4.3	Viscosité de cisaillement du lithium en fonction de la température : Viscosité de cisaillement $\eta$ obtenue par Green-Kubo, paramètres $\eta_0$ et de $Q$ de l'équation d'Arrhenius et le coefficient d'autodiffusion $D$ estimé à partir de la relation de Sutherland-Einstein (SE). Nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Poirier [1988] et Egelstaff [1994].. . . .	25

# Introduction générale

Depuis son apparition au cours des années soixante, le laser est devenu une technologie indispensable dans notre vie quotidienne, son application est omniprésente dans divers domaines comme la médecine, les télécommunications et l'industrie. Le laser est une source lumineuse cohérente et monochromatique, aux propriétés spécifiques très différentes de la lumière ordinaire produite par le soleil ou par les ampoules.

Il existe plusieurs types de lasers, il y a des lasers solides, des lasers à gaz, des lasers à semi-conducteurs, et des lasers à colorants. L'utilisation de la fibre optique comme un milieu amplificateur a induit plusieurs avantages dans différents domaines, en particulier dans le domaine des télécommunications pour sa capacité à véhiculer un grand nombre d'informations sur des longues distances. En général le milieu amplificateur des lasers à fibre est une fibre optique dopée avec des ions de terres rares, ces lasers peuvent fonctionner en régime continu ou en impulsionnel, et dans ce dernier régime il y a des lasers à verrouillage de modes (Mode-lock) qui peuvent délivrer des impulsions avec des durées pouvant atteindre des femto-secondes, et il y a aussi des lasers Q-déclenché, ces derniers peuvent délivrer des impulsions de durées allant de la microseconde à la nanoseconde.

Dans ce travail de mémoire, nous nous intéresserons à l'étude d'un laser à fibre à double cavité passivement Q-déclenché et à commutation de gain dopée Er-Tm, nous allons modéliser et simuler son fonctionnement avec le modèle ponctuel. Le plan de ce manuscrit est le suivant :

Le premier chapitre est un rappel des notions fondamentales concernant le principe de fonctionnement des lasers continus et des lasers à fibre activement et passivement Q-déclenché.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des lasers à double cavité passivement Q-déclenchés, nous exposerons dans ce chapitre la modélisation et la simulation avec le modèle ponctuel le fonctionnement de ces lasers, puis nous présenterons une étude comparative entre nos résultats de simulation obtenus par l'application de ce modèle et ceux de la littérature et aussi avec les résultats obtenus avec le modèle à onde progressive.

# Chapitre 1

## Interactions interatomiques dans un métal

### 1.1 Introduction

La théorie des métaux remonte au début du XXe siècle avec Drude [1900] qui a été l'un des premiers savants à suggérer l'idée selon laquelle, dans un métal, les électrons les moins liés aux atomes se comportent comme les particules libres. Avec les premières investigations des propriétés métalliques [Seitz, 1940], cette théorie devient plus quantitative. L'outil d'analyse théorique pour comprendre les interactions fondamentales dans un métal est la mécanique quantique. L'image d'un métal constitué d'un ensemble d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons, a dès le départ privilégié une théorie des électrons quasi libres. Cette image est renforcée par les premières études expérimentales des métaux polyvalents et des alcalins. La situation est rendue beaucoup plus compliquée par la nature des éléments chimiques considérés. Dès lors, le traitement quantique du calcul de la structure électronique suit un schéma théorique qui diffère d'un cas d'espèce à un autre. Chaque approche repose essentiellement et de manière spécifique sur la modélisation des interactions (équation monoélectronique), le choix de la base de développement de la fonction d'onde, et enfin de compte sur la méthode de résolution de l'équation monoélectronique. Plusieurs approches existent dans la littérature ; chacune a ses avantages et ses inconvénients. Celle que nous avons utilisée et qui jusqu'à présent rencontre un très grand succès est la théorie des pseudopotentiels [Hellmann, 1935].

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur l'état de l'art du formalisme des pseudopotentiels. Nous portons une attention particulière au Modèle de Pseudopotentiel Optimisé (OMP) de Shaw [1968] . Ce dernier a été développé et utilisé antérieurement [Harchaoui, 2010] .

## 1.2 Méthode du pseudopotentiel

La méthode du pseudopotentiel est relativement ancienne [Phillips *et al.*, 1959]. Elle consiste à remplacer, dans un métal, le potentiel d'interaction entre un électron de conduction et un ion du métal par un (pseudo) potentiel analytiquement simple en conservant les caractéristiques du potentiel réel à longue distance, mais en étant peu profond dans le cœur de l'ion. Cette faible intensité du pseudopotentiel autorise alors l'emploi de la méthode des perturbations pour résoudre l'équation monoélectronique du métal [Harrison, 1966, Hellal, 2006, Harchaoui, 2010]. La résolution de l'équation monoélectronique reste encore très complexe et pourra être permise grâce à la modélisation des pseudopotentiels. Les différents modèles de pseudopotentiel reposent sur la base des différentes hypothèses lors de leur construction [Harrison, 1966].

Les travaux d'Austin *et al.* [1962] ont singulièrement contribué à l'évolution de la démarche. Ils ont en effet établi que la construction du pseudopotentiel n'est pas unique. La relation entre le pseudopotentiel et le potentiel d'interaction n'est pas biunivoque. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant d'avoir vu apparaître de nombreuses tentatives de simplifications de cet outil afin d'en faciliter le maniement tout en espérant conserver l'information maximale. On comprend bien alors, que d'un point de vue historique, ont été développés plusieurs modèles de pseudopotentiels que l'on peut classer en trois familles [Hellal, 2006]. Chacune a un représentant bien connu dans la littérature. Ainsi, on considérera :

- Le modèle de pseudopotentiel optimisé (OMP) de Shaw [1968]. 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. Ce modèle en fin de compte complexe est décrit par un opérateur non local et dépendant de l'énergie.
- Le modèle de pseudopotentiel « *ab initio* » de Bachelet *et al.* (BHS) [1982]. Ce modèle dit à « norme conservée », est généré à partir des calculs de type DFT pour l'atome isolé. Ce modèle est également représenté par un opérateur non local mais il est indépendant de l'énergie.
- Le modèle de pseudopotentiel semi-empirique de Fiolhais *et al.* [1995] est aussi issu de calculs (DFT) de la densité électronique du métal. Ce modèle qui est local et indépendant de l'énergie, a une forme analytique relativement simple et explicite ; les calculs s'en trouvent simplifiés.

### 1.3 Potentiel effectif interionique issu du formalisme des pseudopotentiels

Les propriétés physiques et notamment les traits saillants de la structure ionique du métal, examinées ultérieurement, dépendent essentiellement des forces interatomiques lesquelles sont décrites par un potentiel effectif de paires. Celui-ci sera un important ingrédient dans nos calculs de simulations numériques. Un schéma théorique combinant le formalisme du pseudopotentiel et la théorie quantique des perturbations menée au deuxième ordre en énergie, conduit à l'expression bien connue du potentiel effectif interionique [Harrison, 1966]. Son expression est la suivante :

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

$\check{Z}_V$  est la valence effective de l'ion. Celle-ci est égale à la valence chimique  $Z_V$  lorsque le modèle de pseudopotentiel est indépendant de l'énergie. La caractéristique énergie-vecteur d'onde normalisée ou fonction de Cochrane  $F_N(q)$  dans l'équation (1.1) dépend d'une manière très compliquée du modèle de pseudopotentiel de départ et du choix de la fonction diélectrique. D'un autre coté, son expression est beaucoup plus simple pour un modèle de pseudopotentiel local et indépendant de l'énergie. Dans ce cas, celle-ci est donnée par la forme analytique suivante [Hellal, 2006, Harchaoui, 2010] :

$$F_N(q) = \left( \frac{q^2 \Omega_0}{4\pi Z_v} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] \left( \frac{1}{1 - G(q)} \right) w_0^2(q). \quad (1.2)$$

où  $\Omega_0$  désigne le volume atomique et  $w_0$  est le facteur de forme non écranté d'un pseudopotentiel local et indépendant de l'énergie. Les quantités  $\varepsilon(q)$  et  $G(q)$  sont des fonctions associées à l'écrantage diélectrique.

### 1.4 Expressions de quelques modèles de pseudopotentiels

Les différents modèles de pseudopotentiels reposent sur la base de différentes hypothèses de leur construction [Harrison, 1966]. Nous allons présenter les principaux modèles utilisés pour décrire les interactions interioniques.

- **Modèle de pseudopotentiel d'Ashcroft [1966]**

L'un des modèles les plus étudiés est celui d'Ashcroft défini dans l'espace réel par (figure 1.1) :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & , r < r_c \\ -\frac{Z_V}{r} & , r > r_c \end{cases} \quad (1.3)$$

Le paramètre  $r_c$  représente physiquement le rayon du coeur ionique à l'intérieur duquel on considère que l'annulation du pseudopotentiel est complète. Celui-ci comporte un seul paramètre qui sera ajusté sur une donnée expérimentale, comme par exemple la résistivité ou le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides. Pour ce modèle, le facteur de forme s'écrit :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z_V}{\Omega_0 q^2} \cos(qr_c). \quad (1.4)$$

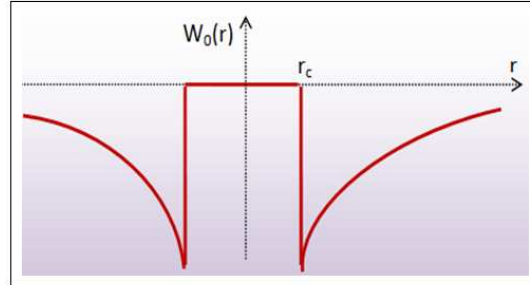


Figure. 1.1 – Profil du pseudopotentiel d'Ashcroft.

- **Modèle de pseudopotentiel de Shaw (forme locale) [1968]**

Une modification est apportée au modèle précédent en considérant le pseudopotentiel comme constant à l'intérieur du coeur ionique (figure 1.2) :

$$w_0(r) = \begin{cases} -\frac{Z_V}{r_c} & , r < r_c \\ -\frac{Z_V}{r} & , r > r_c \end{cases} \quad (1.5)$$

Le facteur de forme correspondant s'écrit :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z_V}{\Omega_0 q^2} \frac{\sin(qr_c)}{qr_c}. \quad (1.6)$$

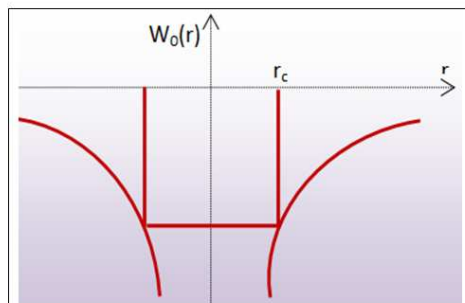


Figure. 1.2 – Profil du pseudopotentiel de Shaw

- **Modèle de pseudopotentiel de Heine-Abarenkov (forme local) [1964]**

Ce modèle réalise un compromis entre les deux modèles de pseudopotentiels précédents. Il s'écrit dans l'espace réel (figure 1.3) :

$$w_0(r) = \begin{cases} -\frac{Z_V u}{r_c} & , r < r_c \\ -\frac{Z_V}{r} & , r > r_c \end{cases} \quad (1.7)$$

Pour  $u=0$  et  $u=1$ , on retrouve respectivement les modèles d'Ashcroft et de Shaw comme cas particulier de Heine-Abarenkov. Son facteur de forme s'écrit :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z_V}{\Omega_0 q^2} \left[ (1+u) \cos(qr_c) - \frac{u \sin(qr_c)}{qr_c} \right]. \quad (1.8)$$

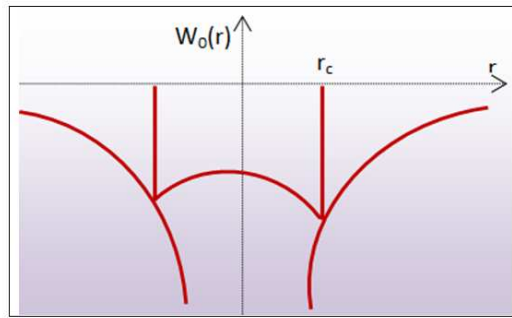


Figure. 1.3 – Pseudopotentiel de Heine et Abarenkov

## 1.5 Modèle du Pseudopotentiel Optimisé (OMP) de Shaw

Le modèle de potentiel que nous employons dans cette étude du lithium liquide appartient à la catégorie des modèles de pseudopotentiels dans sa version « *first principles* ». Il a été proposé par Shaw (Optimised Model Potential : OMP) [1968]. Dans l'espace réel, ce modèle optimisé qui est non local et dépendant de l'énergie, a en effet pour expression :

$$w_0(r) = -\frac{Z_v}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} H(R_\ell(E) - r) \left[ A_\ell(E) - \frac{Z_v}{r} \right] P_\ell. \quad (1.9)$$

Où  $Z_V$  est la valence chimique du métal et  $\ell_0$  la valeur la plus grande du moment cinétique orbital  $\ell$ . Dans l'équation (1.6),  $H(r)$  est la distribution de Heaviside. Les paramètres du modèle sont quant à eux liés par la relation d'optimisation de Shaw [1968] :  $R_\ell(E) \cdot A_\ell = Z_v$ .

Pour l'ion isolé, Les paramètres  $A_i$  sont déterminés à partir des données spectroscopiques connues de l'élément chimique considéré . Pour un environnement métallique différent de l'ion isolé, l'évaluation des paramètres est l'un des paradigmes de la théorie [Hellal, 2006]. Le schéma de calcul classique suppose la connaissance des données expérimentales relatives à l'énergie d'ionisation et à l'énergie de cohésion du métal. Dans des développements théoriques antérieurs, les paramètres du modèle OMP sont déterminés de manière auto-cohérente sans faire appel aux énergies expérimentales en question. Ce modèle (OMP-II) [Harchaoui, 2010] sera appliqué par la suite dans l'étude des propriétés du lithium à l'état liquide.

A	$Z_a$	$Z_v$	$T_f$ ( $^{\circ}C$ )	$a_c(g/cm^3)$	$-10^4 \times b_c(g/cm^3.K^{-1})$
6.941	3	1	180.5	0.5150	1.2010

Tableau 1.1 – Données relatives au lithium. Masse atomique :  $A$ , numéro atomique :  $Z_a$ , valence :  $Z_v$ , température de fusion :  $T_f$ , paramètres de densité expérimentale de Crawley [Crawley,1974] :  $d = a_c + b_c(T - T_f)$ .

Nous avons déterminés l'allure des potentiels effectifs déduits du modèle de pseudopotentiel optimisé de Shaw (OMP-II) et en usant de la formule (1.1). Ils seront par la suite utilisés dans des calculs de propriétés physiques du lithium par la méthode de simulation numérique par dynamique moléculaire. Les données de calculs sont reportées dans le tableau (1.1). L'écrantage du modèle OMP-II est réalisé grâce à la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi (IU) [1981]. Les traits caractéristiques bien connus du potentiel du lithium liquide à la température de 463K, 574K, 725K et 868K, sont montrés sur la figure 1.4. Qualitativement, le profil d'un potentiel effectif a une partie fortement répulsive aux courtes distances (approximativement inférieures à la distance moyenne interatomique). Aux grandes distances, celui-ci montre des oscillations régulières mais amorties, connues sous le nom d'oscillations de Friedel. 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 que l'on peut considérer comme un premier nœud du potentiel effectif.

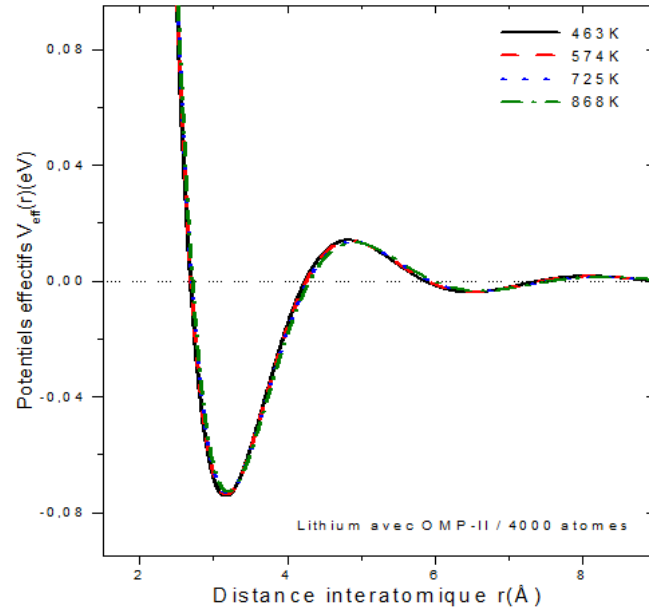


Figure. 1.4 – Potentiels effectifs du lithium liquide calculés avec le modèle OMP-II et la fonction diélectrique d’Ichimaru-Utsumi à différentes températures.

# Chapitre 2

## Méthode de simulation par la dynamique moléculaire

Ce chapitre permettra de bien comprendre ce qu'est une simulation de dynamique moléculaire. D'abord, nous nous intéresserons à l'historique de ce genre de simulation et à son intérêt. Ensuite, nous nous pencherons sur la mise en œuvre concrète de la simulation pour étudier un métal alcalin liquide.

### 2.1 Historique

Historiquement, les premières simulations de dynamique moléculaire (DM) 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 dynamique moléculaire sur un système de 864 particules avec le potentiel de Lennard-Jones. En 1967, Verlet [1967] a introduit la technique des «listes de Verlet» qui a considérablement optimisé le calcul des forces. Les années quatre-vingt et quatre-vingt-dix ont vu le développement d'algorithmes favorisé par l'essor de l'informatique [Allen *et al.*, 1990].

La simulation de dynamique moléculaire est devenue un moyen incontournable de la recherche scientifique aussi bien théorique qu'expérimentale. Ainsi, en physique de la matière dense désordonnée, elle pallie aux insuffisances des méthodes théoriques dont le fondement repose le plus souvent sur des hypothèses simplificatrices. L'autre attrait de la simulation de dynamique moléculaire réside dans le fait qu'elle se substitue aux mesures expérimentales qui pour de multiples raisons ne peuvent être réalisées. 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 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 afin de calculer ses propriétés

microscopiques (fonction de corrélation de paires, fonction d'autocorrélations des vitesses...) et macroscopiques (énergie, équation d'état de pression, chaleurs spécifiques, etc).

## 2.2 Fondement de la dynamique moléculaire

Comment simuler le comportement d'un grand nombre de particules au cours du temps, sous différentes conditions thermodynamiques et à l'échelle des atomes? C'est tout l'objet de la dynamique moléculaire. Le principe de cette méthode est de simuler le comportement d'un échantillon de matière contenant  $N$  particules atomiques gouvernées par  $N$  équations classiques se rapportant individuellement à chaque particule (équations de Newton). Les interactions entre particules sont relativement bien décrites au moyen du potentiel effectif de paires et à symétrie sphérique  $V_{eff}(r)$ . Ce potentiel qui peut être construit dans le formalisme des pseudopotentiels (chapitre 1) dépend uniquement des distances entre ces deux particules de sorte que la force exercée sur la particule  $\alpha$  par la particule  $\beta$  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 résultante des  $N - 1$  particules sur la particule  $\alpha$  est donc :

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

Tandis que sa vitesse est obtenue par la relation de la dérivation :

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

L'accélération de la particule  $\alpha$  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 ( la loi de Newton) :

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

Les équations du mouvement précédentes doivent être complétées en posant des conditions initiales. A cela s'ajoutent une ou plusieurs relations qui correspondent à des contraintes thermodynamiques qui précisent dans l'espace de phases (température, volume, pression, nombre de particules, etc.).

## 2.3 Algorithme de Verlet

Pour intégrer numériquement les équations différentielles du mouvement, il est impératif de les discrétiser [Allen *et al.*, 1990]. Il existe deux méthodes importantes et bien connues pour intégrer ces équations : la méthode Verlet [1967] et la méthode de Gear [1971]. 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. En outre, il est stable numériquement pour des pas de temps  $\Delta t$  relativement grands. En fin de compte, il reproduit fidèlement la trajectoire du système simulé tout en respectant les principes de conservation.

Les méthodes d'intégration numérique des équations du mouvement (2.1) à (2.5) utilisent toutes des schémas aux différences discrets dont le principe est le suivant : 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 substituées par des formules discrètes des combinaisons linéaires de valeurs prises par la fonction discrète 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) :  $\Delta t = \frac{\tau}{N_D}$ . Ce temps représente le temps nécessaire à un atome pour parcourir une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Dans ce cas, Le réseau est dit régulier et se note :  $(t_i = i\Delta t / i = 0, 1, 2, \dots, N_D)$ . Le temps de DM  $\tau$ , le pas de temps  $\Delta t$  qui caractérise la finesse du réseau ainsi que le schéma aux différences choisis sont essentiels 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 [Swope *et al.*, 1982] :

- 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 :

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

L'ordre d'approximation est égal à un pour les schémas des différences régressive et progressive et égal à deux pour celui correspondant à la différence centrale. Il y a donc une variété de schémas de discrétisation et d'algorithmes associés. Les plus utilisés sont l'algorithme «predictor-corrector» de Gear [1971] et l'algorithme de Verlet [1967] dont une forme élaborée est :

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

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

Les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'itération  $i$  étant connues, ces quantités peuvent être calculées à l'itération suivante  $i + 1$ , à l'aide des équations (2.9), (2.10) et (2.5). A chaque itération la température de simulation 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  $\sqrt{T_s/T}$ .

## 2.4 Déroulement d'une simulation numérique

Pour mettre en œuvre une simulation de dynamique moléculaire, trois étapes sont considérer :

- **Initialisation**

Elle consiste à disposer les  $N$  particules dans une structure cristalline généralement de type cubique à faces centrées (figure 2.a). Les particules occupent alors un volume cubique de côté  $L$ . Ce volume est déterminé par rapport à la densité qui, pour nous, a été calculée via l'expression proposée par Crawley [1974] à la température de travail  $T$  : une température à laquelle les propriétés physiques sont calculées. Les vitesses initiales attribuées aux particules selon une procédure de «tirage aléatoire», suivent impérativement la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann pour la température  $T$ . L'exécution du code de calcul (premier « run ») à cette température relativement élevée (très au-dessus du point d'ébullition) permet aux particules de se mélanger afin que le système perde la mémoire de sa configuration initiale.

- **Thermalisation**

Cette étape a pour objectif d'atteindre la température  $T$  souhaitée (figure 2.b). Une renormalisation est imposée aux vitesses des atomes pour stabiliser la température moyenne et l'approcher au mieux de celle souhaitée. Cette renormalisation se produit à des intervalles de temps réguliers. Cet intervalle est appelé « pas de temps de thermalisation » et noté  $\Delta t$ .

- **Production**

Une fois l'étape de thermalisation arrivée à son terme, nous pouvons passer à la production. Il s'agit simplement de ne plus appliquer de contrainte sur les vitesses. Les atomes vont alors se déplacer dans notre système virtuel sous l'action des forces intermoléculaires de sorte qu'à tout instant  $t_i$ , est générée et enregistrée une configuration du système. Celle-ci est caractérisée par : les positions des atomes, leurs vitesses, leurs énergies ainsi que la force qui s'exerce sur chacun d'entre eux. Le traitement de ces caractéristiques dynamiques dans le formalisme de la mécanique statistique, permet, en principe, la détermination de nombreuses grandeurs physiques et thermophysiques. Parmi ces dernières, certaines sont étudiées dans le chapitre 3. Le théorème de fluctuation-dissipation et le formalisme de Green-Kubo sont alors les deux principaux outils théoriques à la base de nos calculs.

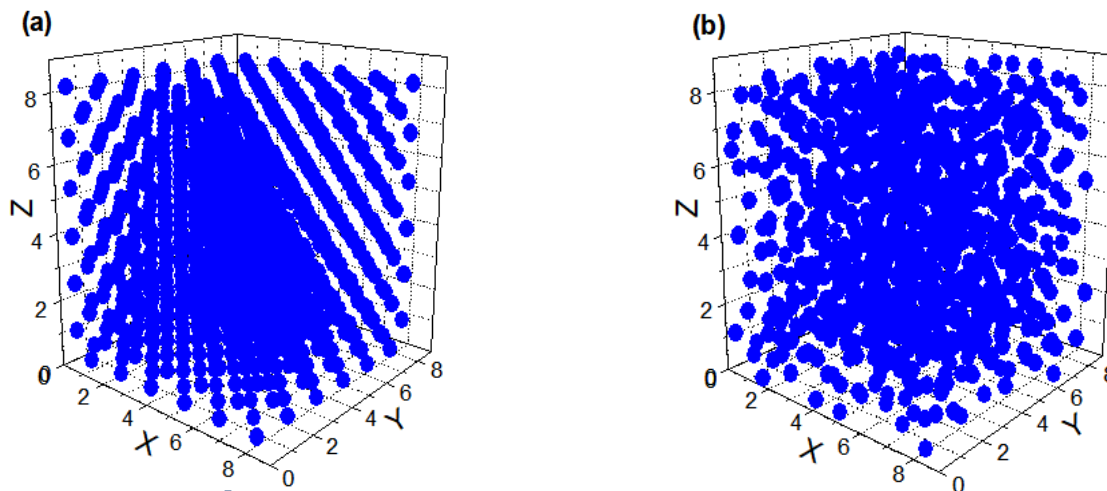


Figure. 2.1 – Boîtes de simulation DM cubiques de 864 atomes de lithium. a) Positions initiales (cubique à faces centrées). b) Positions à l'état d'équilibre.

# Chapitre 3

## 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 la viscosité dynamique ou de cisaillement.

### 3.1 Fonction de corrélation de paires

Cette fonction à l'interprétation simple suivante :  $g(r)$  est la probabilité que deux atomes d'un liquide se trouvent à une distance  $r$  l'un de l'autre. Si la densité particulaire moyenne (number density) du liquide supposé homogène est  $\rho = N/\Omega$ , où  $N$  est le nombre d'atomes contenus dans un volume de liquide  $\Omega$ , la quantité  $\rho g(r)$  représente alors la densité locale au voisinage d'un point du liquide situé à la distance  $r$  d'un atome de référence. En mécanique statistique et en considérant l'ensemble canonique, la fonction de corrélation de paires  $g(r)$  est définie à partir du facteur de Gibbs comme suit :

$$g(r) = \frac{N!}{p^2(N-2)!} \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int \exp[-u_t/K_b T] d^3 R_3 \dots d^3 R_N \quad (3.1)$$

Où  $Z_N$  désigne la fonction de partition,  $u_t$  est l'énergie potentielle totale exprimée en fonction des coordonnées des atomes  $\{\vec{R}_\alpha\}$ .  $T$  et  $k_B$  sont respectivement la température et la constante de Boltzmann. La fonction de corrélation de paires a l'allure générale représentée sur la figure 3.1. Cette dernière traduit plusieurs caractéristiques :

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  $r \leq r_c$  car les atomes ne peuvent pas s'approcher mutuellement à cause de leurs nuages électroniques (principe de Pauli), à des distances inférieures à leur diamètre de coeur  $r_c$ . A une distance moyenne interatomique entre proches voisins, la fonction de corrélation de paires présente un premier pic aigu. Aux distances intermédiaires, elle présente des oscillations évanescentes pseudo-périodiques. De telles oscillations indiquent l'existence d'un ordre à courte distance dans un fluide qui n'en n'est pas moins homogène et isotrope.

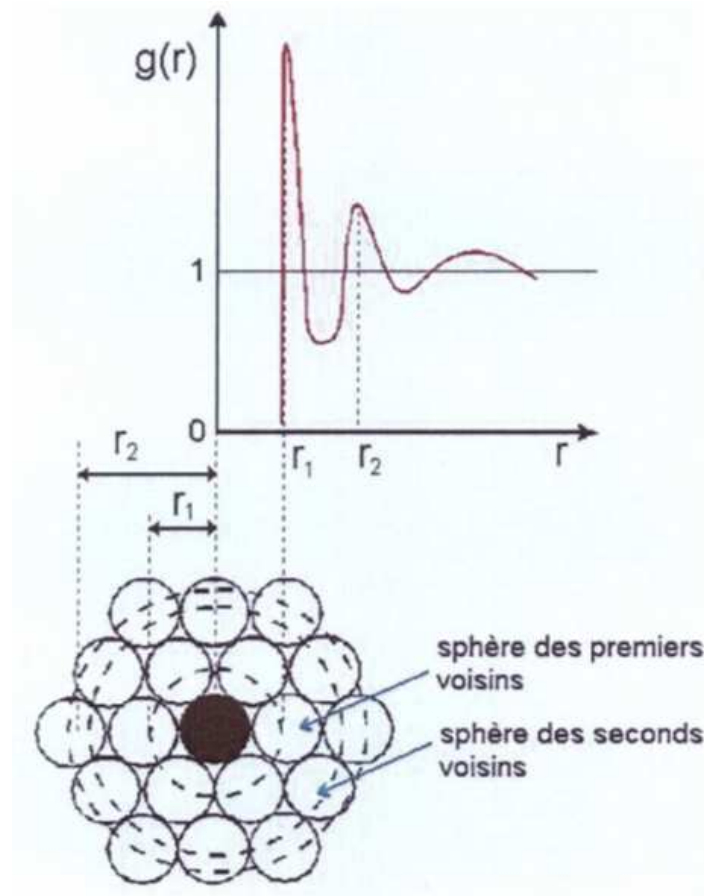


Figure. 3.1 – Fonction de corrélation de paires  $g(r)$  (allure générale)

## 3.2 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique,  $S(q)$ , est une grandeur mesurée lors d'une expérience de diffusion de neutrons ou par diffraction de rayons X. Il est obtenu à partir de la fonction de corrélation de paires  $g(r)$  par la transformée de Fourier [Waseda, 1980] :

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

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

En pratique, les propriétés thermodynamiques de la matière dense désordonnée ne peuvent être calculées sans la connaissance des fonctions de corrélations et des interactions interatomiques. Dans le cas où l'énergie potentielle totale est définie en termes d'un potentiel de paires  $V_{eff}(r)$  obtenu dans le formalisme des pseudopotentiels (voir chapitre 1), alors la seule fonction de corrélation de paires  $g(r)$  suffit à déterminer avec une grande précision les grandeurs thermodynamiques. Pour un corps simple, on peut rappeler les expressions bien connues suivantes [Hansen *et al.*, 1986] de :

- **Energie interne de configuration :**

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

- **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 :

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

- **Coordinance :**

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 coordinence. Ce nombre est donné par l'intégrale :

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

Les bornes d'intégration  $r_1$  et  $r_2$  dans l'équation (3.9) sont définies de plusieurs manières par Waseda [1980]. Dans nos calculs de la coordinence, nous avons choisi celle la plus utilisée dans la littérature et pour laquelle  $r_2$  indique la position du premier minimum de la fonction  $RDF$ .

- **Chaleur spécifique à volume constant :**

La chaleur spécifique à volume constant  $C_V$  est une grandeur thermodynamique qui représente la réponse de l'énergie à une variation de température à volume constant. Dans un ensemble canonique, on déduit que la fluctuation de l'énergie 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 [Albaki, 2002] :

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

$\delta E = E - \langle E \rangle$  représente la fluctuation de l'énergie totale autour de sa valeur moyenne  $\langle E \rangle$  tandis que  $\langle (\delta E)^2 \rangle$  désigne son écart quadratique moyen, à un instant donné. La relation (3.10) est très importante car elle permet de calculer la chaleur spécifique à volume constant des liquides par la méthode de la 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.

### 3.4 Viscosité de cisaillement

La viscosité de cisaillement d'un fluide (en anglais « shear viscosity »), encore appelée viscosité dynamique ou plus simplement la viscosité, est l'une des propriétés de transport atomique étudiée. C'est une grandeur représentative de la vitesse d'écoulement d'un fluide [Marchet *al.*, 2002]. Plus cette valeur sera élevée, plus le fluide aura de difficulté à s'écouler. On perçoit alors l'intérêt de connaître le comportement de cette variable pour certains procédés technologiques (refroidissement, pompage, . . .). Pour ce faire, différents moyens de mesures peuvent être mis en œuvre et le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes est déterminé par la précision requise et le type de fluide à étudier.

Pour certains systèmes, très peu voire aucune donnée expérimentale de viscosité n'existe dans la littérature. Par exemple, les mesures expérimentales sont notamment difficiles à réaliser sous conditions ambiantes pour les métaux alcalins car très imprécises. Dans ces conditions, on comprend que mesurer la viscosité à très haute pression ou très haute température, états thermodynamiques pourtant si proches de certaines applications industrielles, est très difficile comme par exemple la géophysique ou les conditions extrêmes rencontrées est 300 GPa et 5000 K pour le magma [Alfè *et al.*, 2000]. C'est pourquoi, il est important de développer des méthodes permettant d'évaluer la viscosité compte tenu des faiblesses de l'expérience. Un des recours est la simulation numérique. Cela permet, entre autres, d'étudier plus facilement la viscosité de certains systèmes en fonction de la température, de la pression ou de la composition si ceux-ci sont des mélanges.

La viscosité de cisaillement peut être obtenue à partir de simulations du système à l'équilibre thermodynamique. Celle-ci peut ainsi être obtenue grâce à la relation de Green-Kubo par l'intégration de la fonction d'autocorrélation temporelle (SACF) des éléments non diagonaux du tenseur de contraintes (tenseur de pression) instantanées  $\varphi_{\alpha\beta}(t)$  [Allen *et al.*, 1990] :

$$\eta = \frac{\Omega}{K_B T} \int_0^\infty \langle \varphi_{\alpha\beta}(t) \varphi_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad \alpha \neq \beta \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (3.11)$$

La notation  $\langle \dots \rangle$  réfère à la moyenne sur un nombre suffisamment large de trajectoires dans l'espace des phases afin d'atteindre la moyenne thermodynamique. La fonction d'autocorrélation des contraintes (temporelle) est définie comme  $\langle \varphi_{\alpha\beta}(t) \varphi_{\alpha\beta}(0) \rangle$ . Pour un système de  $N$  particules dans un volume  $\Omega$  à l'équilibre, les éléments du tenseur de pression  $\varphi_{\alpha\beta}$ , s'écrivent :

$$\varphi_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \left( \sum_i \frac{P_{i\alpha} P_{i\beta}}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} f_{ij\beta} \right). \quad (3.12)$$

Dans cette relation,  $P_{i\alpha}$  est la composante  $\alpha$  du vecteur quantité de mouvement de la particule  $i$  dont la masse est  $m_i$ ,  $r_{ij\alpha}$  est la composante cartésienne  $\alpha$  du vecteur séparation des particules  $i$  et  $j$ ; c'est-à-dire du vecteur  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ . La quantité notée  $f_{ij\beta}$  désigne la composante  $\beta$  de la force qu'exerce l'atome  $j$  sur l'atome  $i$ . Par conséquent, le tenseur des contraintes a deux contributions, la première représente la partie cinétique et la seconde la partie potentielle. Pour un milieu homogène et isotrope tel un liquide, il n'y a que cinq composantes indépendantes :  $\varphi_{xy}$ ,  $\varphi_{yz}$ ,  $\varphi_{zx}$ ,  $(\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/2$  et  $(\varphi_{yy} - \varphi_{zz})/2$ . Il est assez courant d'utiliser également la viscosité cinématique  $\nu$  déduite de la viscosité de cisaillement  $\eta$  en divisant cette dernière par la masse volumique  $\rho_m$ .

La viscosité de cisaillement d'un liquide est intimement liée au coefficient d'autodiffusion. La température a une grande influence sur la viscosité de cisaillement car elle modifie l'intensité des forces attractives. Celles-ci s'affaiblissent lorsque la température s'élève, il découle une diminution de la viscosité de cisaillement. De ce fait, cette grandeur suit avec une bonne précision, la loi

d'Arrhenius :  $\eta = \eta_0 \exp(Q/RT)$ . Comme le coefficient d'autodiffusion peut faire l'objet d'une investigation dans le formalisme de Green-Kubo avec une fonction d'autocorrélation appropriée. Une telle investigation beaucoup plus simple n'est pas menée dans ce mémoire. Cependant, une estimation du coefficient d'autodiffusion  $D$  peut être obtenue à partir de la viscosité de cisaillement  $\eta$  (et réciproquement) en utilisant la relation plus ou moins empirique de Sutherland-Einstein (SE) [Iida *et al.*, 1993] :  $\eta = K_B T / 2\pi\sigma D$ . Dans ce travail, la relation de SE identifie le paramètre  $\sigma$  (diamètre apparent) qui est défini comme la position du premier pic de la fonction de corrélation de paires  $g(r)$ . L'expérience montre que la diminution de la viscosité est associée à une augmentation du coefficient d'autodiffusion.

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.

# Chapitre 4

## Présentation des résultats de calculs

### 4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les éléments théoriques essentiels susceptibles de décrire les propriétés structurales, thermodynamiques et d'autres liées au transport atomique (comme la viscosité de cisaillement) de la matière à l'état liquide. La représentation des forces interatomiques au moyen d'un potentiel effectif de paires est l'élément clé indispensable dans nos calculs. Celui-ci est construit dans le formalisme des pseudopotentiels de type «*first principles*». Le modèle étudié est celui « non local et dépendant de l'énergie » de Shaw. Nous consacrons ce chapitre à la présentation et à la discussion des résultats de nos calculs. On y retrouvera les fonctions évoquées dans le chapitre précédent, pour les états thermodynamiques que nous avons jugés les plus dignes d'intérêt. Nous avons limité notre étude au lithium pour lequel la structure ionique a été déjà étudiée expérimentalement par diffraction neutronique ou de rayon  $X$  [Waseda, 1980] et numériquement par dynamique moléculaire [Chen *et al.*, 2015].

### 4.2 Conditions des calculs

Notre application est faite sur le lithium liquide en utilisant un nombre suffisant d'atomes (4000) enfermés dans une cellule cubique d'arête  $L$ . La valeur de  $L$  est déterminée à partir de la densité expérimentale mesurée à la température d'étude  $T$  [Crawley, 1974]. Le potentiel effectif employé (voir ci-dessus) est tronqué au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$ , qui pour des raisons de cohérence, est plus petit que la moitié de la taille  $L$  de la boîte de simulation. L'application de l'algorithme de Verlet standard permet, avec des conditions aux limites périodiques, la résolution des équations du mouvement auparavant discrétisées. Les caractéristiques des simulations par la dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique « NVT » sont reportées dans le tableau 4.1.

### 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 ionique du lithium à la température de 463K, 574K, 725K et 868K. 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 de Shaw optimisé (OMP-II). Les fonctions de corrélations 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 corrélations de paires, nos résultats sont en bon agrément avec les mesures de Waseda [1980] et de Sjolander [1987]. Par contre, les oscillations de  $g(r)$  obtenues par la DM sont peu importantes que celles de la courbe expérimentale de Salmon *et al.* [2004] et cela est confirmé également par la hauteur du premier pic. Quant aux facteurs de structure, nos résultats de calculs sont en parfaite concordance avec les différentes expériences de Ruppertsberg *et al.*, [1975], de Waseda [1980], d'Olbrich *et al.*, [1983] et de Salmon *et al.*, [2004]. on remarque que les amplitudes des premiers pics sont un peu plus grandes que celles expérimentales alors que les oscillations sont très bien reproduites.

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  $\chi_T$  en usant de la relation (3.7). Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau 4.2. On remarque que la compressibilité isotherme  $\chi_T$  augmente avec la température. Les densités, les différentes valeurs de  $S(0)$  et les compressibilités isothermes correspondantes  $\chi_T$  sont calculées en fonction de la température pour le lithium liquide et elles sont toutes résumées dans le tableau 4.2. Nos calculs de  $S(0)$  et de la compressibilité isotherme sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Van der Lugt *et al.* [1985], d'Ohse [1985], de Williams *et al.* [1988] et de Salmon *et al.* [2004].

A partir des fonctions de corrélations de paires calculées par le pseudopotentiel de Shaw optimisé (OMP-II), nous calculons le nombre de premiers voisins  $N_C$  (nombre de coordination). Pour cela nous intégrons  $4\pi r^2 \rho g(r)$  jusqu'à la position du premier minimum de  $g(r)$ . Nous notons sur le tableau 4.2 les différents résultats obtenus en fonction de la température pour le lithium liquide. On remarque que lorsque la température augmente  $N_C$  diminue de façon monotone. Les valeurs obtenues sont bien celles indiquées dans la littérature [Waseda, 1980, Salmon *et al.*, 2004].

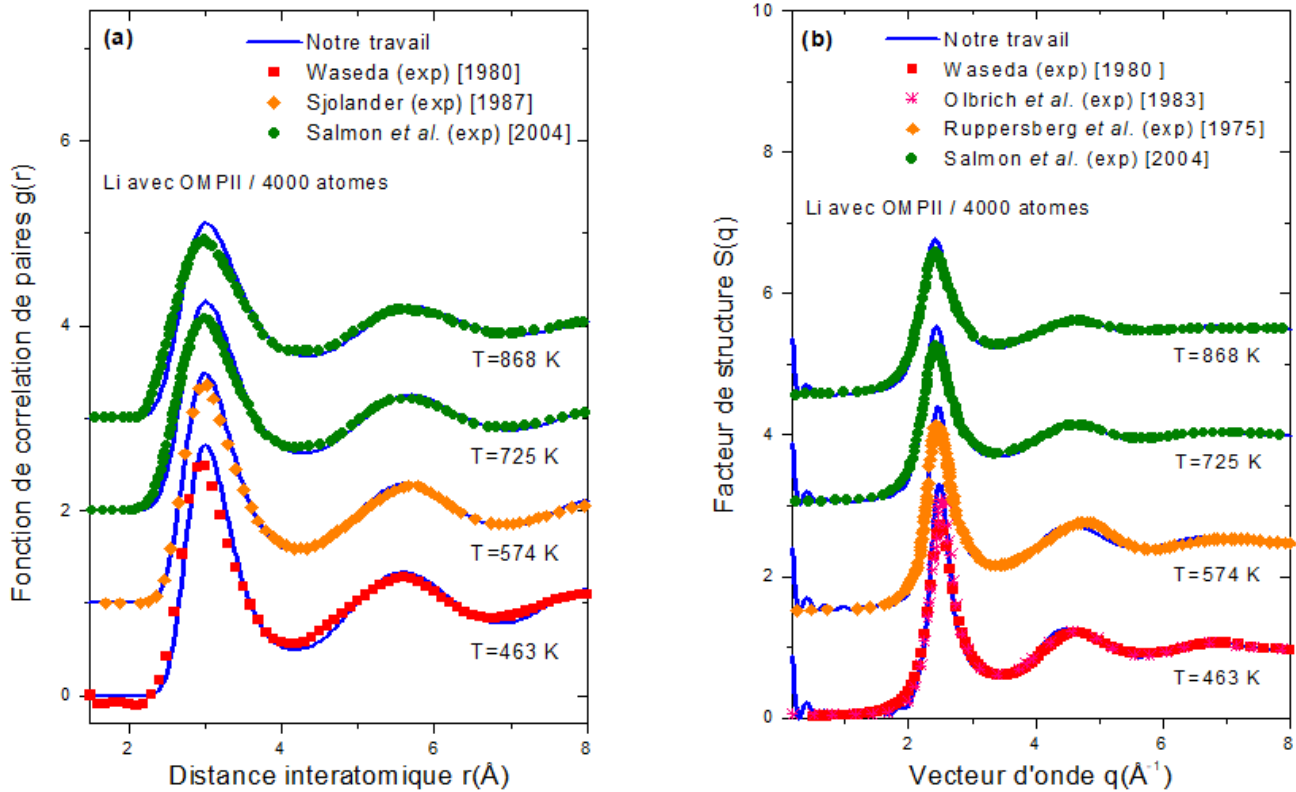


Figure. 4.1 – a) Fonctions de corrélations de paires obtenues par le potentiel d’OMP-II à différentes températures pour le lithium liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda [1980], Sjolander [1987] et Salmon et al. [2004]. b) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Ruppertsberg et al. [1975], Waseda [1980], Olbrich et al. [1983] et Salmon et al. [2004].

Une grandeur thermodynamique particulièrement intéressante que nous avons calculée par la DM, est la chaleur spécifique à volume constant  $C_V$ . Elle se calcule en termes de fluctuations de l’énergie en utilisant la relation (3.10). Les résultats obtenus pour le lithium sont présentés dans le tableau 4.2 afin d’être comparés à l’expérience d’Ohse [1985]. L’accord est pour le moins excellent.

$T(K)$	463	574	725	868
$L$ (Å)	44.79	45.08	45.64	46.20
$\tau_{relax}(ps)$	0.310	0.312	0.315	0.317
$r_c$ (Å)	6.26	6.32	6.84	6.91
$\Delta t(fs)$	0.310	0.312	0.315	0.317
$Nit$	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  $\tau_{relax}$ , rayon de coupure du potentiel  $r_c$ , incrémentation du temps  $\Delta t$ , nombre d’itérations pour les moyennes statistiques  $Nit$ .

$T(K)$	463	574	725	868
$\rho$ (atomes / Å <sup>3</sup> )	0.04458	0.04342	0.04185	0.04036
$S(0)$	0.025	0.036	0.051	0.064
$S_{exp}(0)$	0.026 <sup>[VanderLugt]</sup>	0.037 <sup>[VanderLugt]</sup>	0.052 <sup>[Salmon]</sup>	0.065 <sup>[Salmon]</sup>
$\chi_T$ ( $10^{-11}Pa^{-1}$ )	8.77	10.46	12.24	13.23
$\chi_{Texp}$ ( $10^{-11}Pa^{-1}$ )	10.20 <sup>[Ohse]</sup>	11.09 <sup>[Williams]</sup>	11.99 <sup>[VanderLugt]</sup>	13.17 <sup>[VanderLugt]</sup>
$N_C$	12.83	12.59	12.30	12.00
$N_{Cexp}$	9.50 <sup>[Waseda]</sup>	10.89 <sup>[Salmon]</sup>	12.90 <sup>[Salmon]</sup>	13.00 <sup>[Salmon]</sup>
$C_V$ ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )	04.23	03.97		
$C_{Vexp}$ ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )	04.10 <sup>[Ohse]</sup>	03.79 <sup>[Ohse]</sup>		

Tableau 4.2 – Propriétés structurales et thermodynamiques du lithium en fonction de la température : Densité  $\rho$ , valeur asymptotique du facteur de structure  $S(0)$ , compressibilité isotherme  $\chi_T$ , coordinence  $N_c$  et chaleur spécifique à volume constant  $C_V$ . Nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Van der Lugt *et al.* [1985], Ohse [1985], Williams *et al.* [1988] et Salmon *et al.* [2004].

## 4.4 Etude de la viscosité dynamique (de cisaillement)

### 4.4.1 La fonction d’autocorrélation de contraintes (SACF)

Les calculs de viscosités les plus précis utilisent la formule de Green-Kubo. Ils nécessitent un grand nombre de particules et donc un très long temps de simulation. Comme pour l’étude précédente pour le lithium liquide, on travaille avec 4000 particules à la température de 463K,

574K, 800K et 1000K. La fonction d'autocorrélation de contraintes SACF de la viscosité en fonction de la température est présentée sur la figure 4.2.

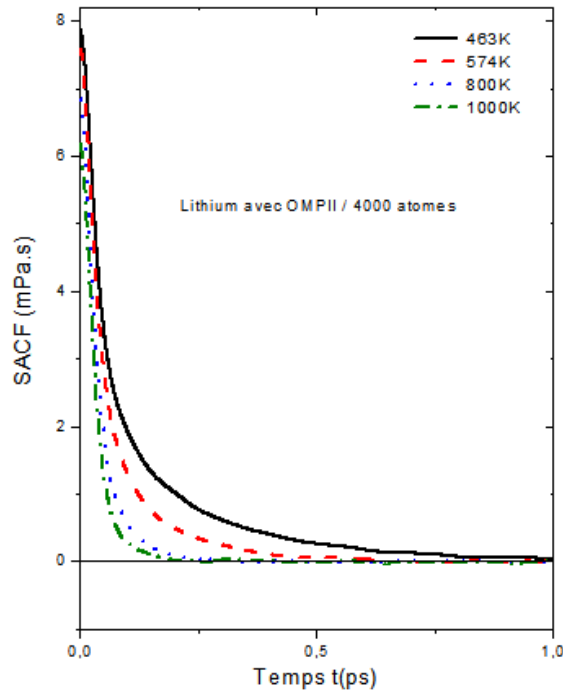


Figure. 4.2 – Fonctions d’autocorrélation des contraintes à différentes températures calculées par le potentiel OMP-II pour le lithium liquide.

#### 4.4.2 Viscosité de cisaillement

Les résultats de la viscosité de cisaillement  $\eta$  sont obtenus à partir du pseudopotentiel OMP-II par simulation numérique par dynamique moléculaire en utilisant le formalisme de Green-Kubo (3.11) pour le lithium liquide. Les résultats sont présentés sur la figure 4.3 en fonction de la température. On remarque que nos valeurs calculées sont en bon accord avec les mesures de Nagashima [1980], d’Achner [1967] et de Grosse [1961]. Nos calculs sont aussi très proches des valeurs obtenues par Chen *et al.* [2015] à hautes températures, mais s’en écartent à basses températures.

En étudiant la variation de  $\ln(\eta)$  en fonction de la température pour le lithium, on constate que les résultats suivent la loi d’Arrhenius :  $\eta = \eta_0 \exp(Q/RT)$ . L’analyse par la méthode des moindres carrés donne les valeurs du préfacteur  $\eta_0$  et de l’énergie  $Q$  que nous présentons dans le tableau 4.3. Les résultats expérimentaux [Poirier,1988] ne sont pas trop éloignés des nôtres.

#### 4.4.3 Autodiffusion

Le phénomène d’autodiffusion comme propriété de transport atomique peut également faire l’objet d’une étude dans le formalisme de Green-Kubo avec une fonction d’autocorrélation

appropriée. Quoiqu'il en soit, le coefficient d'autodiffusion  $D$  peut être estimé autrement à partir de la viscosité de cisaillement en usant de la relation semi-empirique dite de Sutherland-Einstein (SE) :  $\eta = k_B T / 2\pi\sigma D$ . Les valeurs calculées en fonction de la température et rassemblées dans le tableau 4.3, sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

$T(K)$	463	574	800	1000
$\eta(mPa.s)$	0.85	0.58	0.35	0.25
$\eta_0(mPa.s)$	0.10			
$Q(KJ/mole)$	8.48			
$Q_{exp}^{[Poirier]}(KJ/mole)$	7.01			
$D(10^{-4}cm^2/s)$	0.48	0.89	1.88	2.90
$D_{exp}^{[Egelstaff]}(10^{-4}cm^2/s)$	0.53	0.99	2.09	3.04

Tableau 4.3 – Viscosité de cisaillement du lithium en fonction de la température : Viscosité de cisaillement  $\eta$  obtenue par Green-Kubo, paramètres  $\eta_0$  et de  $Q$  de l'équation d'Arrhenius et le coefficient d'autodiffusion  $D$  estimé à partir de la relation de Sutherland-Einstein (SE). Nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Poirier [1988] et Egelstaff [1994]..

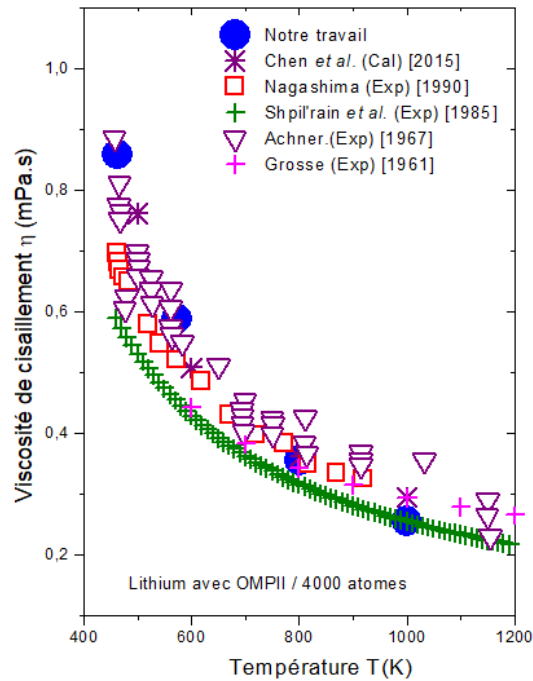


Figure. 4.3 – Viscosités de cisaillement du lithium liquide en fonction de la température calculées par le modèle OMP-II. Nos résultats sont comparés à différentes expériences et autres calculs théoriques..

# Conclusion générale

Notre travail a été consacré à l'étude de quelques propriétés caractéristiques des métaux liquides avec une application au lithium. Ces propriétés sont d'une part quelques propriétés structurales et d'autres thermodynamiques et d'autre part certaines des propriétés de transport atomique (diffusion, viscosité de cisaillement). 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 potentiel effectif inter-ionique proposé par Shaw (OMP) et qui a été développé subséquentement (OMP-II) dans le cas du lithium. Décrit au chapitre 1, nous l'avons inséré dans des calculs de simulation numérique (dynamique moléculaire) des propriétés structurales (fonction de corrélation de paires et facteur de structure ionique). 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 (diffusion et viscosité) (chapitre 3) dans le formalisme de Green-Kubo, nous constatons que les calculs de la viscosité de cisaillement et du coefficient d'autodiffusion, conduisent à des résultats qui sont avec une excellente précision, en conformité avec les données expérimentales disponibles.

En conclusion, le modèle de pseudopotentiel OMP-II décrit correctement les propriétés des métaux alcalins tels que le lithium 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 aux calculs des propriétés dynamiques et au cas des alliages.

# Bibliographie

- Achener P. Y., Viscosity of Liquid Sodium and Lithium, Report AGN-8191 (1967).
- 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).
- Alfè D., Kresse G. et Gillan M. J., Phys. Rev. B 61, 132 (2000).
- Allen M. et Tildesley D. J., Computer Simulation of Liquids, (Clarendon Press. Oxford, 1990).
- Ashcroft N. W., Phys. Lett. 23, 48 (1966).
- 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).
- Bosi P. et Petrillo G., Il Nuovo Cimento. 8, 285 (1986).
- Chen M., Vella J. R., Panagiotopoulos A. Z., Debenedetti P. A., Stillinger F. H. et Carter E. A., Am. Ins. Chem. Eng. 61, 2841 (2015)
- Crawley A. F., Int. Met. Rev. 19, 32 (1974).
- Drude P., Ann. Physik. 1, 566 (1900).
- Egelstaff P. A., An Introduction to the Liquid State, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1994).
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., McLaren J. M. et Brajczewska M., Phys. Rev. B 51, 14001 (1995).
- Grosse A.V., The viscosity of liquid metals and an empirical relationship between their activation energy of viscosity and their melting points, J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 333 (1961).
- Hansen J. P. et McDonald I. R., Theory of Simple Liquids, Acad. Press, New-York (1986).
- Harchaoui N., Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2010).
- Harrison W. A., Pseudo-potentials in the Theory of Metals, (Benjamin, New York, 1966).
- Heine V. et Abarenkov I. V., Phil. Mag. 9, 451 (1964). 20ibitem4Hellal S., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou, (2006).
- Hellmann H., J. Chem. Phys. 3, 61 (1935).
- Ichimaru S. et Utsumi K., Phys. Rev. B 24, 7385 (1981).

- Iida T. et Guthrie R.I.L., The physical properties of liquid metals, (Clarendon press, Oxford, 1993).
- March N. H. et Tosi M. P., Introduction to Liquid State Physics (London, Oxford and Pisa, 2002).
- Meyer N., Xu H. et Wax J.-F., Phys. Rev. B 96, 094201 (2017).
- Nagashima A., Inter. J. Therm. 11, 417 (1990).
- Ohse R., Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals, (Blackwell, Oxford, 1985).
- Olbrich H., Ruppertsberg H. Steeb S., Z. Naturf. 38a, 1328 (1983).
- Phillips J. C. et Kleinman L., Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- Poirier J. P., Journal. Geophys 92, 99 (1988).
- Ruppertsberg H. et Egger H., J. Chem. Phys. 60, 4095 (1975).
- Salmon P. H., Petri I., de Jong P. H. K., Verkerk P., Fischer H. E. et Howells W. S., J. Phys. Cond. Matter. 16, 195 (2004).
- Shaw R. W., Phys. Rev. 174, 769 (1968).
- Shaw R. W., Phys. Rev. B 5, 4742 (1972).
- Sjolander A., Amorphous and Liquid Materials, E.Luscher, G. Fritsch, G. Jacucci (eds.).Dordrecht : Martinus Nijhoff (1987).
- Van der Lugt W. et Alblas B. P., Handbook of Thermodynamics and Transport Properties of Liquid Metals, ed. R. W. Ohse, Mcgraw Hill, New York (1985).
- Verlet L., Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- Waseda Y., The Structure of Non-crystalline Materials,(Mc Graw-Hill, New York, 1980).
- Williams R. K., Coleman G. L. et Yarbrough D. W., An Avaluation of Some Thermodynamic and Transport Properties of Solid and Liquid Lithium Over the Temperature, Metals and Ceramics Division (1988).