



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE**

**LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÉRI DE TIZI-OUZOU**

**FACULTÉ DES SCIENCES- DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

**SPECIALITÉ : PHYSIQUE**

**OPTION : SCIENCE DE LA MATIÈRE**

Présenté par :

**FERRAH Leila**

**Sujet : « Propriétés de transport atomique dans les métaux purs et leurs alliages en phase liquide par la méthode de dynamique moléculaire ».**

Soutenu le : 29 décembre 2011 devant le jury d'examen composé de :

|         |           |                       |       |            |
|---------|-----------|-----------------------|-------|------------|
| RACHID  | TIGRINE   | Professeur            | UMMTO | Président  |
| SLIMANE | HELLAL    | Professeur            | UMMTO | Rapporteur |
| BOUALEM | BOURAHLA  | Maître de conférences | UMMTO | Examineur  |
| RABAH   | MOKDAD    | Maître de Conférences | UMMTO | Examineur  |
| NADRA   | HARCHAOUI | Maître de conférences | UMMTO | Examineur  |

## Remerciements

Je remercie en premier lieu le Bon Dieu de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail. Le travail scientifique rapporté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO). Je voudrais témoigner ici ma profonde gratitude à M<sup>r</sup> le Professeur Slimane HELLAL qui a bien voulu guider et superviser ce travail. Je le remercie d'autant plus que sa description claire et captivante des principales propriétés physiques de la matière dense désordonnée à l'aide de la mécanique statistique m'a grandement facilité les calculs théoriques appliqués aux cas des métaux de transition à l'état liquide. Son travail d'analyse et de clarification sur des points théoriques délicats et son aide efficace quant à la présentation et à l'interprétation de nos principaux résultats de calculs, m'ont été des plus utiles. Qu'il trouve également ici l'expression de mon profond respect pour ses qualités humaines.

M<sup>r</sup> Hadj Rachid TIGRINE, professeur à l'UMMTO, m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de présider le jury de ce mémoire. Je le prie d'accepter ma respectueuse reconnaissance. Ma sincère gratitude va à tous les autres membres de la commission d'examen ; à savoir : M<sup>elle</sup> Nadra HARCHAOUI, M<sup>r</sup> Boualem BOURAHLA, M<sup>r</sup> Rabah MOKDAD. Ceux-ci sont Maîtres de conférences à l'UMMTO. L'expression de mon amitié va à toutes celles et à tous ceux qui m'ont facilité la tâche. Je ne peux hélas et à mon grand regret les nommer tous ici. Enfin, je ne remerciais jamais assez mes parents et toutes ma famille qui m'ont toujours soutenu aidé et remonté le morale en toutes circonstances.

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>  | <b>6</b>  |
| <b>Chapitre I : Energie totale dans un métal et la méthode du pseudo-potentiel</b>            |           |
| <b>I.1 Introduction</b>   | <b>7</b>  |
| <b>I.2 Energie totale dans un métal dans l'approximation non relativiste</b>                  | <b>8</b>  |
| <b>I.3 Equation mono-électronique et approximations fondamentales</b>                         | <b>9</b>  |
| <b>I.4 Méthode du pseudo-potentiel</b>  | <b>10</b> |
| I.4.1 Principes premiers et construction formelle   | 11        |
| I.4.2 Décomposition du pseudo-potentiel dans l'espace réel : facteur de forme                 | 12        |
| <b>I.5 Ecrantage auto-cohérent : fonction diélectrique</b>                                    |           |
| I.5.1 Généralités   | 13        |
| I.5.2 Quelques expressions de la correction du champ local                                    | 14        |
| <b>I.6 Classes de pseudo-potentiels modèles</b>   |           |
| I.6.1 Pseudo-potentiels modèles de type « first principles »                                  | 15        |
| I.6.2 Pseudo-potentiels de type « norm-conserving » ou « <i>ab initio</i> »                   | 15        |
| I.6.3 Pseudo-potentiels modèles empiriques et semi-empiriques                                 | 15        |
| <b>I.7 Développement au deuxième ordre en série de perturbation de l'énergie électronique</b> | <b>16</b> |
| <b>I.8 Conclusion au chapitre I</b>   | <b>17</b> |
| <b>Chapitre II : De la structure électronique au potentiel effectif inter-ionique</b>         |           |
| <b>II.1 Introduction</b>  | <b>19</b> |
| <b>II.2 Energie totale dans un métal : potentiel effectif inter-ionique</b>                   |           |
| II.2.1 Diverses contributions à l'énergie totale  | 19        |
| II.2.2 Développement en série   | 20        |
| II.2.3 Expression du potentiel effectif inter-ionique   | 20        |
| II.2.4 Extension de la théorie à un alliage   | 21        |
| <b>II.3 Modèle développé : modèle de pseudo-potentiel de Bretonnet-Bhuyan-Sylbert (BBS)</b>   |           |
| II.3.1 Modèle dans l'espace direct  | 22        |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| II.3.2   | Modèle dans l'espace réciproque-----  | 24        |
| II.3.3   | Paramètres du modèle pour les métaux de transitions-----  | 24        |
| <b>II.4</b>  | <b>Potentiels effectifs inter-ioniques des métaux de transitions-----</b>                                   | <b>24</b> |
| <b>II.5</b>  | <b>Potentiels effectifs inter-ioniques de paires de l'alliage Fe<sub>0.85</sub> Ni<sub>0.15</sub> -----</b> | <b>24</b> |
| <b>II.6</b>  | <b>Conclusion au chapitre II-----</b>   | <b>25</b> |
| <b>Chapitre III : du potentiel effectif inter-ionique à la structure atomique des liquides</b> |   |           |
| <b>III.1</b>   | <b>Introduction -----</b>   | <b>29</b> |
| <b>III.2</b>   | <b>Définitions des grandeurs structurales: point de vue statistique</b>                                     |           |
| III.2.1  | Quelques aspects généraux sur les fonctions de distributions-----   | 30        |
| III.2.2  | Fonction de corrélation de paire $g(r)$ -----   | 31        |
| III.2.3  | Fonction de corrélation totale $h(r)$ et fonction de corrélation directe $c(r)$ -----                       | 31        |
| III.2.4  | Facteur de structure statique $S(q)$ -----  | 31        |
| <b>III.3</b>   | <b>Définitions des grandeurs structurales : point de vue microscopique-----</b>                             | <b>32</b> |
| <b>III.4</b>   | <b>Les grandeurs structurales et le calcul des grandeurs thermodynamiques -----</b>                         | <b>33</b> |
| <b>III.5</b>   | <b>Définitions des grandeurs structurales pour un alliage-----</b>  | <b>34</b> |
| <b>III.6</b>   | <b>Déterminations des grandeurs structurales : méthodes théoriques-----</b>                                 | <b>35</b> |
| <b>III.7</b>   | <b>Déterminations des grandeurs structurales : simulations numériques</b>                                   |           |
| III.7.1  | Fondement des méthodes de simulations numériques-----   | 36        |
| III.7.2  | Dynamique moléculaire : algorithme de Verlet-----   | 38        |
| III.7.3  | Calcul de la structure ionique-----   | 38        |
| <b>III.8</b>   | <b>Applications de la dynamique moléculaire</b>   |           |
| III.8.1  | Mise en œuvre de la dynamique moléculaire-----  | 39        |
| III.8.2  | Structure ionique calculée des métaux de transitions Fe et Ni-----  | 39        |
| III.8.3  | Structure ionique calculée de l'alliage Fe <sub>0.85</sub> Ni <sub>0.15</sub> -----                         | 40        |
| <b>III.9</b>   | <b>Conclusion au chapitre III -----</b>   | <b>40</b> |
| <b>Chapitre IV : Etudes des propriétés de transport atomique (formalisme de Green-Kubo)</b>    |   |           |
| <b>IV.1</b>  | <b>Introduction -----</b>   | <b>48</b> |
| <b>IV.2</b>  | <b>Fonctions de corrélations dépendant du temps -----</b>   | <b>48</b> |
| <b>IV.3</b>  | <b>Propriétés de transport atomique -----</b>   | <b>49</b> |
| IV.3.1   | La diffusion-----   | 49        |

|  |           |
|--|-----------|
| IV.3.2 La viscosité-----   | 51        |
| IV.3.3 Extension de la théorie à un alliage binaire-----   | 53        |
| <b>IV.4 Application aux métaux de transition : Fe, Ni et l'alliage <math>Fe_{0.85}Ni_{0.15}</math></b> |           |
| IV.4.1 Etude de la diffusion-----  | 55        |
| IV.4.2 Etude de la viscosité-----  | 55        |
| IV.4.3 Fonction « mémoire »-----   | 55        |
| <b>IV.5 Conclusion au chapitre IV -----</b>  | <b>56</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE. -----</b>  | <b>61</b> |
| <b>Annexes :</b>   |           |
| Annexe A : Expressions usuelles de la fonction diélectrique-----                                       | 62        |
| Annexe B : Caractéristiques des potentiels non locaux-----   | 66        |
| Annexe C : Modèle de sphères dures -----   | 69        |
| Annexe D : Quelques propriétés des fonctions des corrélations temporelles-----                         | 74        |
| Annexe E : Constantes physiques et systèmes d'unités utilisés-----                                     | 78        |
| <b>Bibliographie</b>   |           |

## INTRODUCTION

L'étude approfondie et exhaustive des propriétés physiques et du comportement chimique des métaux liquides, est d'un grand intérêt scientifique. Elle est tout aussi indispensable pour une compréhension claire des processus technologiques qui sont à la base de la métallurgie moderne. Les principaux développements de cette science sont par ailleurs décrits dans des ouvrages tels que le *Physical chemistry of metals* (Darken and Gurry, 1953), et le *Physical chemistry of melts in metallurgy* (Richardson, 1974). Cependant, les différents aspects de la métallurgie qui sont détaillés dans ces ouvrages concernent principalement les propriétés thermodynamiques et la cinétique de réaction. Les propriétés physiques sont par contre présentées d'un point de vue qualitatif par des formules et des constantes physiques empiriques ou semi-empiriques.

Dans une approche plus exacte et à l'échelle microscopique, le théoricien aborde le sujet en mettant l'accent sur l'étroite relation entre ces mêmes propriétés physiques et les interactions entre les particules atomiques. Ce point de vue atomistique est l'un des fondements importants de la physique de l'état liquide. Les principaux résultats de cette science sont autant d'outils précieux pour l'ingénieur métallurgiste qui doit prédire le comportement de nouveaux alliages ; si possible avant même leur élaboration.

Les liquides métalliques sont les types même de matière dense désordonnée. Celle-ci constitue un domaine de recherche encore très attractif. De grands progrès y ont été accomplis depuis le début des années soixante grâce à des concepts physiques nouveaux et aux principaux résultats de la mécanique statistique tels que les fonctions de corrélations ou l'important théorème dit de « fluctuation-dissipation ». Ce dernier est à l'origine du formalisme de Green-Kubo que nous utilisons pour décrire les propriétés de transport atomique. Ces progrès vont de pair avec le développement de l'informatique qui a favorisé les techniques de simulations numériques (dynamique moléculaire, Monte Carlo). En l'état actuel, l'essor de ces deux méthodes de calculs bouleversent profondément la manière d'appréhender l'étude de la matière dense désordonnée. Dès lors, les théories statistiques basées sur des hypothèses de départ et des approximations plus ou moins pertinentes, sont aujourd'hui pour la plupart délaissées.

Dans ce mémoire, nous apportons notre attention sur trois aspects fondamentaux de la physique des liquides métalliques avec une application aux métaux de transition de type « 3d ». Dans une première étape, nous montrons comment les forces d'interaction entre les particules atomiques peuvent être représentées quantitativement par un potentiel effectif de paire. Le caractère métallique est pris en compte dans l'évaluation de ce potentiel dans un formalisme combinant la mécanique quantique et la méthode du pseudo-potentiel. Le modèle de pseudo-potentiel utilisé est celui proposé par Bretonnet *et al.* (1992). En second lieu, nous testons le potentiel effectif de paire en calculant la structure ionique statique par la dynamique moléculaire. Celle-ci est représentée par la fonction de corrélation de paire qui est une mesure de l'ordre à courte distance. Son image dans l'espace réciproque est donnée par le facteur de structure statique. Cette grandeur est accessible par des mesures de diffusions de rayons X ou de neutrons. Elle est appropriée pour valider ou non le modèle théorique emprunté. La connaissance précise de ces deux fonctions de corrélations est également indispensable pour la prédiction de la plupart des propriétés thermodynamiques.

Enfin de compte, nous nous sommes intéressé à une classe de propriétés dynamiques décrites à l'échelle microscopique par des fonctions de corrélations temporelles. Dans nos calculs, nous avons considéré en particulier les propriétés de transport atomique que sont la diffusion et la viscosité. Bien que la conductivité thermique soit également une propriété de transport atomique, son étude n'a pas été incluse dans notre travail. Il est bien connu que, pour les métaux la contribution des électrons de conduction à la conductivité thermique est prépondérante.

Le présent mémoire s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre aborde de manière très succincte les fondements du formalisme des pseudo-potentiels. Les principaux modèles en usage dans la littérature scientifique, sont simplement rappelés. Le second chapitre est consacré aux interactions fondamentales dans les liquides métalliques et la présentation des potentiels inter- ioniques dans le cas des métaux de transition « 3d ». Dans le troisième chapitre, nous présentons les fonctions de corrélations spatiales et rappelons brièvement les différentes théories de la structure ionique disponibles. Dans ce même chapitre, nous rappelons les équations qui sont à la base de la méthode de simulation numérique par la dynamique moléculaire. Les propriétés de transport atomique sont détaillées à part au chapitre quatre.

Enfin de compte, nos principaux résultats de calculs sont récapitulés et discutés globalement dans une conclusion générale. Pour des raisons de clarté, certains développements théoriques ou bien certains aspects de nos calculs sont montrés dans des annexes. L'un d'eux (annexe E) concerne justement les systèmes d'unités utilisées dans notre travail. Comme il est d'usage, nous employons le système d'unités atomiques (u. a.) tout le long des chapitres I et II lorsque nous décrivons la structure électronique et pour plus de clarté, nous utilisons des unités plus appropriées lorsque nous faisons le calcul de la structure ionique (Angström et l'électronvolt) ou bien lorsque nous examinons les propriétés dynamiques (système CGS).

# Chapitre I

## Energie totale dans un métal et la méthode du pseudo-potentiel

### I.1 Introduction

La théorie des métaux remonte au début du XX<sup>e</sup> 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 des particules libres. Avec les premières investigations des propriétés métalliques (Wilson, 1936 ; Mott et Jones, 1936 ; Seitz, 1940), cette théorie devient plus quantitative. L'outil d'analyse théorique pour comprendre les interactions fondamentales dans un métal est alors la mécanique quantique (Sommerfeld, 1928). L'image d'un métal constitué d'un ensemble d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons, à dès le départ privilégié une théorie des électrons quasi libres. Cette image est renforcée par les premières études expérimentales portant sur la géométrie de la surface de Fermi des métaux polyvalents et des alcalins (Pippard, 1957, Gold, 1958). La situation est rendue beaucoup plus compliquée par la nature des éléments chimiques considérés. On distingue ainsi trois grandes classes de métaux : les métaux simples de type « s » (alcalins et alcalino-terreux) ou « s-p » (métaux polyvalents ou semi-métaux), les métaux nobles pour lesquels l'orbitale « d » est totalement remplie et enfin les métaux de transitions avec une orbitale « d » partiellement remplie. Dès lors, le traitement quantique de la liaison métallique 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 (Hamiltonien), le choix de la base de développement de la fonction d'onde, et enfin de compte sur la méthode de résolution de l'Hamiltonien.

Dans le présent chapitre nous rappelons très brièvement les fondements de l'une des méthodes privilégiées pour la détermination de la structure électronique à savoir la méthode du pseudo-potentiel. Le concept de pseudo-potentiel est relativement ancien (Hellmann, 1935). Il a été introduit dans la physique des métaux par Phillips et Kleinmann (1959), et Antončik (1959). Avec ce concept, on peut montrer qu'il n'y a pas vraiment de contradiction entre la complication des fonctions d'ondes des électrons de valence et le modèle des électrons presque libres. Sa signification réelle a été précisée ultérieurement dans le cadre d'un formalisme plus général (Cohen et Heine, 1961; Ziman, 1961 et 1964; Austin *et al.* 1962; Harrison, 1966; Heine et Weaire, 1970). Le formalisme a été par la suite, consolidé par de nouveaux apports théoriques qui sont à l'origine du développement des «pseudo-potentiels modèles» (Heine-Abarenkov, 1964 ; Animalu-Heine, 1965 ; Shaw, 1968) et d'une famille de pseudo-potentiels modernes dits à «norme conservée» (Bachelet *et al.* 1982). Aujourd'hui encore, la méthode du pseudo-potentiel reste un puissant moyen d'investigation des propriétés métalliques.

L'état de l'art de la méthode des pseudo-potentiels est aujourd'hui bien connu. Une littérature abondante y est consacrée. Le lecteur trouvera là les développements théoriques longs et complexes. Aussi, dans ce chapitre et le suivant, nous rappelons uniquement les éléments de base de la théorie et les aspects les plus pertinents en rapport direct avec nos calculs.

## I.2 Energie totale dans un métal dans l'approximation non relativiste

L'étude quantique d'un système macroscopique composé d'un très grand nombre de particules ( $\approx 10^{23}$ ) chargées électriquement et qui interagissent mutuellement via le potentiel de Coulomb (on considère l'approximation non relativiste), est basée sur la résolution de son Hamiltonien  $H_M$ . Pour un métal coexistent deux types de particules chargées : ce sont les  $N$  noyaux atomiques et les  $N_e = Z_a N$  électrons,  $Z_a$  étant le numéro atomique. Dans le cas des métaux simples et parmi tous ces électrons, on distingue d'une part les électrons localisés, c'est-à-dire liés à la dynamique des noyaux : ce sont les électrons de cœur. L'ensemble formé par un noyau et son cortège d'électrons de cœur forme le cation. L'autre catégorie est constituée de  $N_v = Z_v N$  électrons totalement délocalisés ( $Z_v$  étant la valence). Ce sont les électrons de valence ou de conduction qui sont responsables de la plupart des propriétés métalliques (conductivité électrique et conductivité thermique sont toutes deux importantes). Dans ce mémoire, nous montrons justement leur influence prépondérante sur la structure ionique (chapitre III) et sur les propriétés de transport atomique (chapitre IV) de la phase liquide. L'Hamiltonien du système macroscopique ci-dessus s'écrit :

$$H_M = T_i + V_{ii} + T_e + V_{ie} + V_{ee} \quad (1.2)$$

Dans cet Hamiltonien,  $T_i$  et  $T_e$  désignent les énergies cinétiques totales respectivement des ions et des électrons de valence, tandis que  $V_{ii}$  et  $V_{ee}$  sont leurs énergies potentielles totales coulombiennes respectives. Le terme croisé  $V_{ie}$  représente l'énergie potentielle totale d'interactions ions-électrons de valence.

## I.3 Equation mono-électronique et approximations fondamentales

L'Hamiltonien (1.2) comprend deux types de variables dynamiques : celles relatives aux ions qui, avec une excellente approximation, se comportent comme des particules classiques et celles relatives aux électrons de valence dont le caractère quantique est manifeste. Compte tenu du nombre élevé de degrés de liberté, sa résolution exacte n'est objectivement pas possible sans un certain nombre d'approximations. Dans l'approximation adiabatique [Born-Oppenheimer, 1927], on met à profit le fait que la masse d'un électron est très faible comparativement à celle d'un ion et donc que le mouvement de l'un est infiniment plus rapide que celui de l'autre. Il en résulte que le découplage de l'équation de Schrödinger en deux nouvelles équations est possible avec une très grande précision.

L'une quantique, décrit l'état des électrons de valence pour une configuration spatiale donnée des ions  $\Gamma_i = \{\vec{R}_\alpha, \alpha \in [1, N]\}$ . Elle correspond à l'Hamiltonien comprenant les trois derniers termes de (1.2). Soit :

$$H_e = T_e + V_{ei} + V_{ee} \quad (1.3.1)$$

La seconde est donnée par l'Hamiltonien classique donnant l'énergie métallique totale dans cette approximation :

$$H_M = T_i + V_{ii} + E_T(\Gamma_i) \quad (1.3.2)$$

Dans l'Hamiltonien classique (1.3.2),  $E_T(\Gamma_i)$  désigne l'énergie totale des électrons de valence pour une configuration donnée des ions. Sa détermination est cruciale dans l'étude des propriétés tant physiques que thermodynamiques des métaux. Les principales étapes de son calcul par la méthode du pseudo-potentiel, sont montrées dans ce chapitre tandis que sa

forme précise sera explicitée plus en détail au chapitre suivant. Si, par ailleurs, on désigne symboliquement les coordonnées des électrons de valence par :  $\Gamma_e = \{\vec{r}_i, i \in [1, NZ_v]\}$ , la forme stationnaire de l'équation de Schrödinger relative à l'Hamiltonien quantique (1.3.1) prend la forme :

$$H_e \Psi_T(\Gamma_e, \Gamma_n) = E_T(\Gamma_n) \Psi_T(\Gamma_e, \Gamma_n) \quad (1.3.3)$$

L'équation de Schrödinger (1.3.3) contient bien évidemment les coordonnées spatiales des ions  $\Gamma_n$  ; mais ces dernières sont maintenant considérées comme des paramètres et non plus comme des variables quantiques. Dans ce mémoire, pour simplifier la notation et lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté, nous n'indiquerons pas de manière explicite la dépendance des grandeurs en fonction de la configuration spatiale des ions métalliques.

L'équation (1.3.3) présente tout comme l'Hamiltonien initial (1.2), un nombre considérable de degrés de liberté. Sa résolution nécessite un traitement particulier basé le plus souvent sur des méthodes variationnelles. Dans le calcul variationnel de Hartree et Fock [Slater, 1930], il convient de poser *a priori* que la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi_T$  est un déterminant de Slater (1930) formé à partir d'un ensemble d'orbitales mono-électroniques  $\{\psi_\alpha(\vec{r}_\beta)\}$ . Ces orbitales sont solutions d'une équation dite de Hartree-Fock.

Celle-ci est généralement interprétée comme l'équation de Schrödinger d'un Hamiltonien à une particule (Hamiltonien mono-électronique) soumise à un potentiel self-consistant  $V$ . Une équation analogue est également obtenue dans une méthode variationnelle associée au formalisme de la DFT (Density Functionnal Theory, Hohenberg et Kohn, 1964) : c'est l'équation de Kohn et Sham [1965]. On désignera cet Hamiltonien à un électron comme suit :

$$H = \frac{P^2}{2} + V \quad \text{Ou bien :} \quad H = T + V \quad (1.3.4)$$

En désignant par  $T$  l'énergie cinétique d'un électron de conduction. Si on désigne par  $V_0$  le potentiel d'interaction de cet électron test avec tous les ions métalliques, et par  $V_{val}$  le potentiel d'interaction de ce même électron test avec le reste des électrons de valence (potentiel de polarisation ou d'écran), on peut écrire :

$$V = V_0 + V_{val} \quad (1.3.5)$$

Le potentiel de polarisation lui-même admet une décomposition comme suit : un potentiel purement électrostatique  $V_{es}$  obéissant à l'équation de Poisson et un terme de nature quantique appelé potentiel d'échange et corrélation  $V_{XC}$ . De sorte que :

$$V_{val} = V_{es} + V_{XC} \quad (1.3.6)$$

On appelle potentiel de Hartree le potentiel :  $V_H = V_0 + V_{es}$  (1.3.7)

L'équation (1.3.5) peut être réécrite comme suit :  $V = V_H + V_{XC}$  (1.3.8)

## I.4 Méthode du pseudo-potentiel

### I.4.1 Principes premiers et construction formelle

Le concept repose essentiellement dans le fait de remplacer l'équation mono-électronique pour les électrons de valence (celle de Hartree-Fock ou bien celle de Kohn-Sham):

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \text{où} \quad H = T + V \quad (1.4.1)$$

$$\text{Par une autre équation aux valeurs propres : } H_{\text{ps}}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (1.4.2)$$

Où le pseudo-Hamiltonien (à un électron) s'écrit :

$$H_{\text{ps}} = T + W \quad (1.4.3)$$

L'opérateur  $W$  appelé pseudo-potentiel, peut se décomposer en:

$$W = V + W_{\text{R}} \quad (1.4.4)$$

Dans la pratique, la transformation de pseudo-potentiel concerne  $V_0$  de (1.3.5), de sorte que l'on a :

$$V = V_0 + V_{\text{val}} \rightarrow W = W_0 + V_{\text{val}} \quad (1.4.5)$$

La distinction entre pseudo-potentiel écranté  $W$  et le pseudo-potentiel non écranté  $W_0$  est alors cruciale. Il s'agit donc d'une transformation mathématique qui a les propriétés souhaitées suivantes :

- 1) elle conserve la valeur propre  $E$  correspondant aux niveaux de valence :  $H$  et  $H_{\text{ps}}$  ont en commun une partie de leurs spectres : ceux relatifs aux états de valence. Remarque : pas totalement leurs spectres sinon  $H$  et  $H_{\text{ps}}$  seraient d'un point de vue mathématique, identiques à une transformation unitaires près.
- 2) la pseudo-fonction d'onde  $\varphi$  est « lisse » (voir Fig.I.1), c'est-à-dire sans « nœuds » contrairement aux orbitales  $\psi$  qui en possèdent dans la région de cœur des ions (ceci est du au fait que les fonctions d'ondes  $\psi$  différentes doivent être orthogonales deux à deux).
- 3) le pseudo-potentiel  $W$  doit être petit (voir Fig.I.1).

La deuxième propriété est nécessaire si on veut décomposer  $\varphi$  dans la base des ondes planes : quelques éléments de cette base suffisent alors dans la décomposition. La décomposition en ondes planes d'une fonction très oscillante comme  $\psi$  demanderait plusieurs centaines voire milliers de termes. On notera que d'un point de vue mathématique, l'usage d'une base formée d'ondes planes est très pratique.

La troisième propriété est nécessaire dans le calcul des énergies électroniques au moyen de la méthode des perturbations. Dans la décomposition (1.4.4), le terme  $W_{\text{R}}$  doit donc compenser une très grande part du potentiel  $V$  : c'est le « théorème d'annulation » ou « cancellation theorem » (Harrison, 1966).

Quelques difficultés du principe :

- 1) La construction du pseudo-potentiel telle qu'elle définie précédemment n'est pas unique. Puisque la transformation pseudo-potentielle  $V \leftrightarrow W$  n'est pas biunivoque, cela signifie que certaines constructions sont meilleures que d'autres : ce sont celles qui conduisent aux pseudo-fonctions d'ondes les plus lisses et aux pseudo-potentiels les plus petits. A cela on peut ajouter le critère de transférabilité : Si on construit un pseudo-potentiel pour un environnement donnée des électrons de valence (état de référence) qui peut être l'ion libre, l'atome libre, métal solide ou liquide à une température donnée, etc., on voudrait bien que la même construction soit plus ou moins correcte pour un tout autre environnement (solide à une autre température, surface, interface etc.). On comprend bien alors, que d'un point de vue historique, ont été développés plusieurs pseudo-potentiels qu'il est plus ou moins difficile de classer en différentes familles.

- 2) De manière générale  $W$  peut être non local c'est-à-dire un opérateur intégral (voir annexe B) même si  $V$  lui peut être local (exemple de l'équation de Kohn-Sham). Les calculs de structure électronique s'en trouvent alors terriblement compliqués car l'élément de matrice  $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$  ne se réduit pas à une simple transformée de Fourier ; il dépend de manière compliquée à la fois du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et du vecteur de transfert  $\vec{q}$ . Dans ce cas de figure, la théorie de l'écrantage diélectrique est aussi rendue compliquée (voir plus loin).

- 3) De manière générale  $W$  peut être un opérateur non hermétique : dans ce cas on a des difficultés conceptuelles car si l'équation mono-électronique de départ peut recevoir une interprétation pour le potentiel  $V$  ( $V$  peut être perçu comme potentiel effectif qu'expérimente un électron en présence des autres électrons), on ne peut plus donner la même interprétation pour  $W$ .

- 4) De manière générale,  $W$  peut dépendre explicitement du niveau d'énergie considéré  $E$ . Ceci pose des problèmes tant théoriques (recherche de l'énergie de référence à l'échelle absolue : problème délicat surtout dans le cas des alliages métalliques) que pratiques (le calcul des perturbations est rendu compliqué et nécessite un traitement particulier ; traitement montré par Shaw (1968, 1969, 1970). et explicité plus généralement en terme de fonction de Green par Hellal (2006). Ceci étant, la dépendance en énergie nécessite l'introduction de nouveaux concepts : « masses effectives », « orthogonalisation hole » ou « depletion hole » (Harrison, Shaw, Hellal).

#### **I.4.2 Décomposition du pseudo-potentiel dans l'espace réel : facteur de forme**

Comme nous l'avons indiqué auparavant, les quantités dans les équations (1.3.4) à (1.3.8) relatives à l'Hamiltonien mono-électronique, dépendent implicitement des coordonnées  $\vec{R}_\alpha$  des ions. Il en est de même des quantités relatives au pseudo-potentiel : équations (1.4.1) à (1.4.5). Pour les besoins des calculs théoriques, on se doit d'expliciter cette dépendance. Sous certaines hypothèses (approximation des petits cœurs, réponse linéaire, etc.), on peut admettre que les quantités en questions peuvent être décomposées en une somme de termes associés individuellement à des ions métalliques. Ainsi, on peut écrire entre autre pour les pseudo-potentiels écranté ou non écranté en se souvenant toutefois qu'ils peuvent être non locaux :

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\alpha=1}^N w(\vec{r} - \vec{R}_\alpha, \vec{r}' - \vec{R}_\alpha) \quad (1.4.6)$$

$$W_0(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\alpha=1}^N w_0(\vec{r} - \vec{R}_\alpha, \vec{r}' - \vec{R}_\alpha) \quad (1.4.7)$$

Dans l'espace réciproque, les éléments de matrice dans la base formé d'ondes planes normalisées sur le volume  $\Omega$  de l'échantillon métallique :  $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$ , peuvent être factorisés comme suit :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(q) w(\vec{q}, \vec{k}) \quad (1.4.8a)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W_0 | \vec{k} \rangle = S(q) w_0(\vec{q}, \vec{k}) \quad (1.4.8b)$$

Dans cette décomposition, seul le premier facteur  $S(q)$  décrit la disposition spatiale des ions :

c'est le facteur de structure et s'écrit : 
$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_\alpha) \quad (1.4.9)$$

On notera que dans le cas d'un milieu liquide pour lequel on a la symétrie sphérique, le facteur de structure ne dépend pas de la direction du vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$ . L'autre terme de la décomposition est le facteur de forme écranté  $w(\vec{q}, \vec{k})$ , ou bien le facteur de forme « nu » ou non écranté  $w_0(\vec{q}, \vec{k})$ . Les deux facteurs de forme ainsi définis, parfois notés pour simplifier  $w_{\vec{q}, \vec{k}}$  et  $w_{\vec{q}, \vec{k}}^0$ , sont très importants dans les calculs. Ils spécifient en outre la nature des interactions indépendamment de la structure ionique. Compte tenu des décompositions (1.4.8a) et (1.4.8b), on peut montrer que ces deux facteurs de formes s'écrivent respectivement :  $w(\vec{q}, \vec{k}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle$  et  $w_0(\vec{q}, \vec{k}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | w_0 | \vec{k} \rangle$  (1.4.10)

## I.5 Ecrantage auto-cohérent : fonction diélectrique

### I.5.1 Généralités

Dans ce paragraphe nous rappelons très brièvement le lien entre les pseudo-potentiels  $W$  (pseudo-potential écranté) et  $W_0$  (pseudo-potential non écranté) [pour une discussion plus approfondie, voir : Hellal, 2006]. Ce lien est établi dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire au moyen de la fonction diélectrique  $\epsilon(q)$ . Dans la théorie en question, le potentiel de valence s'obtient à partir de  $W$  selon la relation :

$$V_{\text{val}} = -\hat{\chi}(W) \quad (1.5.1)$$

Où  $\hat{\chi}$  est un « opérateur » linéaire. Il en résulte :

$$W = \hat{\epsilon}^{-1}(W_0) \quad (1.5.2)$$

Où  $\hat{\epsilon}^{-1}$  (appelé le vertex) est l'inverse de l'opérateur : 
$$\hat{\epsilon} = 1 + \hat{\chi} \quad (1.5.3)$$

Les relations opérationnelles que l'on vient décrire ne peuvent pas être plus explicites si  $W$  et  $W_0$  sont des opérateurs non locaux, ou bien s'ils dépendent de l'énergie.

Dans le cas contraire, on a simplement dans l'espace réciproque:

$$W(q) = \frac{W_0(q)}{\varepsilon(q)} \quad (1.5.4)$$

Avec : 
$$\varepsilon(q) = 1 + \chi(q) \quad (1.5.5)$$

Les quantités  $\varepsilon(q)$  et  $\chi(q)$  désignent respectivement la fonction diélectrique et la polarisabilité. La polarisabilité tient compte de l'effet d'échange et de corrélation via la fonction  $G_{XC}(q)$  dite « correction du champ local », comme suit :

$$\chi(q) = [1 - G_{XC}(q)]\chi_H(q) \quad (1.5.6)$$

La polarisabilité dans l'approximation de Hartree  $\chi_H(q)$ , dans laquelle l'effet d'échange et de corrélation est négligé, est bien connue. Elle est donnée par le produit du facteur de Coulomb

$v_c(q) = \frac{4\pi}{q^2}$  et de la fonction de Lindhard :

$$L_d(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{4 - \eta^2}{8\eta} \text{Log} \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \quad (1.5.7)$$

Comme suit : 
$$\chi_H(q) = \Xi(E_F) v_c(q) L_d(q/k_F) \quad (1.5.8)$$

Où  $\Xi(E_F) = \frac{k_F}{\pi^2}$  est la densité d'états au niveau de Fermi. Le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  est

calculé ainsi : 
$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 Z_v}{\Omega_0} \right)^{1/3} \quad (1.5.9)$$

Où  $\Omega_0 = \Omega/N$  est le volume moyen par atome.

## 1.5.2 Quelques expressions de la correction du champ local

De nombreuses études théoriques ont été consacrées à la correction du champ local  $G_{XC}(q)$ . Celle-ci, encore appelée fonction d'échange et de corrélation ou bien encore, pour simplifier, fonction diélectrique, dépend de la densité moyenne des électrons de valence  $\rho$  par l'intermédiaire du paramètre de densité :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad \text{C'est-à-dire : } r_s = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{k_F} \quad (1.5.10)$$

Il est en principe impossible de la connaître de manière exacte, cependant plusieurs expressions plus ou moins fondées d'un point de vue théorique ont été proposées dans la littérature : nous les avons pour la plupart reportées dans l'annexe A. Les figures Fig.1.2a et Fig.1.2b montrent le profil de chacune d'elles. Clairement, seules quelques unes ont une

assise théorique plus ou moins avérée et sont usités dans les calculs des propriétés métalliques [Singwi *et al.* (SSTL), 1970; Vashista and Singwi (VS), 1972; Ichimaru and Utsumi (IU), 1981; Hellal *et al.* (HIG-1 et HIG-2, 2003. La plupart des autres sont de simples formules d'interpolation. Dans nos calculs, nous avons choisi de représenter l'effet d'échange et corrélation par la correction du champ local proposée par Ichimaru and Utsumi (IU), la plus fréquemment utilisée dans la littérature (Fig.I.2).

## **I.6 Classes de pseudo-potentiels modèles**

### **I.6.1 Pseudo-potentiels modèles de type « first principles »**

Les pseudo-potentiels « first principles », générés de la manière indiquée plus haut (paragraphe I.4), c'est à dire à partir d'une transformation mathématique de l'équation mono-électronique ("operator approach") sont non locaux et dépendent de l'énergie. Plus généralement, ils sont non hermitiques et sont caractérisés par le fait que leurs expressions contiennent de manière explicite le potentiel réel et des opérateurs construits à partir des états de coeur. Cela signifie que leur construction exige la détermination préalable du potentiel réel. Ceci est possible certes, mais sous certaines hypothèses et approximations, et au prix calculs longs et compliqués (Harrison, 1966). Un autre aspect à prendre en compte est le suivant : la méthode de construction n'étant pas univoque, les résultats de calculs des propriétés physiques auxquels ils conduisent, différent d'un pseudo-potential à un autre. Aussi, Cohen et Heine (1961) ont développé une procédure d'optimisation. Celle-ci conduit à une expression compliquée et peu pratique du pseudo-potential optimisé, laquelle contient des termes non linéaires. Compte tenu de ces difficultés, Heine et Abarenkov (1964) ont émis une idée novatrice qui est à l'origine du développement prodigieux de la théorie du pseudo-potential. Ces auteurs suggèrent en effet qu'une relation explicite entre le pseudo-potential et le potentiel réel n'est pas vraiment nécessaire. Une expression donnée a priori reste toujours un pseudo-potential pour peu qu'elle satisfasse aux critères discutés par ailleurs dans les chapitres suivants. Pour les distinguer des premiers («first principles »), les pseudo-potentiels construits selon la méthode de Heine et Abarenkov sont appelés des «potentiels modèles ».

### **I.6.2 Pseudo-potentiels de type « norm-conserving » ou « ab initio »**

D'un autre côté, des considérations théoriques portant sur les propriétés de « transférabilité » d'un modèle, ont été à l'origine d'une nouvelle famille de pseudo-potentiels modernes tel que celui proposé par Bachelet *et al.* [1982]. Ceux-ci sont générés à partir de calculs « ab initio » (DFT) pour un état de référence qui est celui de l'atome isolé. En pratique, la « transférabilité » associée à leur propriété de conservation de la norme, est rarement vérifiée pour les métaux liquides.

### **I.6.3 Pseudo-potentiels modèles empiriques et semi-empiriques**

L'emploi des pseudo-potentiels modèles de type « first principles » [Heine and Abarenkov 1964, Animalu and Heine, 1965 ; Shaw, 1967, 1968, 1969] ainsi que ceux de type « norm-conserving » [Hamann, Schlüter and Chiang, Bachelet *et al.* BHS, 1982], n'est pas aisé à cause de leur nature non locale et parfois leur dépendance en énergie. La complexité dans les calculs, ne permet pas l'étude facile des tendances relatives aux propriétés physiques. D'un autre côté, les pseudo-potentiels dits « empiriques », généralement locaux et indépendants de

l'énergie, sont beaucoup plus maniables. Ils sont construits pour reproduire assez bien les propriétés physiques d'un système dans un état thermodynamique bien défini. Cependant, le fondement physique de leur construction est pour le moins assez pauvre. Leur nature est telle qu'ils ne peuvent pas décrire correctement le même système dans un autre état thermodynamique : ils sont non transférables. L'un des plus simple et le plus usité dans la littérature est le modèle d'Ashcroft encore appelé modèle ECP (Empty Core Potentiel):

$$w_0^{\text{ECP}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_c \\ -Z_v/r & \text{si } r > R_c \end{cases} \quad (1.6)$$

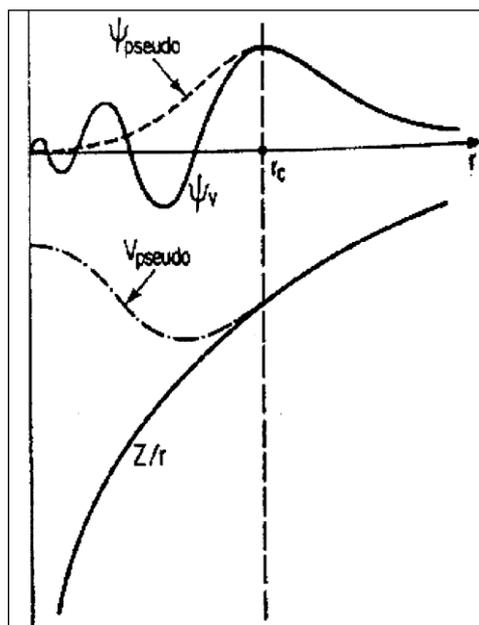
Dans le chapitre suivant, nous considérons et discutons le modèle de pseudo-potentiel semi-empirique de Bretonnet, Bhuiyan et Silbert (BBS, 1992). Celui-ci est construit spécifiquement pour les métaux de transitions « 3d ».

## I.7 Développement au deuxième ordre en série de perturbation de l'énergie électronique

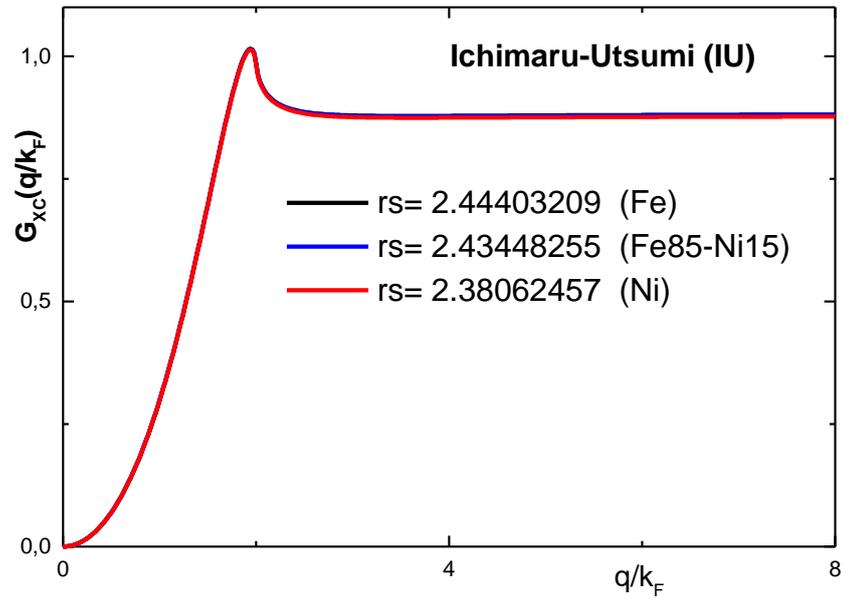
Dans la résolution approchée du problème des valeurs propres d'un Hamiltonien  $H$  [Landau L. et Lifchitz, 1967], plusieurs méthodes sont couramment utilisées. L'une d'elles consiste à partir de la solution rigoureuse du problème aux valeurs propres d'un Hamiltonien  $H_0$  voisin de  $H$ , et à exprimer les valeurs propres et fonctions propres de  $H$  en série de puissances de la différence  $H - H_0$ . Néanmoins, cette méthode des perturbations, lorsqu'elle doit être appliquée dans le formalisme des pseudo-potentiels, nécessite des aménagements qui sont montrés dans la littérature [Shaw, Hellal, 2006]. En effet le pseudo-potentiel modèle qui entre dans l'expression du pseudo-Hamiltonien (1.4.3), est généralement non-local et parfois dépendant de l'énergie. Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (1.4.2), Shaw développe une théorie des perturbations qui tient compte à la fois du caractère non local et de la dépendance en énergie du pseudo-Hamiltonien. Dans ce contexte, il introduit des masses effectives  $m_{\vec{k}}$  et  $m_E(\vec{k})$  appelées masses effectives de Shaw. Hellal (2006) développe une autre approche de la théorie des perturbations pour des pseudo-potentiels non locaux et dépendant de l'énergie. Elle repose sur l'emploi des opérateurs de Green (Messiah, 1962) et se prête plus facilement au calcul des termes d'ordres plus élevés dans le développement Rayleigh-Schrödinger de l'énergie.

## I.7 Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre, nous avons donné un bref aperçu sur la manière de calculer la structure électronique des métaux dans le formalisme des pseudo-potentiels. Nous avons seulement souligné les aspects les plus importants sans qu'apparaisse la complexité des calculs qui est par ailleurs bien réelle. Le même formalisme dans le cas des métaux de transitions présente des difficultés supplémentaires. Ces difficultés peuvent être éludées en considérant un potentiel empirique ou semi-empirique. Nous avons choisi une telle approche dans nos applications (chapitres suivants) en considérant le modèle de Bretonnet, Bhuiyan et Silbert (BBS, 1992).



**Fig.I.1:** En haut, orbitale de valence (trait plein) et pseudo-orbitale (tirets)



**Fig.I.2:** Fonction d'échange et corrélation IU (Ichimaru and Utsumi, 1981) pour le paramètre de densité électronique respectivement du fer ( $r_s=2.444$ ) à 1560 °C et du nickel ( $r_s=2.381$ ) à 1500 °C et de l'alliage Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> ( $r_s=2.434$ ) à 1550 °C. En bas, le potentiel coulombien (trait plein) et potentiel modèle (points-tirets)

# Chapitre II : De la structure électronique au potentiel effectif

## Inter-ionique

### II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous mettons en lumière toute l'importance que revêt le calcul de la structure électronique des métaux dans l'étude de leurs propriétés physiques. Une telle étude est facilitée lorsque les interactions ion-ion sont représentées au moyen d'un potentiel effectif de pair inter ionique  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . La détermination de ce potentiel effectif a pour point de départ la résolution de l'équation aux valeurs propres (1.4.1) ou mieux, après transformation du pseudo-potentiel, de l'équation (1.4.2) pour laquelle l'emploi de la méthode des perturbations est parfaitement justifié (voir chapitre I). Dans nos applications aux métaux de transitions « 3d », nous développons dans ce chapitre le modèle de pseudo-potentiel de Bretonnet-Bhuyan-Sylbert (BBS, 1992).

### II.2 Energie totale dans un métal : potentiel effectif inter-ionique

#### II.2.1 Diverses contributions à l'énergie totale

Dans l'approximation adiabatique, l'énergie totale d'un métal est donnée par l'équation (1.3.2). Pour rappel, le premier terme de cette équation est l'énergie cinétique totale des ions dont la moyenne thermodynamique est :  $\langle T_i \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$ . Les deux autres termes sont d'une part l'énergie électrostatique des ions  $V_{ii}$  et d'autre part l'énergie totale des électrons de valence  $E_T(\Gamma_i)$  pour une configuration donnée des ions  $\Gamma_i = \{ \vec{R}_\alpha, \alpha \in [1, N] \}$ . La somme de ces deux derniers constituent l'énergie potentielle totale des ions dans l'approximation adiabatique :

$$E_{\text{pot}} = V_{ii} + E_T(\Gamma_i) \quad (2.2.1)$$

L'énergie  $E_T(\Gamma_i)$  est évaluée à partir des niveaux d'énergie mono-électroniques  $E_{\vec{k}}$  de l'équation (1.4.2) (ici indexés par le vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) comme suit :

$$E_T(\Gamma_i) = \sum_{\vec{k} \in \Omega_F} E_{\vec{k}} - \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{val}}(\mathbf{r}) d^3\vec{r} \quad (2.2.2)$$

où  $\Omega_F$  est le volume de la sphère de Fermi de rayon  $k_F$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité locale des électrons de valence. Le second membre de droite de l'équation (II.2.2) est l'énergie d'interaction entre électrons de valence qui, comptabilisée deux fois dans la somme  $\sum_{\vec{k} \in \Omega_F} E_{\vec{k}}$ ,

est retranchée à cette somme.

## II.2.2 Développement en série

En fin de compte, l'énergie potentielle totale  $E_{\text{pot}}$  dépend des coordonnées ioniques ; i.e. : de la structure ionique. C'est pourquoi on peut la mettre sous la forme d'un développement comme suit :

$$E_{\text{pot}} = E_0 + \sum_{\alpha=1} \sum_{\alpha < \beta} V_{(2)}(\alpha, \beta) + \sum_{\alpha=1} \sum_{\alpha < \beta} \sum_{\beta < \gamma} V_{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) + \dots \quad (2.2.3)$$

Le premier terme du développement  $E_0$  est un terme qui dépend du volume de l'échantillon métallique mais pas de la structure ionique. Le second terme est obtenu par une somme sur les paires de particules d'un potentiel  $V_{(2)}(\alpha, \beta)$ . Il est désigné ici de manière générale par  $V(\mathbf{r})$  et correspond au potentiel effectif inter ionique de paire  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  dérivé du pseudo-potentiel que nous examinons dans la suite. Le troisième terme est la somme de potentiels de triplets  $V_{(3)}(\alpha, \beta, \gamma)$ , et ainsi de suite. On notera que le nombre de termes dans l'expression (II.2.3) correspond à l'ordre du développement Rayleigh-Schrödinger de l'énergie des électrons de valence (pour notre cas c'est l'ordre 2). Avec une bonne précision, les interactions de paires suffisent en effet pour décrire correctement la structure ionique de la plupart des métaux. Aussi, nous avons seulement besoin d'évaluer le potentiel de paire. On notera que nous avons omis le terme correspondant à la somme sur les particules d'un potentiel extérieur  $V_{(1)}(\alpha)$  qui, noté autrement  $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ , peut éventuellement ne pas exister.

## II.2.3 Expression du potentiel effectif inter-ionique

Les propriétés physiques et notamment les traits saillants de la structure ionique des métaux, examinées ultérieurement, dépendent essentiellement des interactions ; lesquelles sont décrites par un potentiel effectif de paire (voir ci-dessus). Celui-ci sera un important ingrédient dans nos calculs par la méthode de simulation numérique (chapitres suivants). Le schéma théorique exposé ci-dessus, combinant le formalisme du pseudo-potentiel et la théorie des perturbations menée au deuxième ordre, pour déterminer niveaux d'énergie mono-électroniques  $E_{\mathbf{k}}$ , conduit à l'expression bien connue suivante :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{Z_v^2}{r} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right\} \quad (2.2.4)$$

Où la valence effective  $Z_v$  peut différer de la valence chimique.

La dérivation de l'équation (II.2.4), à partir d'un modèle de pseudo-potentiel non local et/ou dépendant de l'énergie (chapitre I), est pour le moins difficile [Regnaut, 1986 ; Bretonnet, 1982 ; Hellal, 2006 ; Harchaoui 2010]. De plus, la caractéristique normalisée énergie-vecteur d'onde de transfert  $F_N(q)$  dans l'équation (II.2.4), dépend d'une manière très compliquée du modèle de pseudo-potentiel et de la fonction diélectrique  $\epsilon(q)$ . Cela étant, son expression

est beaucoup plus simple pour un modèle de pseudo-potentiel empirique, local et indépendant de l'énergie. Celle-ci est donnée par la forme analytique suivante :

$$F_N(q) = \frac{\varepsilon(q)-1}{\varepsilon(q)[1-G_{XC}(q)]} \left( \frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z_V} w_0(q) \right)^2 \quad (2.2.5)$$

Où  $\Omega_0$  est le volume moyen par atome. Dans le cas d'un pseudo-potentiel local indépendant de l'énergie qui est à symétrie sphérique, le facteur de forme non écranté  $w_0(q)$  de (2.2.5) dépend uniquement du module du vecteur d'onde de transfert  $\bar{q}$  (voir annexe B).

#### II.2.4 Extension de la théorie à un alliage

Les développements théoriques du chapitre I, peuvent être étendus au cas des alliages sans aucune difficulté majeure. La seule réserve concerne alors le volume atomique moyen  $\Omega_0$  de l'alliage car les données sur la densité expérimentale ne sont pas toujours disponibles pour toute concentration et pour toute température. Dans nos calculs, ce volume est estimé en prenant la moyenne pondérée des volumes atomiques moyens des espèces chimiques de l'alliage. L'extension de la théorie aux alliages binaires  $A_x B_{1-x}$  conduit à l'expression suivante des potentiels de paires d'atomes : A-A, A-B et B-B :

$$V_{\text{eff}}^{\alpha\beta}(r) = \frac{Z_V^\alpha Z_V^\beta}{r} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_{\alpha\beta}^N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right\} \quad (2.2.6)$$

Les caractéristiques (partielles) énergie-vecteur d'onde de transfert normalisées  $F_{\alpha\beta}^N(q)$  et non normalisées  $F_{\alpha\beta}(q)$  sont liées par :

$$F_{\alpha\beta}(q) = -\frac{2\pi}{\Omega_0 q^2} Z_V^\alpha Z_V^\beta F_{\alpha\beta}^N(q) \quad (2.2.7)$$

Pour un alliage, l'expression (II.2.5) devient :

$$F_{\alpha\beta}^N(q) = \frac{\varepsilon(q)-1}{\varepsilon(q)[1-G_{XC}(q)]} \left( \frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z_V^\alpha} w_0^\alpha(q) \right) \left( \frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z_V^\beta} w_0^\beta(q) \right) \quad (2.2.8)$$

### II.3 Modèle développé : modèle de pseudo-potentiel de Bretonnet-Bhuiyan-Sylbert (BBS)

Les métaux de transitions de par leur importance pour l'industrie métallurgique et les applications de très haute technologie, ont fait l'objet de nombreuses investigations théoriques (Harrison, 1969). Pour ces métaux, les calculs sont en effet rendus notablement compliqués par la présence des orbitales « d » partiellement remplies. La complexité de la structure électronique est par ailleurs reflétée dans la courbe représentant la densité d'état électronique. Ces états « d » sont considérés ni comme des états de cœur ni comme des électrons totalement délocalisés. La reformulation et la généralisation de la méthode du pseudo-potentiel de manière à inclure la bande « d » des métaux de transitions ont été discutées dans un article pionnier de (Harrison, 1969). D'autres travaux suivirent (Animalu, 1973; Daggens, 1981; Moriarty, 1982; Wills and Harrison, 1983). Il n'est pas possible de montrer ici ces développements théoriques longs et complexes. On retiendra seulement que l'aspect le plus important de cette extension de la théorie, est que le pseudo-potentiel généralisé, outre le terme analogue à celui des métaux simples, comprend une contribution supplémentaire appelée terme d'hybridation « s-d » ou de résonance. Dans le chapitre I, nous avons rappelé l'importance pratique des modèles de pseudo-potentiels empiriques ou semi-empiriques dans le cas des métaux simples. Dans le même esprit, Bretonnet, Bhuiyan et Sylbert (BBS, 1992) ont développé un modèle semi-empirique pour les métaux de transitions que nous utilisons dans des applications relatives aux propriétés des métaux de transitions à l'état liquide.

#### II.3.1 Modèle dans l'espace direct

Le pseudo-potentiel local BBS est établi comme la superposition d'une contribution  $w_0^{\text{ECP}}(\mathbf{r})$  relative à la bande « s-p » et d'un terme  $w_0^{\text{d}}(\mathbf{r})$  correspondant à la bande « d » :

$$w_0(\mathbf{r}) = w_0^{\text{ECP}}(\mathbf{r}) + w_0^{\text{d}}(\mathbf{r}) \quad (2.3.1a)$$

Les auteurs ont choisi pour  $w_0^{\text{ECP}}(\mathbf{r})$  l'expression du modèle empirique ECP (Empty Core Potential) d'Ashcroft (1966). Le modèle ECP bien connue dans la littérature a la forme simple suivante:

$$w_0^{\text{ECP}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_C \\ -Z_V/r & \text{si } r > R_C \end{cases} \quad (2.3.1b)$$

Le potentiel à l'intérieur du rayon de cœur  $R_C$  de l'expression (II.3.1b) est modifié par le terme d'hybridation  $w_0^d(r)$ . Ce dernier est limité aux deux premiers termes d'une série de Dirichlet, de sorte que :

$$w_0^d(r) = \begin{cases} \sum_{k=1}^2 B_k \exp\left(\frac{r}{ka}\right) & \text{si } r < R_C \\ 0 & \text{si } r > R_C \end{cases} \quad (2.3.1c)$$

Il en résulte pour le modèle BBS dans l'espace réel, la forme suivante :

$$w_0(r) = \begin{cases} \sum_{k=1}^2 B_k \exp\left(\frac{r}{ka}\right) & \text{si } r < R_C \\ -Z_V/r & \text{si } r > R_C \end{cases} \quad (2.3.1d)$$

En exigeant que le potentiel et sa dérivée première soient continues en  $r = R_C$ , les coefficients de la série de Dirichlet s'expriment en fonction  $R_C$ ,  $a$  et  $Z_V$  comme suit :

$$B_1 = (Z_V/R_C)(1 - 2a/R_C) \exp(R_C/a) \quad (2.3.1d)$$

$$B_2 = (2Z_V/R_C)(a/R_C - 1) \exp(R_C/2a)$$

Les paramètres  $Z_V$ ,  $R_C$  et  $a$ , ont été spécifiés comme suit par BBS. Dans le métal, la valence prend une valeur effective non entière  $Z_V = 1.2$  pour tous les éléments de transition « 3d ». Cette valeur non entière, qui entre dans le domaine de valeurs acceptables calculées par Moriarty (1990) dans le formalisme des pseudo-potentiels généralisés, inclut l'effet d'hybridation « s-d » (Itami and Shimoji, 1984). Concernant le rayon de cœur ( $R_C$ ) une compilation des valeurs trouvées dans la littérature pour un très grand nombre de métaux liquides, compilation faite par ces auteurs, montre que son domaine de variation est  $0.47 \leq R_C/R_0 \leq 0.52$ , où  $R_0$  est le rayon de Wigner-Seitz. Les auteurs assument  $R_C = R_0/2$  comme valeur pour tous les éléments « 3-d ». Pour le paramètre restant à, une méthode d'ajustement utilisant la valeur théorique de la compressibilité isotherme (Chapitre III) est décrite par les auteurs. Cette méthode est, dans un calcul auto-cohérent, basée sur la théorie RPA (Random Phase Approximation) et conjointement sur un schéma de minimisation (méthode variationnelle).

### II.3.2 Modèle dans l'espace réciproque

Le facteur de forme non écranté du modèle a pour développement :

$$w_0(q) = w_0^{ECP}(q) + w_0^d(q) \quad (2.3.2a)$$

Avec d'une part facteur de forme non écranté du modèle ECP :

$$w_0^{ECP}(q) = -\frac{4\pi Z_V}{\Omega_0 q^2} \cos(qR_c) \quad (2.3.2b)$$

Et celui du terme d'hybridation :

$$w_0^d(q) = 4\pi \rho a^3 \left[ B_1 J_1 / (1 + a^2 q^2)^2 + 8B_2 J_2 / (1 + 4a^2 q^2)^2 \right] \quad (2.3.2c)$$

Où :

$$J_n = 2 - \exp(-R_c/na) \left\{ \left[ (R_c/na)(1 + 4a^2 q^2) + (1 - n^2 a^2 q^2) \right] \sin(qR_c) / naq + \left[ 2 + (R_c/na)(1 + 4a^2 q^2) \right] \cos(qR_c) \right\} \quad n = 1, 2 \quad (2.3.2d)$$

( $\Omega_0 = \Omega/N$  Est le volume moyen par atome et  $\rho = 1/\Omega_0$  est la densité particulaire).

### II.3.3 Paramètres du modèle pour les métaux de transitions

Les valeurs des paramètres du modèle BBS pour les états thermodynamiques considérés dans ce mémoire, sont reportées dans le tableau II-2 en même temps que certaines caractéristiques de calculs. Le tableau II-1 indique certaines données spécifiques aux métaux de transition étudiés. On remarquera la différence entre les valeurs de la valence chimique (tableau II-1) et celle de la valence effective (tableau II-2). Le comportement du modèle BBS pour chacun des métaux de transitions Ti, Mn, V, Fe, Co et Ni, est montrée sur la figure II.1a et, avec une autre échelle, sur la figure II.1b.

### II.4 Potentiels effectifs inter ioniques des métaux de transitions

Nous avons déterminé l'allure du potentiel effectif de paire inter ionique déduit du formalisme du pseudo-potential (chapitre I) et en utilisant la formule (II.2.4) dans un premier temps, les métaux de transitions : Ti, V, Mn, Fe, Co, et Ni. Les données de calculs sont reportées dans les tableaux II-1 et II-2. L'écrantage du modèle développé (BBS) est réalisé grâce à la fonction diélectrique IU (Ichimaru and Utsumi, 1981). Les profils de ces potentiels métalliques sont regroupés pour être comparés sur la figure II.2. La figure II.3 montre une seconde fois et pour plus de clarté, les deux potentiels inter-ioniques calculés de Fe et Ni,

deux éléments pour lesquels nous portons un intérêt tout particulier. Dans le passé, plusieurs auteurs (Bretonnet, 1982 ; Hafner, 1986; Regnaut, 1986 ; Boulahbak, 1996 ; Hellal 2003 ; Harchaoui, 2010, Saidani 2011) ont discuté le comportement des potentiels métalliques issus de calculs théoriques au moyen de pseudo-potentiels. A la base de cette discussion sont les influences dues au choix du modèle de pseudo-potential de départ ainsi qu'à sa nature (modèle locale ou non locale, modèle dépendant de l'énergie ou non), et au choix de la fonction diélectrique  $\epsilon(q)$ . Dans tous les cas, le potentiel effectif présente d'une part une partie fortement répulsive aux courtes distances interatomiques et d'autre part, aux plus grandes distances, une partie attractive caractérisée par des oscillations dites de Friedel. Ces oscillations dont la longueur d'onde est  $2\pi/2k_F$ , sont selon le cas plus ou moins fortement amorties. Elles sont une conséquence d'une discontinuité de la fonction diélectrique pour la valeur du vecteur d'onde de transfert égale à  $2k_F$ . Aux distances intermédiaires, l'allure du potentiel effectif dépend à la fois du modèle et de la fonction diélectrique. Dans le cas des métaux de transitions tels que Ti, Fe, et Ni, les oscillations de Friedel sont très amorties et de plus, le potentiel effectif est caractérisé par un minimum négatif dont la position correspond plus ou moins à la distance moyenne entre proches voisins. Pour les autres métaux de transitions, V, Mn, et Co, ces minimums négatifs sont très profonds comparativement à l'énergie cinétique moyenne par atome  $\frac{3}{2}k_B T$ . Qui plus est l'amplitude des oscillations de Friedel est dans leurs cas beaucoup plus grand.

## II.5 Potentiels effectifs inter-ioniques de paires de l'alliage Fe<sub>0.85</sub> Ni<sub>0.15</sub>

Nous avons également appliqué le formalisme des pseudo-potentiels au cas de l'alliage à base de métaux de transition : Fe<sub>0.85</sub> Ni<sub>0.15</sub> à la température 1500 °C. Le choix de cet alliage nous est dicté par la disponibilité des données expérimentales relatives au facteur de structure totale (chapitre suivant). Les potentiels effectifs des paires d'atomes Fe-Fe, Fe-Ni et Ni-Ni sont montrés tous ensemble pour comparaison, sur la Fig. II.4. Comme on peut le constater, leurs caractéristiques principales restent toujours celles des métaux des purs.

## II.6 Conclusion du chapitre II :

Dans ce chapitre nous avons présenté le modèle de pseudo-potential tel qu'il a été formulé par Bretonnet, Bhuiyan et Silbert (BBS, 1992) pour les métaux de transitions. A partir de ce modèle, nous avons déterminé les potentiels effectifs respectivement de Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni à l'état liquide. On a considéré également l'alliage liquide Fe<sub>0.85</sub> Ni<sub>0.15</sub>, pour lequel les potentiels partiels de paires ont été trouvés. Dans nos calculs du potentiel effectif et leurs applications à la détermination de la structure ionique (Chapitre III) ainsi qu'à l'étude des propriétés de transport atomique, nous avons pris les paramètres du modèle montrés dans l'article BBS. Ce choix des paramètres sera discuté dans le chapitre III à la lumière des résultats de calculs de la structure ionique par dynamique moléculaire.

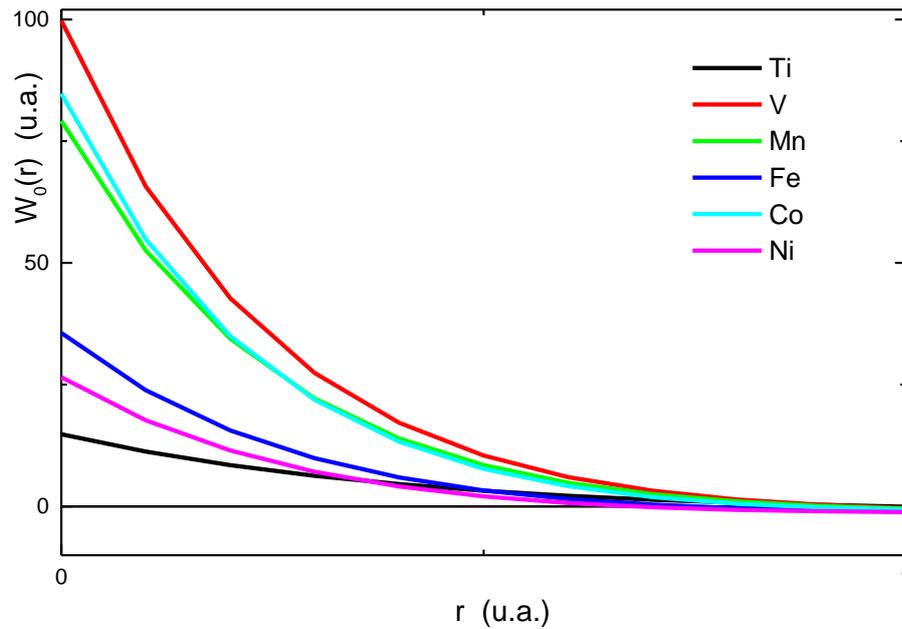
**Tableau II-1:** données relatives aux métaux de transitions étudiés.  $Z_a$  est le numéro atomique,  $Z_v$  sont les états d'oxydation,  $A$  est la masse atomique,  $T_f$  est la température de fusion,  $T_e$  est la température d'ébullition,  $a_c$  et  $b_c$  sont des paramètres empiriques tabulés par Crawley (1974) pour calculer la densité selon la relation  $d$  ( $\text{g/cm}^3$ ) =  $a_c - b_c (T - T_f)$

| Métaux | $Z_a$ | $Z_v$     | $A$    | configuration électronique | $T_f$ (°C) | $T_e$ (°C) | $a_c$ ( $\text{g/cm}^3$ ) | $b_c \times 10^4$ ( $\text{g/cm}^3/\text{K}$ ) |
|--------|-------|-----------|--------|----------------------------|------------|------------|---------------------------|--|
| Ti     | 22    | 4,3       | 47.90  | [Ar] $3d^2 4s^2$           | 1685       | 3260       | 4.14                      | 2.26   |
| V      | 23    | 5,4,3,2   | 50.942 | [Ar] $3d^3 4s^2$           | 1912       | 3450       | 5.36                      | 3.20   |
| Mn     | 25    | 7,6,4,2,3 | 54.938 | [Ar] $3d^5 4s^2$           | 1252       | 2150       | 5.75                      | 9.30   |
| Fe     | 26    | 2,3       | 55.847 | [Ar] $3d^6 4s^2$           | 1536       | 3000       | 7.03                      | 8.58   |
| Co     | 27    | 2,3       | 58.933 | [Ar] $3d^7 4s^2$           | 1493       | 2900       | 7.74                      | 9.50   |
| Ni     | 28    | 2,3       | 58.71  | [Ar] $3d^8 4s^2$           | 1454       | 2730       | 7.89                      | 9.91   |

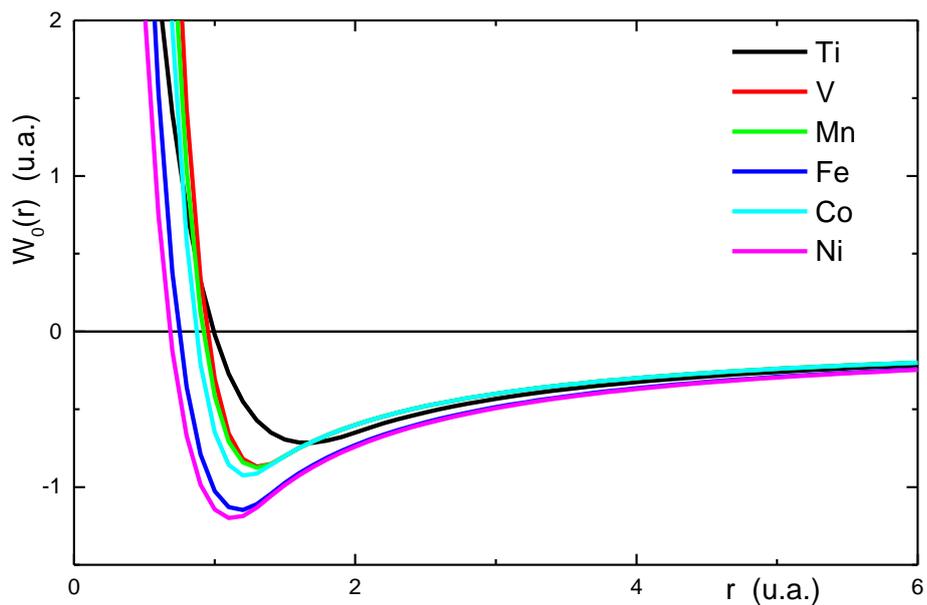
**Tableau II-2 :** données relatives aux calculs des potentiels effectifs de paire pour les métaux de transitions étudiés.  $Z_{eff}$  est maintenant la valence effective,  $T$  est la température de travail,  $R_c$  et  $a$  sont les paramètres du modèle de pseudo-potential BBS (1992).  $\Omega_0$ ,  $k_F$  et  $r_s$  désignent respectivement le volume moyen par atome, le vecteur d'onde de Fermi et le paramètre de densité électronique.

| Métaux                               | $Z_{eff}$ | $T$ (°C) | $R_c$ (u. a) | $A$ (u. a) | $\Omega_0$ (u. a) | $k_F$ (u. a) | $r_s$ (u. a) |
|--------------------------------------|-----------|----------|--------------|------------|-------------------|--------------|--------------|
| Ti                                   | 1.3       | 1700     | 2.010        | 0.4771     | 129.7581          | 0.6669       | 2.8776       |
| V                                    | 1.2       | 1902     | 1.452        | 0.267      | 106.5140          | 0.6935       | 2.7672       |
| Mn                                   | 1.2       | 1244     | 1.449        | 0.2760     | 106.9269          | 0.6926       | 2.7708       |
| Fe                                   | 1.46      | 1560     | 1.386        | 0.310      | 89.2816           | 0.7852       | 2.4440       |
| Co                                   | 1.2       | 1550     | 1.367        | 0.260      | 85.9232           | 0.7450       | 2.5760       |
| Ni                                   | 1.48      | 1500     | 1.361        | 0.320      | 83.8678           | 0.8062       | 2.3806       |
| Fe <sub>85</sub><br>Ni <sub>15</sub> | ---       | 1550     | ---          | ---        | 88.456            | 0.7883       | 2.4345       |

### Modèles de pseudo-potentiels BBS calculés pour les métaux de transitions



**Fig. II.1a:** Modèles de pseudo-potentiels BBS dans l'espace réel des métaux de Transition : Ti, Mn, V, Fe, Co et Ni.



**Fig. II.1b:** Modèles de pseudo-potentiels BBS dans l'espace réel des métaux transition : Ti, Mn, V, Fe, Co et Ni. (à une autre échelle Potentiels effectifs inter-ioniques calculés avec le modèle BBS.

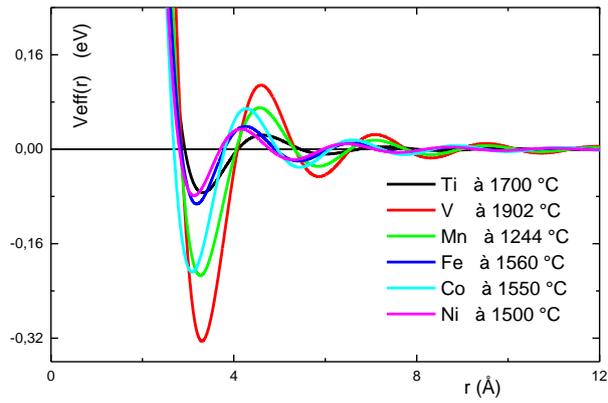


Fig. II.2: Potentiels de paires respectivement des métaux de transitions :  
 Ti à 1700 °C, Mn à 1244 °C, V à 1902 °C, Fe à 1560 °C, Co à 1550 °C et Ni à 1500 °C.

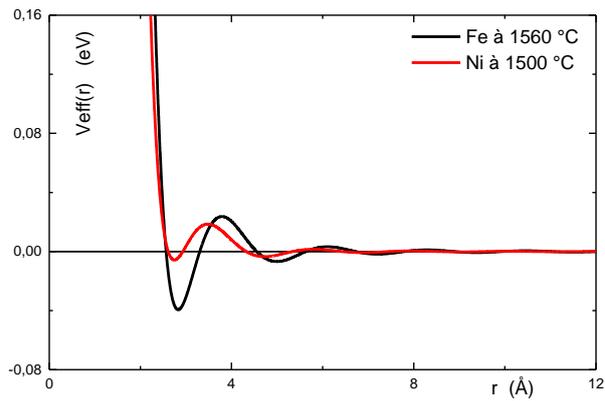


Fig. II.3: Potentiels de paires respectivement des métaux de transitions :  
 Fe à 1560 °C et Ni à 1500 °C.

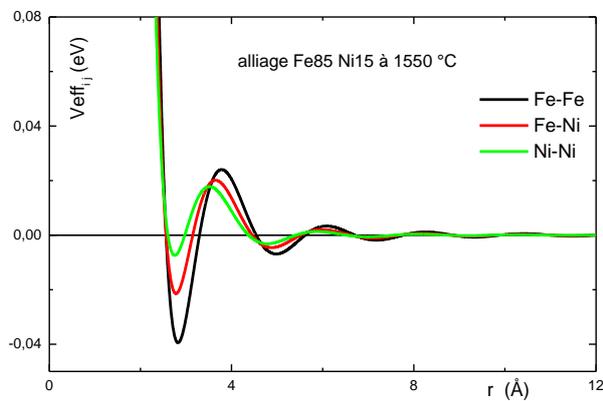


Fig. II.4: Potentiels partiels de paires de l'alliage : Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> à 1550 °C.

## Chapitre III : Du potentiel effectif à la structure ionique des métaux liquides

### III.1 Introduction

La structure ionique de la matière dense désordonnée, c'est-à-dire la configuration moyenne des atomes dans l'espace, est caractérisée par un ordre à courte distance. Une description quantitative de la structure ionique est donnée par les fonctions de distributions en configurations [Bretonnet, 1982]. Leurs connaissances sont indispensables pour les calculs des propriétés physiques. Dans le cas des liquides simples tels que les métaux [Hansen and MacDonald; 1986], la fonction de corrélation radiale  $g(r)$  suffit ; celle-ci joue un rôle extrêmement important. Le facteur de structure  $S(q)$ , sa contrepartie dans l'espace réciproque, est une grandeur tout aussi importante. Pouvant être mesuré par des techniques de diffractions de rayons X ou de neutrons [Waseda; 1980], le facteur de structure est également accessible par le calcul. Le lien entre la structure ionique et le potentiel d'interaction inter-ionique est bien établi [Hansen and MacDonald; 1986]. On comprend alors qu'une étude comparative du facteur de structure calculé et du facteur de structure expérimentale peut conduire à une bonne compréhension des interactions à l'échelle microscopique. Dans de nombreux travaux théoriques, ces interactions sont représentées par des potentiels phénoménologiques tels que ceux de type sphères dures (Fig.III.1a, Fig.III.1b, Fig.III.1c) ou le potentiel de Lennard-Jones (Fig.III.1d). Le potentiel de sphères dures (Fig.III.1a) en tant que modèle pour décrire les propriétés d'un fluide joue un rôle fondamental dans la physique de la matière dense désordonnée. Un tel fluide de sphères dures, pour lequel Wertheim et Thièle [1963] ont donné une solution analytique approchée de la fonction de corrélation directe  $c(r)$  (annexe (C) et voir plus loin la définition), constitue un système de référence dans les théories statistiques basées sur l'emploi des méthodes de perturbations thermodynamiques. D'un autre côté, le potentiel de Lennard-Jones décrit très précisément les gaz rares à l'état liquide. Qui plus est, il a été souvent employé dans les calculs pionniers de simulation numériques. Dans le cas des métaux et pour une description des interactions mieux fondée d'un point de vue théorique, le potentiel inter-ionique peut être obtenu à partir d'un traitement quantique de la liaison métallique (voir chapitres précédents).

Ce chapitre est consacré essentiellement à une brève revue des méthodes statistiques les plus en vue dans l'étude de la structure ionique. Nous accordons une plus grande importance à la méthode de simulation numérique par la dynamique moléculaire avec une application aux métaux de transitions.

## III.2 Définitions des grandeurs structurales : point de vue statistique

### III.2.1 Quelques aspects généraux sur les fonctions de distributions

On considère l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , d'un système constitué de  $N$  particules identiques dans une enceinte de volume  $\Omega$ . L'Hamiltonien classique de ce système est :

$$H_{cl} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2m} + V_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.2.1)$$

Dans l'ensemble canonique, la fonction de distribution en configuration est donnée par :

$$P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Z_N} \exp[-\beta V_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] \quad (3.2.2)$$

Où  $Z_N$  est un facteur de normalisation appelé intégrale de configuration :

$$Z_N = \int \exp[-\beta V_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \quad (3.2.3)$$

La fonction de distribution dans un sous-espace de dimension  $n$  de l'espace de configuration est définie ainsi [Bretonnet, 1982] :

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N \downarrow}{(N-n) \downarrow} \frac{1}{Z_N} \int P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3\vec{r}_{n+1} d^3\vec{r}_{n+2} \dots d^3\vec{r}_N \quad (3.2.4)$$

La normalisation de cette fonction implique :

$$\int \rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_n = \frac{N \downarrow}{(N-n) \downarrow} \quad (3.2.5)$$

En particulier si  $n=1$ , la fonction de distribution  $\rho_N^{(1)}(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$  est la densité (particulaire) locale. Elle vérifie la relation :

$$\frac{1}{\Omega} \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{N \downarrow}{\Omega(N-1) \downarrow} = \frac{N}{\Omega} \equiv \rho \quad (3.2.6)$$

Où est  $\rho$  la densité (particulaire) moyenne. Partant de là, on définit la fonction de corrélation à  $n$ -corps  $g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  par la relation :

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) \rho_N^{(1)}(\vec{r}_2) \dots \rho_N^{(1)}(\vec{r}_n) \quad (3.2.7)$$

Cette fonction de corrélation est une mesure du degré d'indépendance des particules les unes par rapport aux autres. Ainsi, si les positions des particules sont indépendantes, c'est le cas s'il n'y a pas d'interactions entre elles ( $V_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \equiv 0$ ), alors :

$$g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \equiv 1 \quad \text{Et} \quad \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n \quad (3.2.8)$$

### III.2.2 Fonction de corrélation de paire $g(r)$

Pour un fluide isotrope, la fonction de corrélation de paire ( $n = 2$ ), encore appelée fonction de distribution radiale, est d'une grande importance car elle est susceptible d'une mesure expérimentale. On la note :

$$g(\mathbf{r}) \equiv g_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Avec :  $r = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$  (3.2.9)

### III.2.3 Fonction de corrélation totale $h(r)$ et fonction de corrélation directe $c(r)$

La fonction de corrélation directe  $c(r)$  est liée à la fonction de corrélation totale :

$$h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1 \quad (3.2.10)$$

Par un produit de convolution :  $c(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r}) \otimes h(\mathbf{r})$  (3.2.11)

Plus explicitement, elles le sont par la relation [Ornstein and Zernike, 1914] :

$$c(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - \rho \int c(\vec{r} - \vec{r}') h(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \quad (3.2.12)$$

### III.2.4 Facteur de structure statique $S(q)$

Dans l'espace réciproque, la contrepartie de la fonction de corrélation de paire est le facteur de structure statique  $S(q)$ . Cette grandeur est d'une grande importance car elle est directement accessible par des expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons [Waseda; 1980]. Elle est définie par :

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad \text{c'est-à-dire : } S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty [g(r) - 1] r dr \quad (3.2.13)$$

Dans l'espace réciproque, la relation d'Ornstein et Zernike (OZ) se simplifie en utilisant la transformation de Fourier :  $S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)}$  (3.2.14)

Cette équation signifie que la fonction de corrélation directe et la fonction de distribution de paire véhiculent la même information sur la structure dans l'espace réel.

### III.3 Définitions des grandeurs structurales : point de vue microscopique

Les fonctions de distributions telles qu'elles ont été définies ci-dessus, sont relatives à des systèmes en équilibre thermodynamique. On peut envisager une autre possibilité pour définir plus généralement, ces mêmes fonctions de distributions de manière à étudier des systèmes hors équilibre. Au moyen de la fonction de distribution de Dirac  $\delta(\vec{r})$ , on considère dans l'espace à trois dimensions :

- La fonction densité à un corps : 
$$n^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (3.3.1)$$

- La fonction densité à un corps : 
$$n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\alpha=1, \alpha \neq \beta}^N \sum_{\beta=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_{\beta}) \quad (3.3.2)$$

On note leurs moyennes : 
$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \langle n^{(1)}(\vec{r}) \rangle \quad \text{et} \quad \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \rangle \quad (3.3.3)$$

La fonction de corrélation de paire s'écrit : 
$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^{(1)}(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}') g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3.3.4)$$

Pour un fluide homogène et isotope :  $\rho^{(1)}(\vec{r}) \equiv \rho$  avec la densité particulaire moyenne 
$$\rho = \frac{N}{\Omega}$$

$$g^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}' + \vec{r}) \equiv g(r) \quad (3.3.5)$$

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, il existe une distance  $r_c$  telle que :  $g(r) = 0$  pour  $r \leq r_c$ . Pour des distances intermédiaires, la fonction de corrélation de paire présente des oscillations amorties qui indiquent l'existence d'un ordre à courte distance dans un fluide qui n'en est pas moins homogène isotrope.

Ce second formalisme se prête aisément à une généralisation au cas de la structure dynamique. Le facteur de structure statique est alors simplement la valeur limite en  $t=0$  de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(q, t)$  [Hansen and MacDonald; 1986] :

$$F(q, t = 0) \equiv S(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^N \exp \{ i\vec{q} \cdot [\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}] \} \quad (3.3.6)$$

### III.4 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. Dans le cas où l'énergie potentielle totale est donnée en termes d'un potentiel de paire noté plus généralement  $V(r)$ , où bien comme on convient de le faire ici  $V_{\text{eff}}(r)$  s'il est obtenu dans le formalisme des pseudo-potentiels, alors la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  seule, suffit à déterminer les grandeurs thermodynamiques.

Ecrivons :

$$V_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N V(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta) \quad (3.4.1)$$

On peut ainsi aisément montrer les expressions de:

- **Energie interne :** 
$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T + 2\pi \rho \int_0^\infty V(r) g(r) r^2 dr \quad (3.4.2)$$

- **Equation de pression :** 
$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{dV(r)}{dr} dr \quad (3.4.3)$$

Cette expression, est obtenue à partir du théorème du viriel [Allen et Tildesley, 1990] :

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \omega(r_{ij}) \right\rangle \quad (3.4.4)$$

Où  $\omega(r) = r \frac{dV(r)}{dr}$  est la fonction dite du « viriel », et  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

- **Compressibilité isotherme :**  $\chi_T = -\frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_T$ , on obtient également l'importante relation :

$$S(0) = \chi_T / \chi_T^0 \quad (3.4.5)$$

On rappelle que la compressibilité d'un gaz idéal a pour expression :  $\chi_T^0 = \frac{1}{\rho k_B T}$ .

- **Coordinance :** Pour comprendre la distribution atomique dans un liquide, il est également utile de considérer la fonction de distribution radiale (RDF) : 
$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (3.4.7)$$

Celle-ci permet le calcul du nombre  $N_c$  d'atomes proches voisins d'un autre atome pris comme référence, c'est à dire sa coordinence. Ce nombre est donné par l'intégrale [Waseda Y; 1980].

$$N_c = \int_{R_1}^{R_2} 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (3.4.8)$$

$R_1$  et  $R_2$  Sont deux rayons qui précisent et délimitent le premier pic de la fonction de corrélation de paire dont la surface est alors donnée par (3.2.6).

### III.5 Définitions des grandeurs structurales pour un alliage

Les fonctions de corrélation de paire partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  pour des systèmes multi-composants, peuvent être aisément obtenues à partir d'une extension des expressions de définitions données auparavant pour les cas purs. Quoi qu'il en soit, plusieurs définitions existent concernant les facteurs de structures partiels [Waseda, 1980] :

- Dans la représentation d'Ashcroft-Langreth [1967], les facteurs de structure partiels sont calculés à partir de  $g_{\alpha\beta}(r)$  comme suit :

$$S_{\alpha\beta}^{AL}(q) = \delta_{\alpha\beta} + (c_\alpha c_\beta)^{1/2} \rho \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.5.1)$$

Le facteur de structure total, seule grandeur accessible par l'expérience, s'obtient par la formule :

$$S_{total}(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_\alpha c_\beta)^{1/2} \frac{f_\alpha f_\beta}{\langle f^2 \rangle} S_{\alpha\beta}^{AL}(q) \quad (3.5.2)$$

Les constantes  $f_\alpha$  sont les facteurs de diffusion atomiques qui sont mesurés et tabulés dans la littérature ; tandis que  $c_\alpha = N_\alpha/N$  sont les concentrations molaires. Dans l'expression (3.5.2), on a posé :  $\langle f^2 \rangle = \sum_{\alpha} c_\alpha f_\alpha^2$  (3.5.3)

- Dans le formalisme de Faber-Ziman [1972], on utilise une expression pour les facteurs de structures partiels, légèrement différente de celle d'Ashcroft-Langreth:

$$S_{\alpha\beta}^{FZ}(q) = 1 + \rho \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.5.4)$$

Les facteurs de structure de Faber-Ziman, n'apportent aucune information supplémentaire par rapport à ceux introduits par Ashcroft-Langreth ; c'est pourquoi nous ne les avons pas déterminés.

- Batia et Thornton [1970] ont introduit un autre formalisme des facteurs de structure partiels (notés  $S_{nn}(q)$ ,  $S_{cc}(q)$  et  $S_{nc}(q)$ ) qui facilite l'étude des alliages. Ces trois fonctions traduisent respectivement les corrélations entre les fluctuations de densité (ordre topologique), les corrélations entre les fluctuations de concentration (ordre chimique) et les

corrélations entre les fluctuations de densité et de concentration (effet de taille). Leurs expressions respectives sont les suivantes :

$$S_{nn}(q) = c_1 S_{11}(q) + c_2 S_{22}(q) + 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(q) \quad (3.5.5a)$$

$$S_{cc}(q) = c_1 c_2 [c_2 S_{11}(q) + c_1 S_{22}(q) - 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(q)] \quad (3.5.5b)$$

$$S_{cc}(q) = c_1 c_2 [S_{11}(q) - S_{22}(q) + (c_2 - c_1) S_{12}(q) / (c_1 c_2)^{1/2}] \quad (3.5.5c)$$

### III.6 Déterminations des grandeurs structurales : méthodes théoriques

La détermination de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  ou la fonction de corrélation directe  $c(r)$  par voie théorique [Andersen *et al.*, 1971; *ibid.* 1972; Barker and Henderson, 1967 *ibid.* 1971; *ibid.* 1976; Weeks *et al.*, 1971; Jacobs and Andersen, 1975; Hansen and Mac Donald, 1986], emprunte les principaux résultats de la physique statistique telle que formulée par Gibbs. Il existe trois approches que nous nous contentons juste de rappeler :

- Celles basées sur la résolution numérique d'équations intégral-différentielles dérivées, moyennant certaines approximations, de l'équation de Liouville [Hansen and Mac Donald, 1986].
- Celles basées sur l'équation d'Ornstein-Zernike [Hansen and Mac Donald, 1986] ; c'est à dire l'équation intégrale (3.2.12). D'un point de vue théorique, cette dernière équation bien qu'étant strictement exacte, ne se suffit pas pour déterminer les grandeurs structurales ; elle doit être couplée à une autre relation dite de « fermeture ». Sous certaines hypothèses plus ou moins valides, plusieurs formes de cette relation de « fermeture » sont proposées dans la littérature. L'une des mieux adaptée aux densités des métaux liquides est celle de Percus-Yevick [Percus and Yevick, 1958; Percus, 1962]:

$$c^{PY}(r) = g(r) [1 - \exp\{\beta V(r)\}] \quad (3.6.1)$$

- Celles basées sur des méthodes en perturbation dite thermodynamique [Regnaut, 1982 ; Hansen and Mac Donald, 1986]. Comme en mécanique quantique, elle consiste en la décomposition le potentiel effectif de paire  $V(r)$  en une partie fortement répulsif  $V_0(r)$  et une partie attractive  $\Delta V(r)$  laquelle est la perturbation :

$$V(r) = V_0(r) + \Delta V(r) \quad (3.6.2)$$

Les grandeurs structurales du fluide réel décrit par le potentiel de paire  $V(r)$  peuvent être alors calculées connaissant les mêmes grandeurs relatives au système de référence décrit par le potentiel de paire  $V_0(r)$ . On peut ainsi écrire :

$$g(r) = g_0(r) + \Delta g(r) \quad c(r) = c_0(r) + \Delta c(r) \quad (3.6.3)$$

D'un point de vue historique, un grand pas dans la théorie des fluides denses a été entrepris lorsque Wertheim [1963] et Thièle [1963] ont proposé, indépendamment, une solution analytique exacte de l'équation intégrale Percus-Yevick pour un fluide de référence décrit par un potentiel de sphères dures (annexe C).

### III.7 Déterminations des grandeurs structurales : simulations numériques

#### III.7.1 Fondement des méthodes de simulations numériques

Avec les progrès constants de l'informatique, les méthodes de simulations numériques [Allen and Tildesley, 1990] sont devenues un outil indispensable dans la recherche scientifique. Ainsi, en physique de la matière dense désordonnée, elles pallient aux insuffisances des méthodes théoriques dont le fondement repose le plus souvent sur des hypothèses simplificatrices. L'autre attrait des méthodes de simulations numériques réside dans le fait qu'elles se substituent aux mesures expérimentales qui pour de multiples raisons ne peuvent être réalisées.

La simulation numérique décrit un système macroscopique à l'échelle microscopique en étudiant l'évolution d'un échantillon restreint de particules (modèle) auxquelles on leur attribue des positions initiales. Deux méthodes sont fondées sur ce principe mais sont fondamentalement différentes selon que l'évolution du système suit les lois d'un processus stochastique (méthode Monte Carlo) ou bien les équations déterministes de la mécanique classique (dynamique moléculaire). La méthode Monte Carlo fondée a été développée vers le milieu du XX<sup>e</sup> siècle par Von Neumann et Ulam [1945] ainsi que par Metropolis et Ulam [1949]. L'algorithme de la méthode fut mis au point par Metropolis, Rosenbluth et Teller [1953]. La méthode de simulation par dynamique moléculaire que nous avons employée dans nos calculs des propriétés métalliques, a été inventée par Alder et Wainwright [1959] puis généralisée par Rahman [1964] et par Verlet [1967].

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 (équations de Newton). Les interactions entre particules sont décrites par un potentiel effectif de paire  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  construit dans le formalisme du pseudo-potential (Chapitres I, II). Ce potentiel dépend uniquement des distances mutuelles des particules de sorte que la force qui agit sur la particule  $\alpha$  de la part de son homologue  $\beta$  s'écrit :

$$\vec{F}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{r_{\alpha\beta}} \frac{dV_{\text{eff}}(r_{\alpha\beta})}{dr_{\alpha\beta}} \vec{r}_{\alpha\beta} \quad \text{Avec } \vec{r}_{\alpha\beta} = \vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta} \quad (3.7.1)$$

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

$$\vec{F}_{\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha}^N \vec{F}_{\alpha\beta} \quad (3.7.2)$$

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

$$\vec{V}_\alpha(t) = \frac{d\vec{r}_\alpha(t)}{dt} \quad (3.7.3)$$

L'accélération de la particule  $\alpha$  est quant à elle, évaluée de deux manières différentes. D'une part, elle peut être obtenue par différentiation de la vitesse instantanée :

$$\vec{\gamma}_\alpha(t) = \frac{d\vec{V}_\alpha(t)}{dt} \quad (3.7.4)$$

Et d'autre part, à partir force agissant sur la particule  $\alpha$  (la loi de Newton) :

$$\vec{\gamma}_\alpha(t) = \frac{\vec{F}_\alpha(t)}{m} \quad (3.7.5)$$

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

### III.7.2 Dynamique moléculaire : algorithme de Verlet

Les méthodes d'intégration numérique des équations du mouvement (3.7.1) à (3.7.5) sont toutes basées sur l'emploi des schémas discrets dont le principe est le suivant. Le domaine de variation continue de l'argument (ici le temps) de toute fonction scalaire ou vectorielle, est remplacé par un ensemble (discret) fini de points. Au lieu des fonctions à argument continu, on étudie des fonctions à argument discret. Les dérivées figurant dans les équations sont remplacées (approchées) par des formules discrètes, i.e. 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) :  $\Delta t = \frac{\tau}{N_D}$ . 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  $DM \tau$ , le pas de temps  $\Delta t$  qui caractérise la finesse du réseau, ainsi que le schéma aux différences choisi sont des éléments déterminants dans la précision des calculs. Prenons comme exemple, la dérivée première ; on peut lui substituer l'une ou l'autre des formules discrètes suivantes :

- Différences régressives :  $\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_i) - f(t_{i-1})}{\Delta t} \quad (3.7.6a)$

- Différences progressives :  $\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_i)}{\Delta t} \quad (3.7.6b)$

- Différences centrales :  $\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_{i-1}))}{2\Delta t} \quad (3.7.6c)$

Etant donné qu'il existe plusieurs formules discrètes pour approcher les dérivées premières ou secondes d'une fonction, on comprend alors la diversité des schémas de discrétisation trouvées 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 plus élaborée [Swope *et al.*, 1982] de ce dernier conduit au schéma suivant:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \vec{\gamma}(t)\Delta t^2/2 \quad (3.7.7a)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + [\vec{\gamma}(t) + \vec{\gamma}(t + \Delta t)]\Delta t/2 \quad (3.7.7b)$$

Concrètement, si l'on connaît les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'étape  $n$ , les mêmes quantités peuvent être calculées à l'étape suivante  $n + 1$ , en usant des équations (3.7.7a) et de l'équation de Newton (3.7.7b). A chaque étape de calcul, la température de simulation est évaluée à partir de la loi d'équipartition :

$$T_s = \frac{1}{3(N-1)k_B} \sum_{\alpha=1}^N m v_{\alpha}^2 \quad (3.7.8)$$

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  $T$  du système. Dans la pratique, toutes les vitesses calculées à intervalles réguliers, sont re-normalisées par le facteur  $T_s/T$ .

### III.7.3 Calcul de la structure ionique

Dans un programme de dynamique moléculaire, la fonction de corrélation de paire est obtenue comme une double moyenne selon l'expression suivante :

$$g(r) = \frac{\Omega}{NN_{\Gamma}} \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \sum_{\Gamma} \sum_i N_i(r, \Delta r, \Gamma) \quad (3.7.9)$$

Où  $N_i(r, \Delta r, \Gamma)$  est, pour une configuration  $\Gamma$  parmi les  $N_{\Gamma}$  configurations retenues pour réaliser les moyennes statistiques, le nombre d'atomes dont la distance par rapport à un atome  $i$  quelconque, est compris entre  $r$  et  $r + \Delta r$ . Ceci est à l'origine des fluctuations statistiques que présente la courbe de  $g(r)$ . Ces fluctuations peuvent être diminuées en augmentant le nombre de particules  $N$  ou bien le nombre de configurations retenues intervenant dans la moyenne statistique. Le temps d'exécution du programme est d'autant plus important, mais il doit néanmoins rester dans la limite du raisonnable. Une seconde remarque concerne le domaine de définition de la fonction de corrélation de paire qui est limité par la taille  $L$  de la boîte de simulation. Pour être consistant avec la convention du minimum image [Allen et Tildesley, 1990],  $g(r)$  est seulement défini pour  $r \leq L/2$ .

## III.8 Applications de la dynamique moléculaire

### III.8.1 Mise en œuvre de la dynamique moléculaire

Nous avons utilisé un code standard de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique NVT. Pour tous les systèmes étudiés, on a considéré un échantillon de 4000 particules enfermées dans une boîte de simulation de côté  $L$ . La valeur de  $L$  est déterminée à partir de la densité expérimentale mesurée à la température  $T$  [Crawley, 1974]. 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 III-1. Le potentiel inter-ionique est tronqué dans le domaine des oscillations de Friedel à des distances correspondant à environ un tiers du côté de la boîte de simulation. Une mise en œuvre de la dynamique moléculaire est réalisée une première fois à une température beaucoup plus grande que la température d'étude  $T$ . Les positions initiales des atomes sont alors les sites d'un réseau cubique à faces centrées (Fig.III. 2 a). D'autres mises en œuvre sont faites tout en abaissant progressivement la température ont pour effet la relaxation du système. La dernière mise en œuvre, à la température d'étude  $T$  conduit à la configuration finale d'équilibre montrée par Fig.III. 2c. Dans le cas de l'alliage, Fig.III. 3 a et Fig.III. 3 c montrent les configurations respectivement initiales et finales.

### III.8.2 Structure ionique calculée des métaux de transitions : Fe, Ni

Avec la méthode de simulation numérique par la dynamique moléculaire classique (DM), pour un échantillon de 4000 atomes, nous avons étudié la structure des métaux de transitions : Ti, V, Mn, Fe, Co, et Ni. Nos calculs préliminaires par dynamique moléculaire indiquent que de manière générale, les potentiels effectifs issus du modèle de pseudo-potentiel BBS (chapitre II) ne décrivent pas correctement la structure ionique des métaux de transition. Ceci est d'autant plus intrigant que, hormis les cas de Ti et de V, les auteurs à l'origine du modèle de pseudo-potentiel ont trouvé pour les autres cas (Mn, Fe, Co, et Ni) une structure théorique calculée raisonnablement en conformité avec les données expérimentales. Nous éludons cette énigme de la manière suivante. Les outils de calculs qu'utilisent ces auteurs, tant pour ajuster les paramètres de leur modèle de pseudo-potentiel (BBS) que pour déterminer la structure ionique, sont basés sur des théories statistiques. Ces dernières sont fondées sur des hypothèses et des approximations plus ou moins justifiées. La qualité de leurs résultats résulte seulement d'une cohérence interne à leurs calculs. En reprenant, leur modèle de pseudo-potentiel avec les mêmes paramètres qu'ils ont trouvé, il n'est pas surprenant que la structure calculée par dynamique moléculaire soit moins conforme à la réalité. La dynamique moléculaire est comme nous l'avons déjà indiqué une méthode de calculs exacte pour peu que les interactions soient correctement décrites. En d'autres termes, il est possible que la forme du modèle de pseudo-potentiel BBS soit acceptable, mais les paramètres donnés par les auteurs ne sont pas assez précis. Dans notre travail, nous avons repris ces mêmes paramètres car il est difficile d'obtenir un ajustement de deux paramètres dans des expériences de simulations numériques compte tenu des temps de calculs relativement exorbitants. Dans ce chapitre et le suivant, nous reportons les résultats de calculs pour les éléments pour lesquels l'agrément quantitatif avec l'expérience est significatif ; c'est à dire pour Fe à 1560 °C et Ni à 1500 °C, ainsi que pour l'alliage Fe<sub>85</sub> Ni<sub>15</sub> à 1550 °C. Ces résultats sont montrés sur la Fig.III.4 pour Fe et sur Fig.III.5

pour Ni.. On notera qu'en ce qui concerne (a) la fonction de corrélation de paire, hormis le déphasage des oscillations par rapport à la courbe expérimentale, la position et la hauteur du premier pic sont en bon agrément avec l'expérience. Relativement au facteur de structure (b), la phase et l'amplitude des oscillations sont étonnement en concordance avec les données expérimentales. Cependant la hauteur du premier pic est beaucoup plus grande. La Fig.III. 6 compare le facteur de structure calculé à partir de la fonction de corrélation de paire par transformation de Fourier (3.2.13) et le même facteur de structure obtenu à partir de la fonction de diffusion intermédiaire (3.3.6). On peut observer que la deuxième méthode est plus appropriée pour déterminer la valeur limite  $S(0)$  car les oscillations parasites dues à une transformation de Fourier n'existent plus. Les valeurs de  $S(0)$  reportées dans le Tableau III-2 sont utiles pour déterminer la compressibilité isotherme

(3. 4.5). Dans ce même tableau, on a reporté les valeurs calculées (3. 4.8) de la coordinence pour chacun des métaux. Les quelques différences avec les valeurs expérimentales montrent que les interactions issues du modèle de pseudo-potential BBS ne sont pas suffisamment précises.

### III.8.3 Structure ionique calculée de l'alliage $Fe_{0.85}Ni_{0.15}$

Les résultats de calcul par dynamique moléculaire de la structure ionique de cet alliage sont rassemblés sur Fig.III. 7 et Fig.III. 8. La figure qui est à mieux de montrer la qualité de nos résultats est celle relative au facteur de structure totale (Fig.III. 8b). Seul celui-ci est accessible par l'expérience. Les autres quantités (facteurs de structure partiels) ont également leur importance car ils permettent d'interpréter la structure ionique de l'alliage. Ainsi le facteur de structure  $S_{cc}(q)$  qui est pratiquement constant et vaut  $c(1-c)$  indique qu'il n'y a pas d'ordre chimique : c'est un alliage idéal.

## III.9 Conclusion du chapitre III

Nous avons calculé avec la dynamique moléculaire la structure ionique à l'état liquide des métaux de transitions de type « 3d ». Les forces d'interactions dérivent d'un potentiel effectif de paire construit dans le formalisme du pseudo-potential en utilisant le modèle BBS étudié au chapitre II. Nous avons expliqué pourquoi les résultats de calculs de la structure ionique sont parfois décevants. En effet, les paramètres originels du modèle BBS que nous n'avons pas pu modifier, sont ajustés de manière inappropriée par les auteurs. Par conséquent, ils ne sont pas tout à fait fiables. Nous avons estimé que seuls les résultats qui sont plus ou moins en bonne agrément avec l'expérience, ceux de Fe, Ni et l'alliage  $Fe_{0.85}Ni_{0.15}$ , méritent d'être reportés dans notre mémoire.

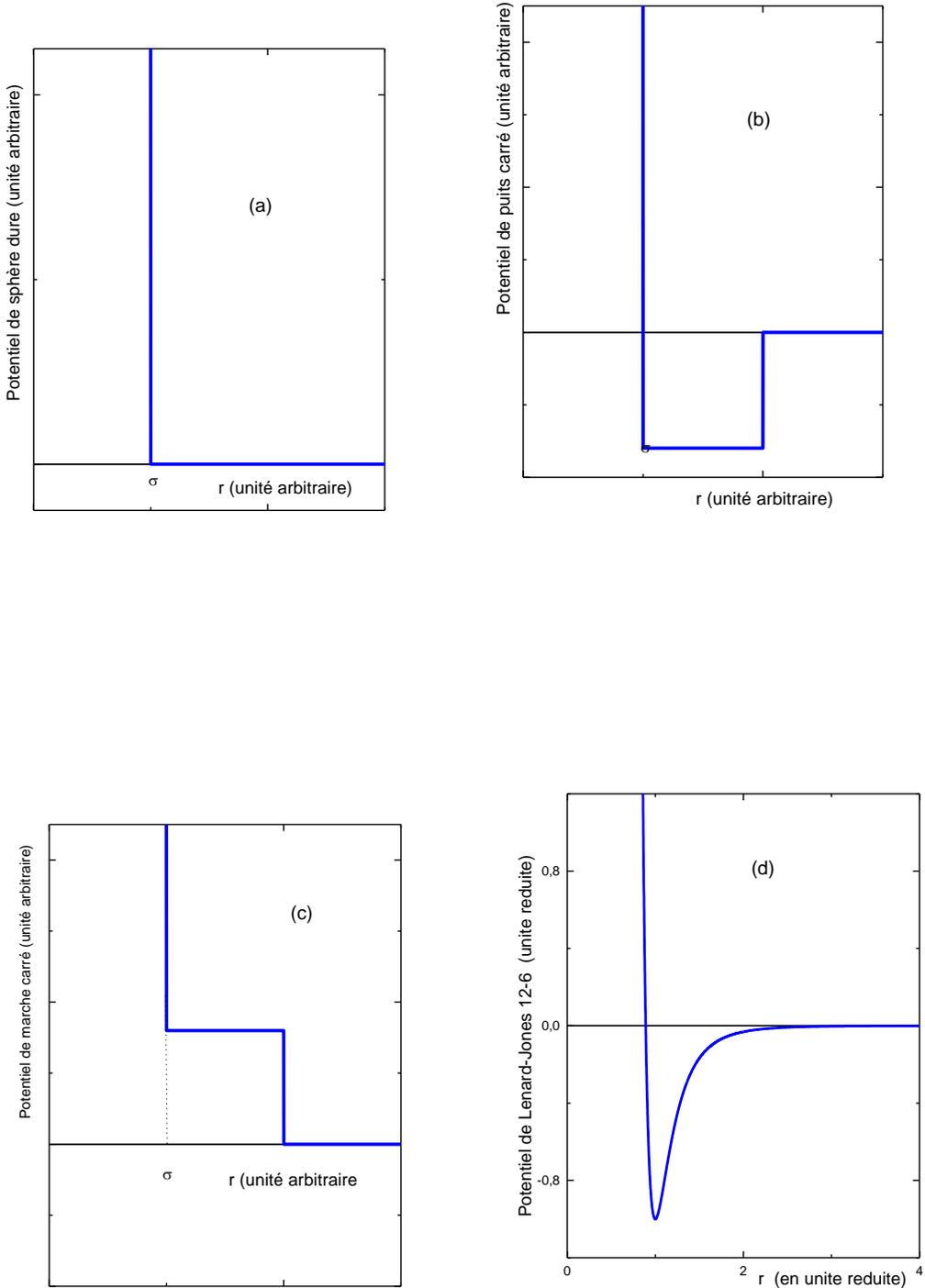
**Tableau III-1:** Paramètres de calculs par dynamique moléculaire (4000 atomes) : température T, côté de la boîte de simulation (cubique) L, temps de relaxation  $\tau_{\text{relax}}$ , rayon de coupure du potentiel Rcut, Incrémentation du temps  $\Delta t$ , nombre d'itérations pour les moyennes statistiques Nit.

|    | T (°C) | L (Å)  | $\tau_{\text{relax}}$ (s) | Rcut (Å) | $\Delta t$ (fs) | Nit  |
|----|--------|--------|---------------------------|----------|-----------------|------|
| Fe | 1560   | 37.544 | 0.002                     | 3.5088   | 01              | 6000 |
| Ni | 1500   | 37.544 | 0.005                     | 4.5681   | 01              | 5000 |

**Tableau III-2:** valeur en zéro du facteur de structure S(q) de Fe et Ni ainsi que leur coordinence Nc, calculés par DM en usant du modèle de pseudo-potentiel BBS.

| Métaux | T (°C) | S(0)    | Nc       | Nc (Expérience : Waseda) |
|--------|--------|---------|----------|--------------------------|
| Fe     | 1560   | 0.0279  | 13,54974 | 10,1668                  |
| Ni     | 1500   | 0.03262 | 13,14581 | 11,8198                  |

# Potentiels inter-ioniques pour les liquides simples de type phénoménologiques



**Fig. III.1:** Potentiels : de sphères dures (a), de « puits carré » (b), de « marche carré» (c), et de Lennard-Jones « 12- 6 » (d).

## Boîtes de simulations : métal pur

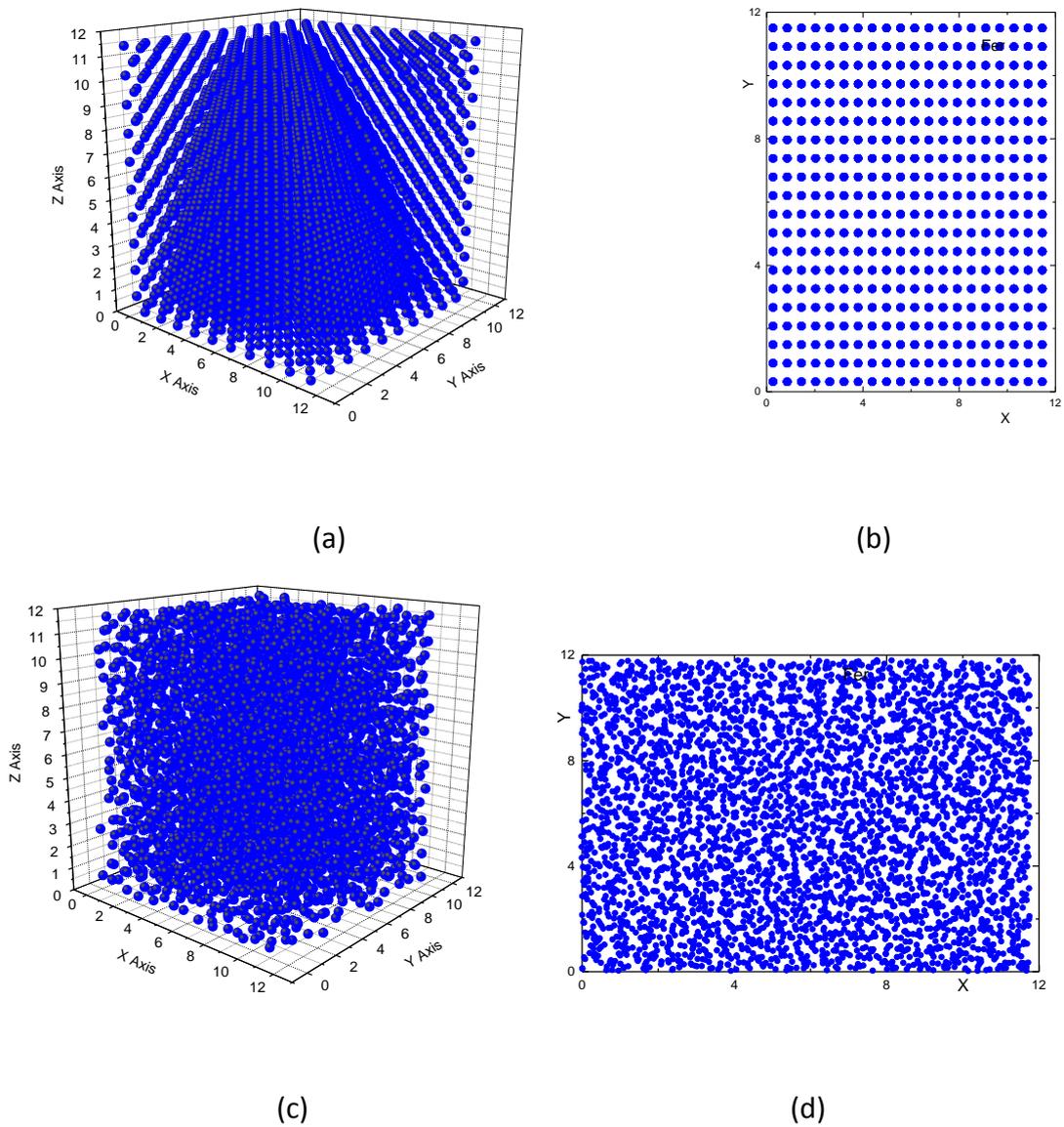


Fig.III. 2 : Boîtes de simulation DM cubiques, de tailles  $L= 37.544 \text{ \AA}$  contenant 4000 atomes du Fer à  $1560^\circ$  :

- (a) positions initiales (cubique faces centrées)
- (b) projections dans le plan X-Y des positions initiales
- (c) positions à l'équilibre
- (d) projection dans le plan X-Y des positions à l'équilibre thermodynamique

### Boîtes de simulation : alliage

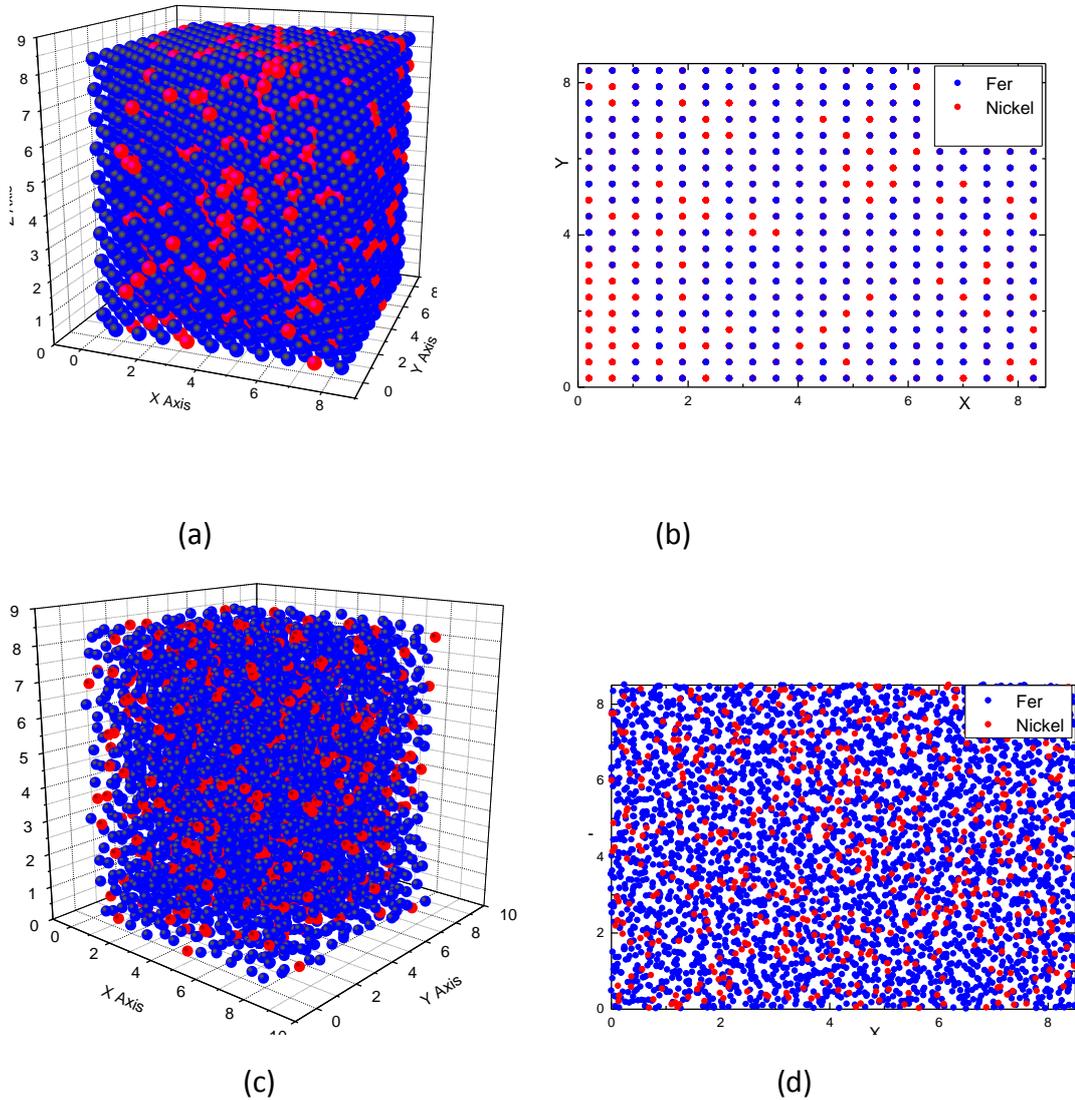


Fig.III. 3 : Boîtes de simulation DM cubiques, de tailles  $L= 37.428 \text{ \AA}$  contenant 4000 atomes de l'alliage  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$  à  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  :

- (a) positions initiales (cubique faces centrées)
- (b) projections dans le plan X-Y des positions initiales
- (c) positions à l'équilibre
- (d) projection dans le plan X-Y des positions à l'équilibre thermodynamique

### Structures ioniques calculées respectives des métaux liquides purs Fe et Ni

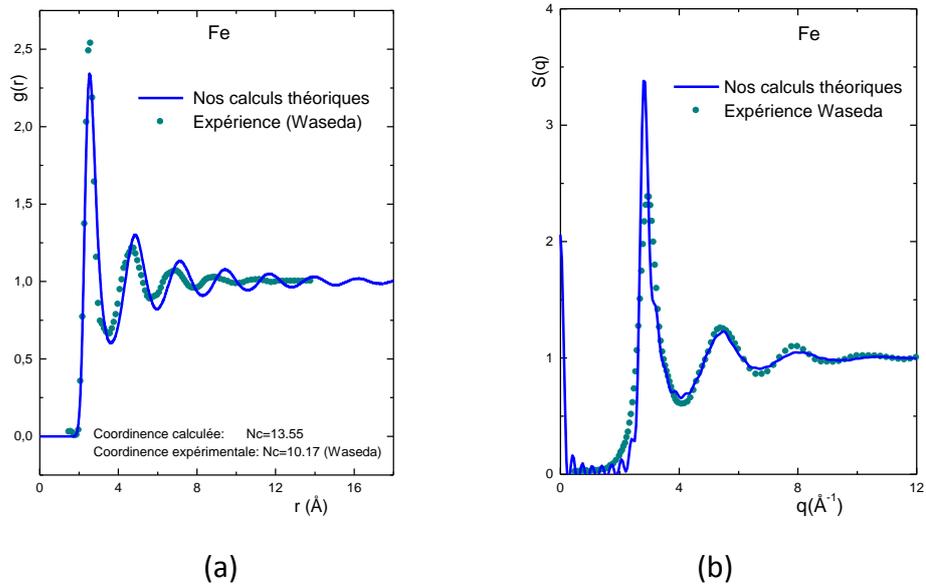


Fig.III. 4 : Fonction de corrélation de paire du Fer à 1560 °C (a) et facteur de structure correspondant (b), calculés par DM avec le potentiel de paire de Fig. II.3 (chapitre II).

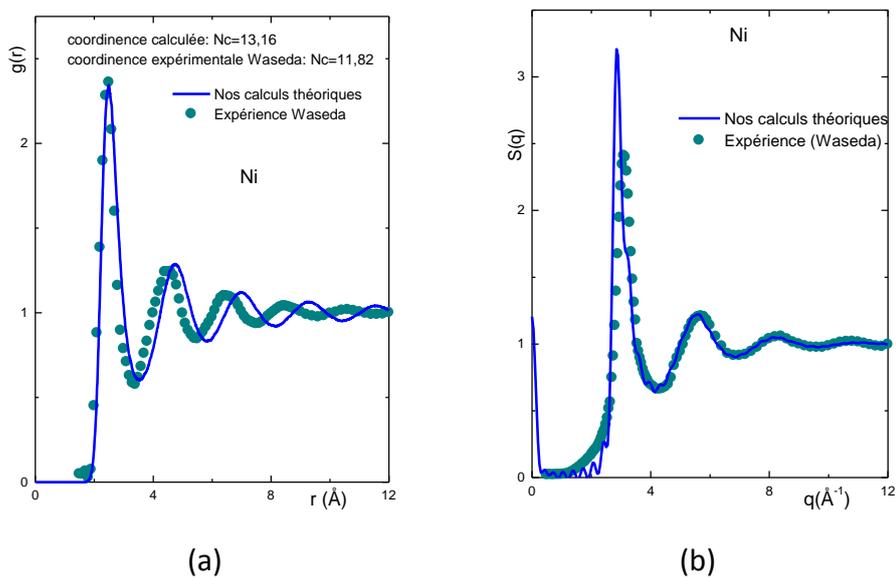
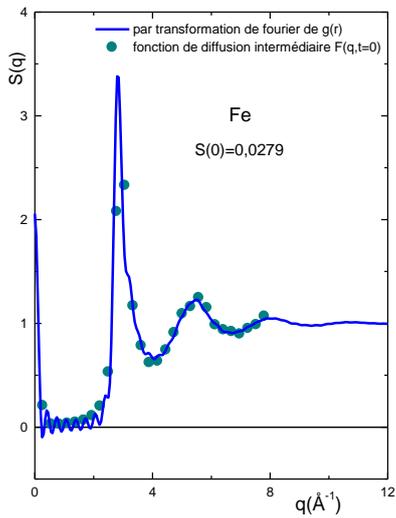
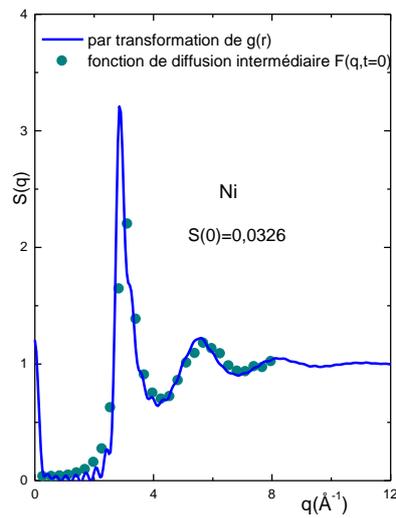


Fig.III. 5 : Fonction de corrélation de paire du Nickel à 1500 °C (a) et facteur de structure correspondant (b), calculés par DM avec le potentiel de paire de Fig. II.3 (chapitre II).



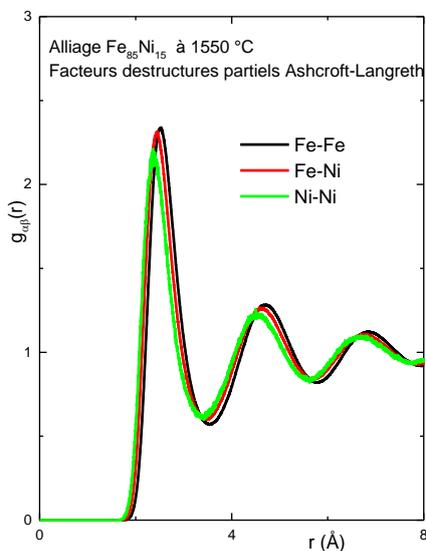
(a)



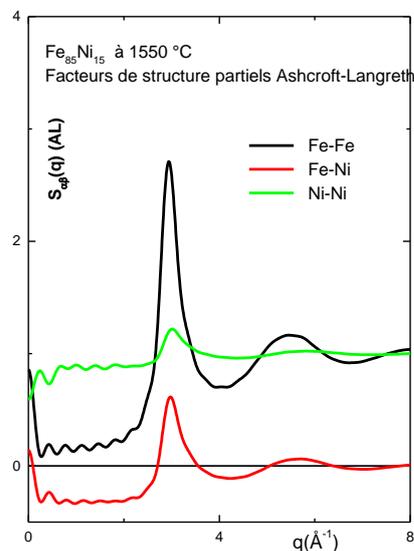
(b)

Fig.III. 6 : Comparaison entre le facteur de structure obtenu par transformation de Fourier de la fonction de corrélation de paire obtenu par DM et la fonction de diffusion intermédiaire  $F(q,t=0)$  également obtenu par DM: Fe (a) et Ni (b).

### Structure ionique calculée de l'alliage $Fe_{85}Ni_{15}$

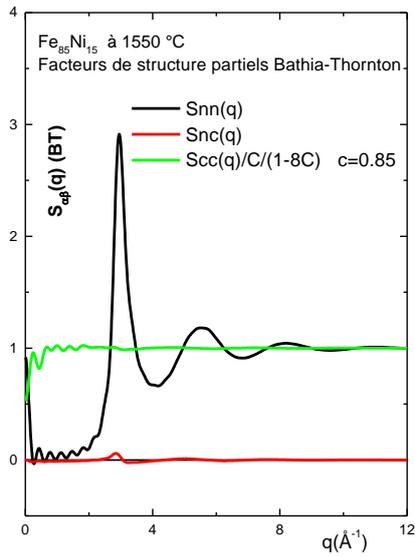


(a)

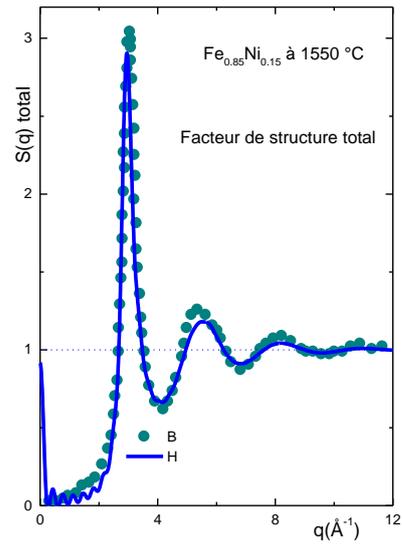


(b)

Fig.III. 7 : (a) Fonctions de corrélation de paires partielles de l'alliage  $Fe_{85}Ni_{15}$  à 1550 °C, calculées par DM avec les potentiels de paires de Fig. II.4 (chapitre II). (b) Facteurs de structures partiels correspondant dans le formalisme Ashcroft-Langreth (AL).



(a)



(b)

Fig.III. 8 : (a) Facteurs de structure partiels Bathia-Thornton (BT) de l'alliage Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> à 1550, calculées par DM avec les potentiels de paires de Fig. II.4 (chapitre II). (b) Facteur de structure total comparé avec celui obtenu expérimentalement.

## Chapitre IV : Etude des propriétés de transport atomique

### (Formalisme de Green-Kubo)

#### IV.1 Introduction

A l'échelle macroscopique, les propriétés de transport atomique dans un fluide sont caractérisées par quelques constantes seulement : ce sont les coefficients de transport : le coefficient de diffusion  $D$ , la viscosité  $\eta$  et la conductivité thermique  $\lambda_T$ . Ceux-ci peuvent être exprimés en termes d'intégrales temporelles de fonctions de corrélations dynamiques en accord avec la fameuse relation de Green-Kubo [1957, 1966]. Ces fonctions de corrélations peuvent être calculées par la méthode de dynamique moléculaire avec comme ingrédient le potentiel effectif inter-ionique obtenu dans le formalisme des pseudo-potentiels (chapitres I et II). Toutefois, dans nos applications aux métaux de transition seuls sont considérés les phénomènes de diffusion et la viscosité. En effet, il est bien connu que pour les métaux, la contribution électronique à la conductivité thermique est de loin plus importante que la contribution atomique (ceci est montré par la formule de Wiedmann-Frantz). Le calcul de la contribution atomique à la conductivité thermique, présente seulement un intérêt académique. Dans ce chapitre, nous nous limitons seulement à rappeler les expressions exactes qui nous ont permis de calculer par dynamique moléculaire le coefficient de diffusion et la viscosité. Ces expressions sont bien connues, sont démontrées ailleurs dans de nombreux ouvrages de références.

#### IV.2 Fonctions de corrélations dépendant du temps

Les corrélations entre deux différentes quantités  $A$  et  $B$  sont mesurées au sens statistique du terme par le coefficient de corrélation :

$$C_{AB} = \frac{\langle \delta A \delta B \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad (4.2.1)$$

où  $\langle \dots \rangle$  indique une moyenne statistique et  $\sigma(X)$  désigne de manière générale l'écart type de la variable aléatoire  $X$ . L'inégalité de Schwartz garantie que la valeur absolue du coefficient de corrélation se situe entre 0 et 1. Une valeur de ce coefficient qui serait proche de 1, indique un haut degré de corrélation entre les deux variables aléatoires  $A$  et  $B$ . Le concept de coefficient de corrélation, a une application pratique en physique et plus spécialement en physique des liquides, en considérant maintenant deux grandeurs  $A$  et  $B$  dont les valeurs respectives  $A$  et  $B$  sont évaluées à des instants différents. Pour un liquide à l'équilibre thermodynamique, le coefficient de corrélation relatif à ces deux grandeurs devient une fonction de l'intervalle de temps  $t$  qui sépare les deux instants. Cette fonction  $C_{AB}(t)$  est appelée fonction de corrélation temporelle relative aux deux grandeurs  $A$  et  $B$ . Pour une même grandeur évaluée à deux instants différents, on définit la fonction d'auto-corrélation  $C_A(t)$  (en posant  $\delta A = A - \langle A \rangle$ ) :

$$C_A = \langle \delta A(t) \delta A(0) \rangle \quad (4.2.2a)$$

On définit également la fonction d'auto-corrélation normalisée  $C_A^N(t)$  comme suit :

$$C_A^N = \frac{\langle \delta A(t) \delta A(0) \rangle}{\sigma(A) \sigma(A)} \quad (4.2.2b)$$

De sorte que :

$$C_A^N(0) = 1 \quad (4.2.2c)$$

### IV.3 Propriétés de transport atomique

Les coefficients de transports tels que le coefficient de diffusion  $D$ , le coefficient de viscosité  $\eta$  peuvent tous être exprimés comme des intégrales de fonctions de corrélations temporelles appropriées [Hansen and Mac Donald, 1986]. Cette formulation est connue dans la littérature sous la dénomination de formules de Green-Kubo [1957, 1966]. Elles sont le résultat de la théorie de la réponse linéaire en mécanique statistique. Pour illustrer les principaux aspects du formalisme de Green-Kubo, nous traitons plus explicitement le cas le plus direct, celui de la diffusion.

#### IV.3.1 La diffusion

A l'inverse des solides cristallins ou amorphes pour lesquels les atomes vibrent autour de positions d'équilibre, dans un fluide les atomes parcourent des distances suivant des trajectoires chaotiques d'autant plus grandes que le temps considéré est important. Ceci est montré par la relation d'Einstein que nous rappelons plus loin. Le point de départ est l'expression de la moyenne thermodynamique du carré du déplacement d'une particule (atome ou molécule) d'un fluide en équilibre :  $\langle \Delta^2 \mathbf{r}(t) \rangle \equiv \langle \|\bar{\mathbf{r}}(t) - \bar{\mathbf{r}}(0)\|^2 \rangle$ . Utilisant la relation

évidente :  $\bar{\mathbf{r}}(t) - \bar{\mathbf{r}}(0) = \int_0^t \bar{\mathbf{v}}(s) ds$ , on peut écrire la moyenne thermodynamique du carré du déplacement :

$$\langle \Delta^2 \mathbf{r}(t) \rangle \equiv \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \bar{\mathbf{v}}(t') \cdot \bar{\mathbf{v}}(t'') \rangle \quad (4.3.1)$$

Il apparaît dans l'intégrale de (4.3.1), la fonction d'auto-corrélation des vitesses (velocity auto correlation function ou VAF)  $\langle \bar{\mathbf{v}}(t') \cdot \bar{\mathbf{v}}(t'') \rangle$ . Cette fonction est une mesure de la corrélation des vitesses d'une même particule à des instants différents  $t'$  et  $t''$ .

Pour un fluide en équilibre, on peut tirer profit de l'invariance par translation dans le temps de la fonction VAF, pour écrire :

$$\langle \bar{\mathbf{v}}(t') \cdot \bar{\mathbf{v}}(t'') \rangle \equiv \langle \bar{\mathbf{v}}(t' - t'') \cdot \bar{\mathbf{v}}(0) \rangle \equiv \langle \bar{\mathbf{v}}(t) \cdot \bar{\mathbf{v}}(0) \rangle \quad (4.3.2)$$

En faisant de plus le changement de variable  $\tau = t' - t''$  dans l'intégrale de (4.3.1), celle-ci devient :

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \equiv \int_0^t dt' \int_{t'-\tau}^{t'} d\tau \langle \vec{v}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle \quad (4.3.3a)$$

Que l'on peut réécrire :

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \equiv \int_0^t d\tau \langle \vec{v}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle \int_0^t \mathfrak{S}(-t') \mathfrak{S}(t' - \tau) dt' \quad (4.3.3b)$$

Où  $\mathfrak{S}(t)$  étant ici la distribution de Heaviside. Par suite :

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \equiv 2 \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle \vec{v}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle \quad (4.3.3c)$$

Définissons plus exactement la fonction d'auto-corrélation des vitesses (VAF) comme suit :

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle \quad (4.3.4a)$$

Ainsi que la VAF normalisée correspondant :

$$Z_N(t) = \frac{Z(t)}{Z(0)} \quad (4.3.4b)$$

Il est évident que  $Z(0) = \frac{3k_B T}{m}$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $m$  est la masse de la particule et  $T$  la température. Il s'ensuit :

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \equiv 6t \int_0^t d\tau (1 - \tau/t) Z(\tau) \quad (4.3.5)$$

Nous savons que le coefficient de diffusion, plus exactement d'auto-diffusion, est relié à la moyenne thermodynamique du carré du déplacement d'une particule selon la relation d'Einstein :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \text{de} : \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle / 6t \quad (4.3.6)$$

Il vient alors :

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt \quad (4.3.7)$$

La fonction d'auto-corrélation des vitesses  $Z(t)$  donne une description appropriée du mouvement aléatoire d'une particule dans un liquide. Cette description est parfois mieux appréhendée par sa fonction spectrale définie  $\psi(\omega)$  par :

$$\psi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4.3.8a)$$

Il s'en suit :

$$\psi(0) = D/\pi \quad (4.3.8b)$$

Il est à noter que la fonction spectrale est l'analogie de la densité d'état des phonons dans l'espace des fréquences pour un liquide. Il a été montré dans le passé que pour des temps suffisamment longs, la fonction VAF exhibe le comportement limite  $\sim t^{-3/2}$ . Ceci implique le développement suivant de la fonction spectrale [March and Tosi, 2002]:

$$\psi(\omega) = \frac{D}{\pi} + a_1 \omega^{1/2} + a_2 \omega + a_3 \omega^{3/2} + \dots \quad (4.3.9a)$$

Avec :

$$a_1 = -\frac{\sqrt{2}}{12\pi^2} \frac{k_B T}{\rho m} \left[ D + \frac{\eta}{\rho m} \right]^{-3/2}$$

(4.3.9b)

Où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $\eta$  la viscosité. Dans un liquide, on s'attend à ce que le mouvement des particules soit à la fois diffusif et vibrationnel. Le caractère vibrationnel est une réminiscence de l'état solide. 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 :

- $0 \leq t \leq t_1 \Rightarrow \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{M} \cdot t^2 \quad (4.3.10a)$

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

- $t_1 \leq t \leq t_2 \Rightarrow \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx \text{constant} \quad (4.3.10b)$

- $t_2 \leq t \Rightarrow \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx 6D \cdot t \quad (4.3.10c)$

Cette dernière relation est en accord avec la relation d'Einstein (4.3.6).

### IV.3.2 La viscosité

En exploitant le formalisme de Green-Kubo pour lequel les coefficients de transport sont calculés à partir de fonctions de corrélations temporelles, la viscosité de cisaillement  $\eta$  d'un

fluide (en anglais "shear viscosity"), encore appelée viscosité dynamique ou plus simplement la viscosité, est donnée par la formule de Green-Kubo [Allen and Tildesley, 1990]:

$$\eta = \frac{\Omega}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \wp_{\alpha\beta}(t) \wp_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (4.3.11)$$

L'intégrant est ici la fonction d'auto-corrélation d'un élément non diagonal ( $\alpha \neq \beta$ ) du tenseur de pression (en anglais "pressure tensor") :

$$\wp_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left( \sum_i \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} f_{ij\beta} \right) \quad (4.3.12)$$

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  $\alpha$  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  $i$ . Pour un milieu homogène et isotrope tel qu'un fluide, il n'y a que cinq composantes indépendantes :  $\wp_{xy}, \wp_{yz}, \wp_{zx}, (\wp_{xx} - \wp_{yy})/2$  et  $(\wp_{yy} - \wp_{zz})/2$ . Il est à remarquer que l'opposé du tenseur de pression est souvent appelé le tenseur des contraintes. On peut noter également que l'analogue de la relation d'Einstein (4.3.6) pour la viscosité, est la suivante :

$$\eta = \frac{\Omega}{k_B T} \left[ \frac{\langle [\wp_{\alpha\beta}(t) - \wp_{\alpha\beta}(0)]^2 \rangle}{2t} \right]_{t \rightarrow \infty}, \text{ ou } \wp_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \sum_i r_{i\alpha} p_{i\beta} \quad (4.3.13)$$

On définit également la viscosité de volume (en anglais "bulk viscosity") comme suit :

$$\eta_V = \frac{\Omega}{9k_B T} \sum_{\alpha\beta} \int_0^{\infty} dt \langle \delta \wp_{\alpha\alpha}(t) \delta \wp_{\beta\beta}(0) \rangle \quad (4.3.14a)$$

où :

$$\delta \wp_{\alpha\alpha} = \wp_{\alpha\alpha} - \langle \wp_{\alpha\alpha} \rangle \quad (4.3.14b)$$

Compte tenu de ce que :

$$\wp = \frac{1}{3} \text{Tr}(\overline{\overline{\wp}}) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \wp_{\alpha\alpha} \quad (4.3.14c)$$

Et que la pression  $P$  est donnée par :

$$P = \langle \wp_{\alpha\alpha} \rangle \quad (4.3.14d)$$

En écrivant :

$$\delta \wp = \wp - P \quad (4.3.14e)$$

La relation (4.3.14a) peut également s'écrire :

$$\eta_v = \frac{\Omega}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \delta_{\rho}(t) \delta_{\rho}(0) \rangle \quad (4.3.14f)$$

On observera que la viscosité d'un liquide est intimement liée au coefficient de diffusion. Ceci est montré par l'équation d'Einstein-Smoluchowski (semi-empirique) :  $\eta D = C T$ , où  $C$  est un coefficient. La constante de diffusion  $D$  est une fonction croissante de la température.

Elle suit avec une bonne précision, la loi d'Arrhenius [Harchaoui, 2010]:  $D = D_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ .

De ce fait, la viscosité  $\eta$  a un comportement inverse.

### IV.3.3 Extension de la théorie à un alliage binaire

Concernant la viscosité, l'application des formules (4.3.11) et (4.3.12) est immédiate. Pour un métal pur on a simplement :  $m_i = m$ ,  $\forall i$  et dans le cas d'un alliage A-B :  $m_i = m_A$  où  $m_B$ . Dans le cas de la diffusion, la situation est tout autre car sont définis plusieurs coefficients de diffusion, et par là même plusieurs fonctions de corrélations des vitesses [Gonzalez *et al.* 2004 ; Shimoji and Itami, 1986 ; Trullas J. and Padro, 1993 and 1994]. Ces dernières sont :

$$Z_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{3} x_{\alpha} x_{\beta} N \langle [\bar{u}_{\alpha}(t) - \bar{u}_{\beta}(t)] \cdot [\bar{u}_{\alpha}(0) - \bar{u}_{\beta}(0)] \rangle \quad (4.3.15)$$

Où  $N$  est le nombre total d'atomes et  $x_{\alpha} = N_{\alpha}/N$  est la concentration molaire de l'espèce chimique  $\alpha$ . Dans (4.3.15), on considère les centres d'inertie respectifs des espèces d'atomes. Ainsi, la vitesse à l'instant  $t$  du centre d'inertie des atomes de type  $\alpha$  est :

$$\bar{u}_{\alpha}(t) = \frac{1}{x_{\alpha} N} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \bar{u}_{\alpha}^i(t) \quad (4.3.16)$$

Les fonctions de corrélations  $Z_{\alpha\beta}(t)$  peuvent être décomposées comme suit:

- Une partie « self » :  $Z_{\alpha\beta}^0(t) = x_{\alpha} Z_{\alpha}^s(t) + x_{\beta} Z_{\beta}^s(t) \quad (4.3.17)$

Les  $Z_{\alpha}^s(t)$  sont des fonctions d'auto-corrélation des vitesses relatives à chacune des espèces chimiques. Elles sont définies par (4.3.4a) comme pour les substances pures.

- Une contribution « distincte »  $Z_{\alpha\beta}^d(t)$  ; de sorte que :

$$Z_{\alpha\beta}(t) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) Z_{\alpha\beta}^0(t) + x_{\alpha} x_{\beta} Z_{\alpha\beta}^d(t) \quad (4.3.18)$$

Les intégrales par rapport aux temps, en utilisant la relation (4.3.7) de :  $Z_{\alpha\beta}(t)$ ,  $Z_{\alpha\beta}^0(t)$ ,  $Z_{\alpha\beta}^d(t)$  et  $Z_{\alpha}^s(t)$ , donnent respectivement les coefficients de diffusion associés :  $D_{\alpha\beta}$ ,  $D_{\alpha\beta}^0$ ,

$D_{\alpha\beta}^d$  et  $D_{\alpha}^s$ . Les coefficients  $D_{\alpha}^s$  sont les coefficients d'autodiffusion standard. Pour un mélange binaire, on peut écrire :

$$D_{12} = D_{12}^0 + x_1 x_2 D_{12}^d \quad \text{Ou bien} \quad D_{12} = D_{12}^0 (1 + \gamma_{12}) \quad (4.3.19)$$

Avec  $D_{12}^0 = x_2 D_1^s + x_1 D_2^s$  et  $\gamma_{12}$  est une mesure du comportement du mélange par rapport à une solution idéale pour laquelle  $\gamma_{12} = 0$ . On notera enfin de compte que le coefficient d'inter-diffusion  $D_{int}$  s'écrit :

$$D_{int} = \theta D_{12} = \theta D_{12}^0 (1 + \gamma_{12}) \quad (4.3.20)$$

$$\text{Où :} \quad \theta = \frac{x_1 x_2}{S_{cc}(0)} \quad (4.3.21)$$

Comme on peut le remarquer, le calcul du coefficient d'inter-diffusion, grandeur plus facilement accessible par l'expérience que les autres coefficients de diffusion, nécessite la détermination du facteur de structure Batia-Thornton [1970] pour la valeur  $q = 0$  à savoir :  $S_{cc}(0)$ . Cependant l'obtention par la dynamique moléculaire d'une valeur précise de  $S_{cc}(0)$  même par extrapolation, nécessite de faire la simulation pour un échantillon de plus grande taille que celui considéré dans nos calculs. Pour des raisons de capacité de notre ordinateur de bureau, nous avons fait les calculs sur un échantillon de 864 particules.

#### IV.4 Application aux métaux de transitions : Fe, Ni et l'alliage $Fe_{0.85} Ni_{0.15}$

Nous avons étudié les propriétés de transport atomique relatives à la diffusion et à la viscosité des métaux purs à l'état liquide à la température au voisinage du point de fusion (Voir tableaux IV-1 et IV-2. L'outil de calcul est la dynamique moléculaire classique avec un code de calcul basé sur l'algorithme de Verlet (voir chapitre III). Les interactions inter-atomiques sont représentées par les potentiels effectifs de paire calculés dans le formalisme du pseudo-potentiel. Le pseudo-potentiel considéré est le modèle BBS discuté au chapitre II. Ces potentiels de paire sont montrés sur des figures au chapitre II. D'un point de vue pratique, nous avons mené nos simulations numériques sur des échantillons comprenant 864 particules. La taille  $L$  de la boîte de simulation (cubique) est alors déduite aisément à partir des densités expérimentales des métaux liquides compilées par Crawley [1974] à toute température. Dans le cas de l'alliage  $Fe_{0.85} Ni_{0.15}$ , pour lequel la densité expérimentale n'est pas disponible, nous avons utilisé comme cela est prescrit dans la littérature, une formule d'interpolation linéaire sur les volumes atomiques des métaux purs ( $\Omega_0^{Fe-Ni} = 0.85 \cdot \Omega_0^{Fe} + 0.15 \cdot \Omega_0^{Ni}$ ). La simulation numérique nous permet de suivre l'évolution dynamique de chacune des 864 particules. Cette évolution est gouvernée par les équations déterministes de Newton. L'information procurée à chaque instant concernant les variables dynamiques (positions, vitesses, accélérations et forces) et concernant les variables énergétiques, permet en principe le calcul de toutes les propriétés physiques. Les calculs reposent tous sur des moyennes statistiques.

#### IV.4.1 Etude de la diffusion

Comme premier exemple, nous avons calculé la fonction d'auto-corrélation des vitesses  $Z(t)$  pour chacun des métaux liquides purs Fe et Ni, à partir de l'évolution des vitesses des atomes en fonction du temps. Les deux courbes représentées ensemble pour comparaison dans Fig.IV. 1 (a), sont typiques des fluides denses. Les fonctions d'auto-corrélation des vitesses présentent des oscillations amorties très prononcées avec des régions négatives. Celles-ci sont interprétées comme le phénomène de la rétro-diffusion. A un instant donné  $t$ , le mouvement d'un atome pris comme référence, est gêné par des atomes proches voisins qui le cernent et forment ainsi comme dans une sorte de cage : la vitesse de l'atome considéré peut changer de direction. Ce phénomène de rétro-diffusion qui correspond à un régime vibrationnel, est appelé dans la littérature anglo-saxonne : « caging effect ». Ce régime vibrationnel est une réminiscence de l'état cristallin et indique que la température du métal liquide est proche du point de fusion. A des températures plus élevées, l'amplitude des oscillations diminue jusqu'à s'estomper : le comportement de  $Z(t)$  devient comparable à celle d'un gaz ; c'est-à-dire sans régions négatives. Finalement les coefficients de diffusion sont déterminés en utilisant la relation (4.3.7). Les valeurs calculées et reportées dans le tableau IV-1, sont raisonnables si on les compare aux valeurs expérimentales. Pour chaque courbe d'auto-corrélation des vitesses, nous avons calculé sa fonction spectrale  $\psi(\omega)$  obtenue par la transformée de Fourier (4.3.8a). Les deux courbes montrées sur Fig.4.1(b) sont caractérisées chacune par un pic de fréquence très proéminent. Les deux pics légèrement décalés l'un par rapport à l'autre, sont centrés au voisinage de 65 rad / ps. On comparera utilement les deux densités spectrales avec la densité d'états des phonons d'un solide cristallin donnée (page 213) par Kittel [1972].

La discussion peut être transposée sans difficulté aucune, au cas de l'alliage  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}$  pour lequel les courbes  $Z_{11}(t)$ ,  $Z_{12}(t)$  et  $Z_{22}(t)$  normalisées, sont montrées ensemble sur Fig.IV. 2.

#### IV.4.2 Etude de la viscosité

L'autre propriété de transport étudiée est la viscosité via la relation de Green-Kubo (4.3.11). Les fonctions d'auto-corrélation pression-pression, c'est-à-dire l'intégrant de (4.3.11), pour les deux métaux purs sont reportées pour comparaison sur la même figure Fig.IV. 3 (a). Pour terminer, la viscosité de l'alliage  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}$  est calculée à partir la courbe Fig.IV. 3 (b). Les résultats de calculs reportés dans le Tableau IV-2.

#### IV.4.3 Fonction « mémoire »

Les fonctions « mémoire » extraites des fonctions d'auto-corrélation respectivement de VAF (diffusion) et de SACF (viscosité dynamique) sont montrées ensemble pour comparaison sur les figures Fig.IV. 4 (a) pour le fer et figures Fig.IV. 4 (b) pour le nickel. Pour chaque métal, les deux fonctions « mémoire » sont décroissantes pour des temps faibles et présentent des oscillations très amorties pour des temps plus grands. La décroissance est cependant beaucoup plus lente dans le cas de la fonction « mémoire » relative à VAF. Pour donner une signification à la fonction « mémoire », on peut simplement rappeler qu'un processus

markovien est caractérisé par une fonction « mémoire » ayant le comportement d'une distribution  $\delta(t)$  de Dirac.

## **IV.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance des fonctions d'auto-corrélations temporelles dans l'étude des phénomènes de transport atomique dans un fluide. Leurs intégrations par rapport au temps (formalisme de Green-Kubo) donnent accès aux coefficients de transport (ici le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique). L'application que nous avons faite pour les métaux de transitions en utilisant le modèle de pseudo-potentiels BBS (chapitre II) donnent des résultats somme toute raisonnables. On ne peut malheureusement pas juger de la qualité des résultats de calculs relativement à l'alliage car les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles.

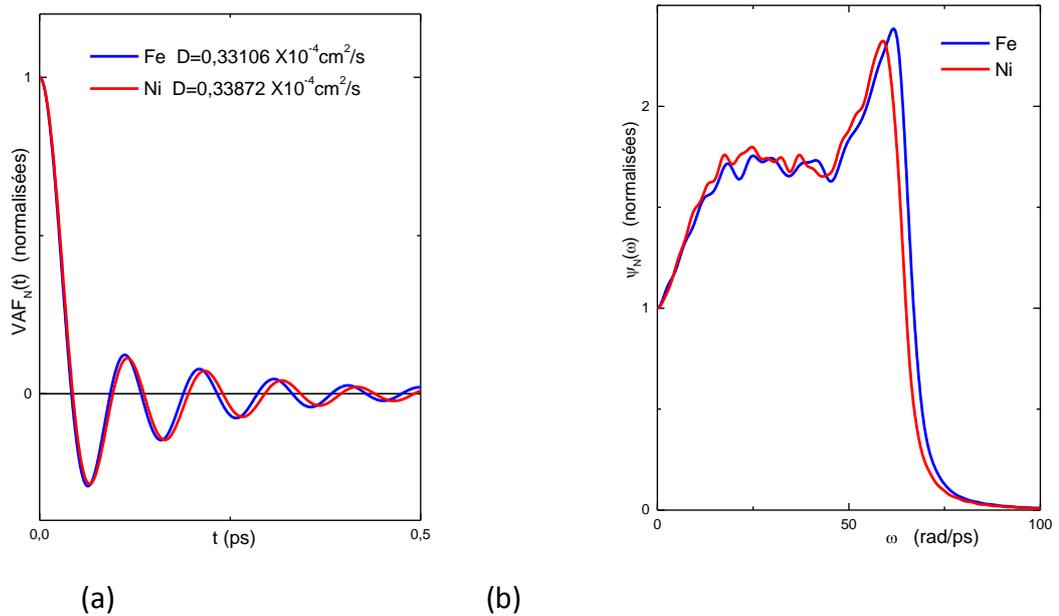
**Tableau IV-1 :** Coefficients de diffusion théoriques D calculés en utilisant la relation de Green-Kubo.

| Métaux | T (°C) | D (théorie) (cm <sup>2</sup> / s) | D (expérience) (cm <sup>2</sup> / s) |
|--------|--------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Fe     | 1560   | 0.33106×10 <sup>-4</sup>          | 0.4                                  |
| Ni     | 1500   | 0.33872×10 <sup>-4</sup>          | 0.368                                |

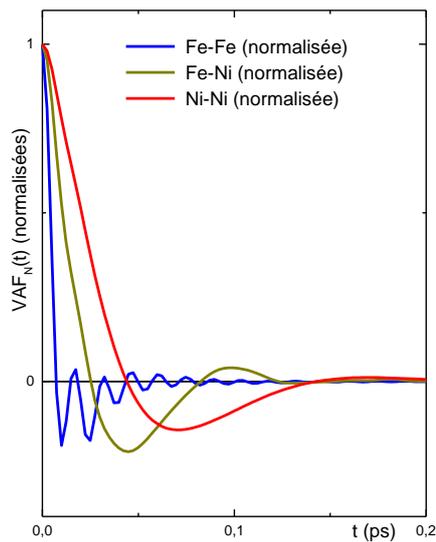
**Tableau IV-2 :** Viscosités dynamiques théoriques η calculés en utilisant la relation de Green-Kubo.

| Métaux                               | T (°C) | η (théorie) (cP) | η (expérience) (cP)              |
|--------------------------------------|--------|------------------|----------------------------------|
| Fe                                   | 1560   | 5.28863          | 5.5876 (*)                       |
| Ni                                   | 1500   | 5.32479          | 4.9948 (*)<br>5.64 (**) à fusion |
| Fe <sub>85</sub><br>Ni <sub>15</sub> | 1550   | 2.9967           | _____ ' ,                        |

## Courbes relatives à la diffusion

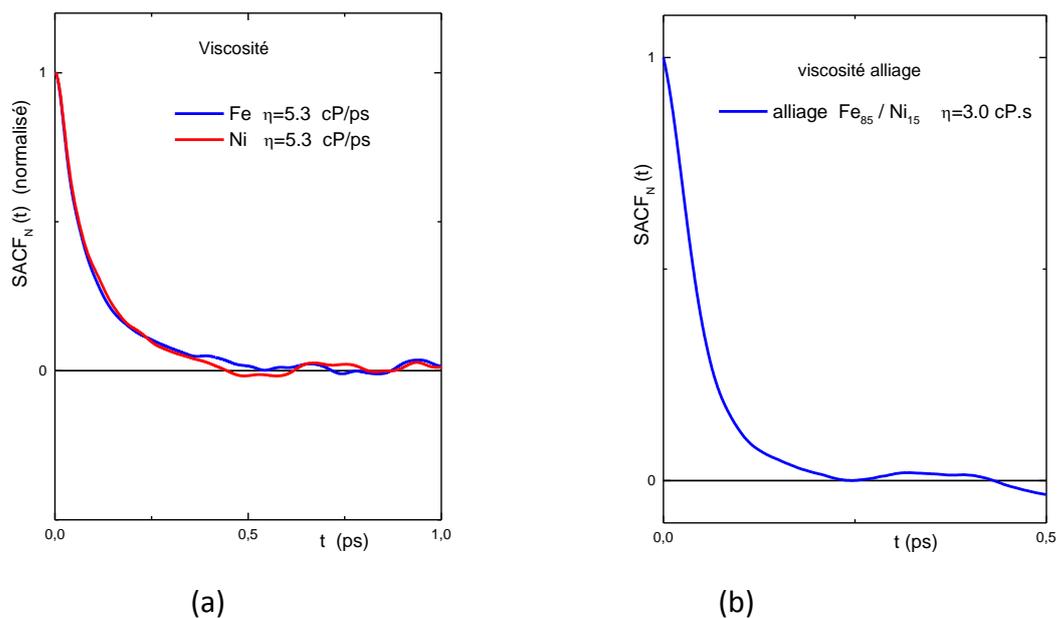


**Fig.IV. 1 :** (a) Fonctions d’auto-corrélation des vitesses (VAF) du Fer à 1560 °C et du Nickel à 1500 °C, calculées par DM avec le potentiel de paire de Fig. II.3 (chapitre II). (b) densités spectrales correspondant.



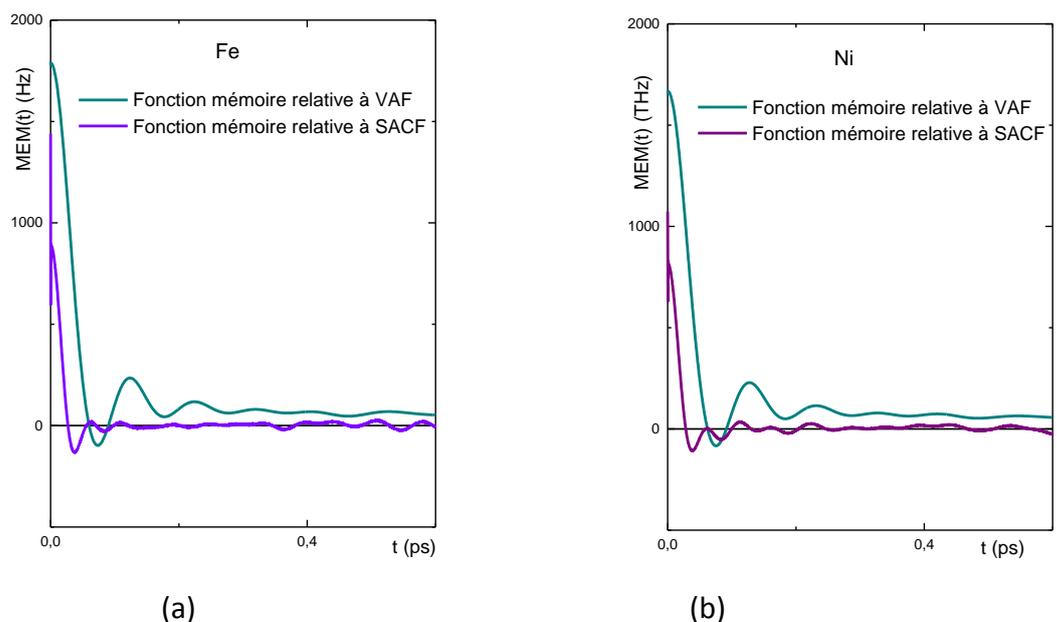
**Fig.IV. 2 :** Fonctions d’auto-corrélation des vitesses (VAFs) de l’alliage  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$  à 1500 °C, calculées par DM avec le potentiel de paire de Fig. II.4 (chapitre II).

### Courbes relatives à la viscosité



**Fig.IV. 3 :** (a) Fonctions d’auto-corrélation pression-pression (SACFs) du Fer à 1560 °C et du Nickel à 1500 °C, calculées par DM avec le potentiel de paire de Fig. II.3 (chapitre II).

(b) Fonction d’auto-corrélation pression-pression de l’alliage Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> à 1500 °C, calculées par DM avec le potentiel de paire de Fig. II.4 (chapitre II).



**Fig.IV. 4 :** Comparaison entre la fonction « mémoire » relative à VAF et celle relative à SACF :

(a) Fer à 1560 °C et (b) Nickel à 1500 °C.

## CONCLUSION GENERALE

Notre travail a été consacré à l'étude de quelques propriétés caractéristiques des liquides avec une application aux métaux de transitions. Ces propriétés sont d'une part les propriétés structurales décrites par les facteurs de structure ioniques et d'autre part les propriétés dynamiques liées au phénomène de transport atomique comme la diffusion et la viscosité. L'outil de calcul indispensable dans ce cas pour obtenir des résultats fiables tant pour les propriétés statiques que pour les propriétés dynamique, est la méthode de simulation numérique par dynamique moléculaire. Il est admis que les méthodes de simulation sont de véritables « expériences par le calcul » de sorte que la qualité des résultats auxquels elles conduisent dépend de la manière de décrire les interactions interatomiques. Un potentiel effectif inter-ionique suffit généralement à modéliser les liquides simples. Dans le cas des métaux pour lesquels les électrons de conduction ont une influence prépondérante sur les propriétés physiques, ce potentiel effectif résulte d'un traitement quantique de la liaison métallique. L'outil théorique que nous avons choisi est le formalisme des pseudo-potentiels. Au-delà d'une description plus appropriée des interactions électron-ions par des modèles de pseudo-potentiels de type « *ab initio* » ou de type « *first principles* », trop compliqués parce que non locaux et pour certains dépendants de l'énergie (chapitre I), nous avons considéré le modèle de pseudo-potential semi-empirique donné pour les métaux de transition par Bretonnet, Bhuiyan et Silbert (BBS, 1992) (chapitre II). Cette approche n'est en principe, pas dénuée d'intérêt dans la mesure où la complexité de la structure électronique des métaux de transitions est supposée être décrite correctement de manière implicite par les paramètres du modèle lorsque ceux-ci sont convenablement choisis.

Les potentiels interatomiques (chapitre II) obtenus à partir du calcul avec le modèle BBS, de l'énergie de cohésion mené au second ordre d'un développement en perturbation, sont dès lors représentatifs des potentiels métalliques avec une partie répulsive aux courtes distances interatomiques et une partie oscillante rapidement très amorties aux distances plus grandes (oscillations de Friedel). Nos calculs qui sont d'abord testés sur le vanadium et le titane, reproduisent très exactement les potentiels interatomiques de Bhuiyan *et al.*

Dans une seconde étape, nous avons testé la validité du modèle de pseudo-potential BBS décrit au chapitre II, en utilisant le potentiel effectif de paire inter-ionique dans des calculs des propriétés structurales (fonction de corrélation de paire et facteur de structure statique). L'outil de calcul utilisé dans notre investigation de ces propriétés dans le cas des métaux de transition « 3-d » et à l'alliage  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}$ , est la méthode de simulation numérique par dynamique moléculaire. Nos calculs préliminaires montrent que seuls les résultats pour Fe et Ni sont quantitatifs et peuvent être comparés à l'expérience. Ils sont reportés dans ce mémoire. Les résultats décevants pour les autres éléments de transition sont expliqués à la lumière du formalisme utilisé par les auteurs BBS (théories statistiques). Comme beaucoup d'auteurs, nous avons également examinées d'autres grandeurs connexes telles que la valeur du facteur de structure aux grandes longueurs d'onde  $S(0)$  à partir de laquelle on peut déduire la compressibilité isotherme et la coordinance ; c'est-à-dire le nombre moyen de proche voisins d'un ion pris comme référence. Nos résultats de simulations sur des échantillons de 4000 particules, sont pour la plupart en bon accord avec les données expérimentales lorsqu'elles sont disponibles. Bien plus, les résultats de calcul du facteur de structure totale de l'alliage  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}$  sont en agrément avec l'expérience.

L'application de notre modèle de pseudo-potentiel aux calculs par dynamique moléculaire (864 particules), des propriétés de transport atomique (diffusion et viscosité) (chapitre IV), conduit à des prédictions des coefficients de diffusion et des viscosités qui sont raisonnables et en conformité avec les données expérimentales, pour les deux métaux purs Fe et Ni et l'alliage envisagés. En ce qui concerne l'alliage étudié, les données expérimentales ne sont pas disponibles.

En résumé, le modèle de pseudo-potentiel BBS construit pour les métaux de transitions «3-d» donne une description plus ou moins correcte des interactions électrons-ions uniquement dans le cas de Fe et Ni et leur alliage. Nous ne doutons pas de la validité de l'expression analytique de ce modèle. Toutefois les valeurs de ses paramètres obtenues par ajustement en faisant appel à des théories statistiques plus ou moins exactes, sont à remettre en cause. Avec une meilleur paramétrisation, ce modèle peut être d'une grande utilité pour d'autres études des propriétés de ces métaux à l'état liquide (propriétés dynamiques) ou pour d'autres états thermodynamiques (solide, surface, transitions de phase).

## Annexe A : Diverses expressions de la correction du champ local

Dans cette annexe, nous rappelons quelques expressions de la fonction d'échange et corrélation ou correction du champ local  $G_{xc}(q)$ . Elles sont couramment utilisées dans les calculs des propriétés métalliques et une littérature abondante leur est consacrée (voir bibliographie du chapitre I). Nous ne discutons pas ici de la manière dont elles sont déduites. Donnons au préalable les définitions suivantes :

- masse de l'électron :  $m$
- rayon de Bohr :  $a_0$
- masse effective de densité d'état  $m^*$
- vecteur d'onde de Fermi :  $k_F$
- rayon électronique de Wigner-Seitz :  $r_s$
- volume de la sphère de Fermi :  $\Omega_F = \frac{4}{3} \pi k_F^3$

Le vecteur d'onde de Fermi et le rayon électronique de Wigner-Seitz sont liés par une relation que l'on trouve de la façon suivante : si  $\Omega$  est le volume d'un échantillon de métal de valence  $Z_v$  et si  $N$  est le nombre d'ions dans cet échantillon, alors le nombre d'états électroniques occupés est donné par :

$$NZ_v = 2 \sum_{\vec{k}} 1 = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_F} d^3\vec{k} \quad (\text{A.1})$$

Le volume moyen par électron de valence étant par définition :

$$\Omega_s = \frac{\Omega}{NZ_v} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (\text{A.2})$$

on déduit aisément la relation cherchée :

$$r_s k_F = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Avec} \quad \alpha = \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{A.3})$$

Dans la suite, on posera également :

$$k_s^2 = \frac{4k_F m^*}{\pi a_0 m} \quad (\text{A.4})$$

La fonction d'échange et corrélation ou correction du champ local  $a$ , selon les auteurs (références chapitre I), l'une des formes suivantes :

- RPA (Random Phase Approximation):

$$G_{xc}(q) \equiv 0 \quad (\text{A.5})$$

- Hubbard (1957):

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2} \quad (\text{A.6})$$

- Hubbard-Sham (Sham, 1965):

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2} \quad (\text{A.7})$$

- Hubbard–Sham-Animalu (Animalu, 1965) :

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2/2} \quad (\text{A.8})$$

- Shaw (1970) :

$$G_{xc}(q) = 1 - \exp\left(-0.535 \frac{q^2}{k_F^2}\right) \quad (\text{A.9})$$

- Geldart-Vosko (1966) :

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \frac{2k_F^2}{1 + 0.026m^*r_s}} \quad (\text{A.10})$$

- Kleinman-Langreth (1967 et 1969) :

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2} + \frac{q^2}{k_F^2 + k_S^2} \right\} \quad (\text{A.11})$$

- Singwi-Tosi-Land-Sjölander (STLS, 1968) :

$$G_{xc}(q) = \frac{9}{32} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \left\{ A_0(q) - A_1(q) \text{Log} \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| + A_2(q) \text{Log} \left| \frac{q^2 - 4k_F^2}{q^2} \right| \right\} \quad (\text{A.12})$$

Avec : 
$$A_0(q) = \frac{2}{105} \left[ 24 \left( \frac{k_F}{q} \right)^2 + 44 + \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right]$$

Et : 
$$A_1(q) = 2 \frac{k_F}{q} \left[ \frac{8}{35} \left( \frac{k_F}{q} \right)^2 - \frac{4}{15} + \frac{1}{6} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right]$$

Et : 
$$A_2(q) = \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \left[ \frac{1}{210} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 - \frac{2}{15} \right]$$

- Singwi-Sjölander-Tosi-Land (SSTL, 1970) :

$$G_{xc}(q) = A \left\{ 1 - \exp \left( -B \frac{q^2}{k_F^2} \right) \right\} \quad (\text{A.13})$$

A et B sont tabulés en fonction de  $r_s$  (voir référence)

- Overhauser (1971):

$$G_{xc}(q) = \frac{1}{4} \frac{q^2}{k_F^2 \left\{ 1 + \frac{5 q^2}{2 k_F^2} + \frac{3 q^4}{32 k_F^4} \right\}^{1/2}} \quad (\text{A.14})$$

- Vashista-Singwi (VS, 1972):

$$G_{xc}(q) = A \left\{ 1 - \exp \left( -B \frac{q^2}{k_F^2} \right) \right\} \quad (\text{A.15})$$

Cette expression de la fonction de l'échange et corrélation est la même que celle de SSTL. Toutefois, les valeurs des paramètres A et B sont différentes et leur dépendance en fonction de  $r_s$  est donnée sous forme de table (voir référence chap. I).

- Taylor (1978) :

$$G_{xc}(q) = \frac{q^2}{4k_F^2} \{1 + 0,01534 \lambda\} \quad \text{Où} \quad \lambda = \frac{1}{\pi a_0 k_F^2} \quad (\text{A.16})$$

- Ichimaru-Utsumi (1981) : Ces auteurs donnent une formule d'interpolation de la fonction d'échange et corrélation:

$$G(q) = AQ^4 + BQ^2 + C + \left[ AQ^4 + \left( B + \frac{8}{3}A \right) Q^2 - C \right] \times \frac{4-Q^2}{4Q} \times \text{Log} \left| \frac{2+Q}{2-Q} \right| \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} A &= 0.029 \quad (0 \leq r_s \leq 15), \\ B &= \frac{9}{16} \gamma_0 - \frac{3}{64} [1 - g(0)] - \frac{16}{15} A \\ C &= -\frac{3}{4} \gamma_0 + \frac{9}{16} [1 - g(0)] - \frac{16}{5} A \end{aligned}$$

$\gamma_0$  Est défini par la relation :

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 \frac{q^2}{k_F^2} \quad (\text{A.18})$$

Le coefficient  $\gamma_0$  est relié à l'énergie de corrélation  $E_c$  (en Rydberg) par l'expression suivante :

$$\gamma_0 = \frac{1}{4} - \frac{\pi\alpha}{24} r_s^5 \frac{d}{dr_s} \left[ r_s^{-2} \frac{d}{dr_s} E_c(r_s) \right] \quad (\text{A.19})$$

Avec  $\alpha$  donné par (A.3). Les données concernant l'énergie de corrélation sont celles obtenues par une simulation Monte Carlo réalisée par Ceperley et Alder (1980).

- Hellal-Issolah-Gasser : deux expressions récentes de la correction du champ local sont proposées dans Phys. Rev. B **68**,94204 (2003).

## Annexe B : Caractéristiques des potentiels non locaux

### B.1 Définitions

Dans la représentation des vecteurs positions, l'élément de matrice d'un potentiel  $V$  s'écrit de manière générale :

$$\langle \vec{r} | V | \vec{r}' \rangle = V(\vec{r}, \vec{r}') \quad (\text{B.1.1})$$

Le potentiel est dit local si :

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = V(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.1.2})$$

Où  $\delta(\vec{r})$  la distribution de Dirac. S'il est local et à symétrie sphérique alors :

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = V(r)\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.1.3})$$

En introduisant les coordonnées sphériques pour les vecteurs positions :

$$\vec{r} = (r, \theta, \varphi) \quad \text{Et} \quad \vec{r}' = (r', \theta', \varphi') \quad (\text{B.1.4})$$

L'élément de matrice admet, en fonctions des harmoniques sphériques  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ , un développement du type :

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\ell,m} Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) V_{\ell}(r, r') Y_{\ell,m}(\theta', \varphi') \quad (\text{B.1.5})$$

Lorsque le potentiel a une forme semi-locale, c'est à dire locale pour la dépendance radiale et non locale pour la dépendance angulaire, la composante  $V_{\ell}(r, r')$  a pour forme :

$$V_{\ell}(r, r') = V_{\ell}(r)\delta(r - r') \quad (\text{B.1.6})$$

Par contre pour un potentiel local, elle est :

$$V_{\ell}(r, r') \equiv V(r)\delta(r - r'), \quad \forall \ell \quad (\text{B.1.7})$$

Le potentiel est dit totalement séparable lorsque la dépendance radiale suivant  $r$  et  $r'$  est disjointe ; c'est à dire :

$$V_{\ell}(r, r') = F_{\ell}^*(r) f_{\ell} F_{\ell}(r'), \quad \text{où } f_{\ell} \text{ sont des paramètres} \quad (\text{B.1.8})$$

### B.2 Expression du facteur de forme d'un potentiel semi-local

Le calcul de l'élément de matrice d'un opérateur non local tel que  $\langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle$  n'est pas simple mais n'est pas impossible. On doit passer par une autre base de représentation à savoir celle formée des ondes sphériques libres. Ces dernières s'expriment en termes d'harmoniques sphériques  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  et de fonctions de Bessel sphériques  $j_\ell(x)$  comme suit :

$$\langle \vec{r} | k, \ell, m \rangle = k \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_\ell(kr) Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) \quad (\text{B.2.1})$$

On introduit en outre, l'opérateur de projection dans le sous espace des états de moment cinétique  $\ell$  :

$$P_\ell = \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} |\ell, m\rangle \langle \ell, m| \quad (\text{B.2.2})$$

Avec la propriété de projecteur  $P_\ell^2 = P_\ell$  et la relation de fermeture :

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell = 1 \quad (\text{B.2.3})$$

Si on suppose  $V$  hermétique, alors sa projection dans le sous espace de moment cinétique  $\ell$  est donnée par  $P_{\ell_1} V P_{\ell_2} = V_{\ell_1} \delta_{\ell_1, \ell_2}$  ( $\delta_{\alpha, \beta}$  étant le symbole de Kronecker). Si de plus  $V$  est semi-local,  $V_{\ell_1}$  en représentation des vecteurs position, ne dépend que du module  $|\vec{r}| = r$ . De sorte que :

$$V = \sum_{\ell} V_{\ell} P_{\ell} \quad (\text{B.2.4})$$

Soit maintenant, la projection du vecteur d'onde plane  $|\vec{k}\rangle$  (normalisé sur le volume  $\Omega$ ) :

$$P_{\ell} |\vec{k}\rangle = |\vec{k}, \ell\rangle \quad (\text{B.2.5})$$

Dans les cours de mécanique quantique (Cohen *et. al*, 1973), on montre par ailleurs que le vecteur d'onde, quand il est projeté, s'écrit :

$$|\vec{k}, \ell\rangle = \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} \frac{i^\ell}{k} Y_{\ell,m}^*(\theta_k, \varphi_k) |k, \ell, m\rangle, \quad (i^2 = -1) \quad (\text{B.2.6})$$

C'est à dire :

$$|\vec{k}\rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} |\vec{k}, \ell\rangle \quad (\text{B.2.7})$$

Compte tenu des développements ci-dessus, on a la décomposition :

$$\langle \vec{k}_1 | V | \vec{k}_2 \rangle = \sum_{\ell_1=0}^{\infty} \sum_{\ell_2=0}^{\infty} \langle \vec{k}_1 | P_{\ell_1} P_{\ell_1} V P_{\ell_2} P_{\ell_2} | \vec{k}_2 \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \langle \vec{k}_1, \ell | V_{\ell} | \vec{k}_2, \ell \rangle \quad (\text{B.2.8})$$

Soit :

$$\langle \vec{k}_1 | V | \vec{k}_2 \rangle = \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{k_1 k_2}} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_1=-\ell}^{m_1=+\ell} \sum_{m_2=-\ell}^{m_2=+\ell} Y_{\ell, m_1}(\Omega_{k_1}) Y_{\ell, m_2}^*(\Omega_{k_2}) \langle k_1, \ell, m_1 | V_{\ell} | k_2, \ell, m_2 \rangle \quad (\text{B.2.9})$$

Connaissant les propriétés des ondes sphériques libres (Cohen *et. al*, 1973), le dernier facteur du second membre se laisse calculer comme suit :

$$\langle k_1, \ell, m_1 | V_{\ell} | k_2, \ell, m_2 \rangle = \frac{2}{\pi} k_1 k_2 \int_0^{\infty} j_{\ell}(k_1 r) j_{\ell}(k_2 r) V_{\ell}(r) r^2 dr \times \delta_{m_1, m_2} \quad (\text{B.2.10})$$

Se souvenant du théorème d'addition pour les fonctions sphériques :

$$P_{\ell}(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{k}_1}) \times Y_{\ell m}^*(\Omega_{\vec{k}_2}) \quad (\text{B.2.11})$$

Où  $\alpha$  est l'angle que font les directions respectives  $\Omega_{\vec{k}_1}$  et  $\Omega_{\vec{k}_2}$  des vecteurs d'ondes  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$ .  $P_{\ell}(x)$  Est le polynôme de Legendre de degré  $\ell$ . On arrive au résultat final :

$$\langle \vec{k}_1 | V | \vec{k}_2 \rangle = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \alpha) V_{\ell}(k_1, k_2) \quad (\text{B.2.12})$$

Où l'on a posé :

$$V_{\ell}(k_1, k_2) = \int_0^{\infty} j_{\ell}(k_1 r) j_{\ell}(k_2 r) V_{\ell}(r) r^2 dr. \quad (\text{B.2.13})$$

En conclusion de cette annexe, on retiendra que l'élément de matrice dans l'espace des vecteurs d'ondes s'écrit, en posant  $\vec{k}_1 \equiv \vec{k}$  et  $\vec{k}_2 = \vec{k} + \vec{q}$  :

- Si V est non local :

$$\langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{q} \rangle = V(\vec{k}, \vec{q}) \quad (\text{B.2.14a})$$

- Si V est local :

$$\langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{q} \rangle = V(\vec{q}) \quad (\text{B.2.14b})$$

(Simple transformée de Fourier à trois dimensions).

## Annexe C : Modèle de sphères dures

## C.1 Approximation de Percus -Yevick

La même année [1963] et indépendamment, Wertheim et Thièle (bibliographie du chap. 3) ont donné une solution analytique approchée de la fonction de corrélation directe  $C_w(r)$  pour un fluide de sphères dures. La théorie repose sur la résolution de l'équation d'Ornstein-Zernike (3.12) dans l'approximation de Percus-Yevick (3.32). L'expression de  $C_w(r)$ , en fonction de la distance réduite, est donnée par la forme polynomiale :

$$C_w(x) = \begin{cases} -\alpha - \beta x - \gamma x^3, & \text{si } x < 1 \\ 0, & \text{si } x \geq 1 \end{cases} \quad (\text{C.1.1})$$

Les coefficients du polynôme sont exprimés en fonction du taux d'empilement  $\eta$  (compacité) :

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 \quad (\text{C.1.2})$$

où  $\sigma$  et  $\rho$  sont respectivement : le diamètre de la sphère et la densité de particules (nombre de sphères par unité de volume). Le volume moyen par particule est lié à la densité de particules par la simple relation :

$$\Omega_0 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{C.1.3})$$

Les coefficients dans (C.1.1) sont donnés par :

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 (1 - \eta)^{-4}, \quad \beta = -6\eta \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2 (1 - \eta)^{-4} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{\eta\alpha}{2} \quad (\text{C.1.4})$$

La transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe s'écrit en fonction du vecteur réduit  $Q = q\sigma$  :

$$C_w(Q) = -\frac{24\eta}{Q} [\alpha J_1(Q) + \beta J_2(Q) + \gamma J_4(Q)] \quad (\text{C.1.5})$$

Où interviennent les intégrales suivantes :

$$J_n(Q) = \int_0^1 x^n \sin(Qx) dx = -\frac{\cos Q}{Q} + \frac{n \sin Q - n(n-1)J_{n-2}(Q)}{Q^2} \quad (\text{C.1.6})$$

On notera les valeurs limites qui suivent :

$$C_w(x=0) = -\alpha \quad (\text{C.1.7.a})$$

$$C_w(x=1) = -(\alpha + \beta + \gamma) \quad (\text{C.1.7.b})$$

$$C_w(Q=0) = 1 - \alpha = -24\eta \left( \frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{6} \right) \quad (\text{C.1.7.c})$$

Le facteur de structure s'en déduit, en usant de la relation (3.14) du chapitre III :

$$S_w(Q) = \frac{1}{1 - \rho C_w(Q)} \quad (\text{C.1.8})$$

Et la valeur remarquable :

$$S_w(Q=0) = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{C.1.9.a})$$

Où

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 (1 - \eta)^{-4} \quad (\text{C.1.9.b})$$

Avec laquelle on exprime la compressibilité isotherme d'un fluide de sphère dure (Chap.IV) :

$$\chi_T = \frac{1}{\rho k_B T} \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2} \quad (\text{C.1.10})$$

## C.2 Corrections de Verlet-Weis (VW)

La fonction de distribution radiale  $g_w(x, \eta)$  d'un fluide de sphères dures n'a malheureusement pas d'expression analytique. Elle est obtenue numériquement à partir du facteur de structure (C.1.8) selon une procédure décrite par Regnaut (thèse, Paris VI, 1982). Les calculs montrent que  $g_w(x, \eta)$  présente des différences notables avec la fonction de distribution radiale  $g(x, \eta)$  obtenue par simulation numérique de Verlet et Weiss (1972). Ces différences peuvent être présentées comme suit :

$$g_w(1, \eta) < g(1, \eta).$$

$g_w(x, \eta)$  Présente des oscillations aux grandes distances moins évanescences que.

Celles de  $g(x, \eta)$ .

Les deux courbes  $g_w(x, \eta)$  et  $g(x, \eta)$  présentent un déphasage.

A partir d'une relation empirique entre  $g_w(x, \eta)$  et  $g(x, \eta)$  proposée par Verlet et Weiss (1972), Regnaut (1982) donne un calcul détaillé du facteur de structure corrigé.

## Annexe D : Quelques propriétés des fonctions de corrélations temporelles

### D.1 Définition et propriétés générales

Pour être en mesure de discuter les propriétés dynamiques des fluides denses telles que celles relatives au transport atomique, il est utile de rappeler dans cette annexe quelques propriétés concernant les fonctions de corrélations temporelles. Il s'agit ici d'un complément au chapitre 4. On considère un fluide simple constitué de  $N$  particules pour lesquelles on ignore leurs degrés de liberté internes. Soit deux observables microscopiques  $A(t)$  et  $B(t)$  décrivant les propriétés dynamiques d'une particule (propriété individuelle) ou celles du système dans son ensemble (propriété collective). Une observable microscopique est par définition une fonction des coordonnées  $t$  des impulsions instantanées. On définit la fonction de corrélation temporelle associée à ces deux variables par la moyenne sur un ensemble statistique ou bien, ce qui est équivalent d'après le théorème ergodique, la moyenne temporelle suivante:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (D.1.1)$$

Que l'on peut écrire :

$$C_{AB}(t', t'') = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t' + \tau) B^*(t'' + \tau) d\tau \quad (D.1.2)$$

Dans cette définition,  $B^*(t)$  désigne le complexe conjugué de  $B(t)$  et les crochets signifient la moyenne temporelle ou la moyenne sur un ensemble statistique en question. Pour un système à l'équilibre la fonction de corrélation ne dépend pas du choix de l'origine des temps. Si on pose  $t'' = s$  et  $t' = s + t$ , la fonction de corrélation dépend uniquement de l'intervalle de temps  $t = t' - t''$ . En tirant avantage de cette invariance par translation dans

le temps, l'équation (D.1.2) peut s'écrire :

$$C_{AB}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t + \tau) B^*(\tau) d\tau \quad (D.1.3)$$

De sorte que l'on a la notation compacte :

$$C_{AB}(t) = \langle A(t) B^*(0) \rangle \text{ Ou mieux } C_{AB}(t) = \langle A(t) B^* \rangle \quad (D.1.4)$$

Une classe importantes de propriétés comme les propriétés de transport atomique (chapitre IV), sont décrites dans le cas où  $A$  et  $B$  sont identiques. On appelle fonction d'auto-corrélation temporelle la quantité :

$$C_{AA}(t) = \langle A(t) A^*(0) \rangle \quad (D.1.5)$$

Le caractère stationnaire implique :

$$\frac{d \langle A(t + \tau) B^*(\tau) \rangle}{d\tau} = \langle \dot{A}(t + \tau) B^*(\tau) \rangle + \langle A(t + \tau) \dot{B}^*(\tau) \rangle = 0 \quad (D.1.6)$$

Par suite :

$$\langle \dot{A}(t) B^* \rangle = -\langle A(t) \dot{B}^* \rangle \quad (D.1.7)$$

En particulier :

$$\langle \dot{A}(t) A^* \rangle = 0 \quad (D.1.8)$$

En répétant la différentiation par rapport à  $s$  plusieurs fois, d'autres relations utiles peuvent être trouvées. Il est clair que la limite  $\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB^* \rangle$  définit la fonction de corrélation statique. A la limite  $t \rightarrow \infty$  les variables  $A(t)$  et  $B(t)$  ne sont plus corrélées :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (D.1.9)$$

Il est plus pratique de définir une observable dynamique en excluant sa moyenne et de considérer seulement leur fluctuation. Il en résulte,  $\langle A \rangle$  et  $\langle B^* \rangle$  étant tous deux nuls, par convention :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = 0 \quad (D.1.10)$$

On peut monter aisément qu'une fonction d'auto-corrélation temporelle est bornée :

$$-\langle AA^* \rangle \leq C_{AB}(t) \leq \langle AA^* \rangle \quad (D.1.11)$$

## D. 2 Fonction spectrale associée à une fonction de corrélation

Avec la convention (D.1.10), il est possible de considérer la transformée de Fourier de  $C_{AB}(t)$  :

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AB}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (D.2.1)$$

La fonction  $C_{AB}(\omega)$  est la fonction spectrale. On dit encore pouvoir spectrale ou densité spectrale. En considérant, la variable complexe  $z$ , on peut également définir sa transformée

de Laplace :

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AB}(t) \exp(iz t) dt \quad (D.2.2)$$

Celle-ci est la transformée de Mellin de la fonction spectrale :

$$\tilde{C}_{AB}(z) = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C_{AB}\omega}{z - \omega} d\omega \quad (D.2.3)$$

Ces deux fonctions sont importantes d'un point de vue théorique. Leurs propriétés sont nombreuses et on ne peut pas toutes les rapporter ici. Sans les démontrer, on retiendra les suivantes :

- $C_{AA}(\omega) \geq 0$  ,  $\forall \omega$  (D.2.4)

- $C_{AA}(\omega)$  et  $C_{AA}(t)$  sont des fonctions paires de leurs variables respectives.

- $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Re \tilde{C}_{AA}(\omega + i\varepsilon) = \pi C_{AA}(\omega)$  (D.2.5)

### D. 3 Fonction mémoire associée à une fonction de corrélation

Dans les années soixante, Zwanzig [1961] et Mori [1965] ont introduit un important outil théorique d'analyse et de compréhension des propriétés dynamiques plus particulièrement des processus liés au transport atomique. Cet outil est la fonction mémoire  $M(t)$  associée à toute fonction de corrélation  $C(t)$ . Elle est définie comme le noyau de l'équation intégral-différentielle de type convolution :

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = - \int_0^t M(t-\tau) C(\tau) d\tau \quad (D.3)$$

L'extraction de la fonction mémoire à partir de la fonction de corrélation est une tâche délicate. Le comportement de la fonction mémoire est bien connu. Il consiste en une décroissance rapide résultants de collisions binaires et une longue queue attribuée au couplage de modes collectif tels que les fluctuations de densité.

## Annexe D : Quelques propriétés des fonctions de corrélations temporelles

### D.1 Définition et propriétés générales

Pour être en mesure de discuter les propriétés dynamiques des fluides denses telles que celles relatives au transport atomique, il est utile de rappeler dans cette annexe quelques propriétés concernant les fonctions de corrélations temporelles. Il s'agit ici d'un complément au chapitre 4. On considère un fluide simple constitué de  $N$  particules pour lesquelles on ignore leurs degrés de liberté internes. Soit deux observables microscopiques  $A(t)$  et  $B(t)$  décrivant les propriétés dynamiques d'une particule (propriété individuelle) ou celles du système dans son ensemble (propriété collective). Une observable microscopique est par définition une fonction des coordonnées  $t$  des impulsions instantanées. On définit la fonction de corrélation temporelle associée à ces deux variables par la moyenne sur un ensemble statistique ou bien, ce qui est équivalent d'après le théorème ergodique, la moyenne temporelle suivante:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (D.1.1)$$

$$\text{Que l'on peut écrire : } C_{AB}(t', t'') = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t' + \tau) B^*(t'' + \tau) d\tau \quad (D.1.2)$$

Dans cette définition,  $B^*(t)$  désigne le complexe conjugué de  $B(t)$  et les crochets signifient la moyenne temporelle ou la moyenne sur un ensemble statistique en question. Pour un système à l'équilibre la fonction de corrélation ne dépend pas du choix de l'origine des temps. Si on pose  $t'' = s$  et  $t' = s + t$ , la fonction de corrélation dépend uniquement de l'intervalle de temps  $t = t' - t''$ . En tirant avantage de cette invariance par translation dans le temps, l'équation (D.1.2) peut s'écrire :

$$C_{AB}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t + \tau) B^*(\tau) d\tau \quad (D.1.3)$$

De sorte que l'on a la notation compacte :

$$C_{AB}(t) = \langle A(t) B^*(0) \rangle \quad \text{Ou} \quad \text{mieux} \quad C_{AB}(t) = \langle A(t) B^* \rangle \quad (D.1.4)$$

Une classe importantes de propriétés comme les propriétés de transport atomique (chapitre IV), sont décrites dans le cas où  $A$  et  $B$  sont identiques. On appelle fonction d'auto-corrélation temporelle la quantité :

$$C_{AA}(t) = \langle A(t) A^*(0) \rangle \quad (D.1.5)$$

Le caractère stationnaire implique :

$$\frac{d\langle A(t+\tau) B^*(\tau) \rangle}{d\tau} = \langle \dot{A}(t+\tau) B^*(\tau) \rangle + \langle A(t+\tau) \dot{B}^*(\tau) \rangle = 0 \quad (D.1.6)$$

Par suite :

$$\langle \dot{A}(t) B^* \rangle = -\langle A(t) \dot{B}^* \rangle \quad (D.1.7)$$

En particulier :

$$\langle \dot{A}(t) A^* \rangle = 0 \quad (D.1.8)$$

En répétant la différentiation par rapport à  $\tau$  plusieurs fois, d'autres relations utiles peuvent être trouvées. Il est clair que la limite  $\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB^* \rangle$  définit la fonction de corrélation statique. A la limite  $t \rightarrow \infty$  les variables  $A(t)$  et  $B(t)$  ne sont plus corrélées :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (D.1.9)$$

Il est plus pratique de définir une observable dynamique en excluant sa moyenne et de considérer seulement leur fluctuation. Il en résulte,  $\langle A \rangle$  et  $\langle B^* \rangle$  étant tous deux nuls, par convention :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = 0 \quad (D.1.10)$$

On peut montrer aisément qu'une fonction d'auto-corrélation temporelle est bornée :

$$-\langle AA^* \rangle \leq C_{AB}(t) \leq \langle AA^* \rangle \quad (D.1.11)$$

## D. 2 Fonction spectrale associée à une fonction de corrélation

Avec la convention (D.1.10), il est possible de considérer la transformée de Fourier de  $C_{AB}(t)$  :

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AB}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (D.2.1)$$

La fonction  $C_{AB}(\omega)$  est la fonction spectrale. On dit encore pouvoir spectrale ou densité spectrale. En considérant, la variable complexe  $z$ , on peut également définir sa transformée

de Laplace :

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AB}(t) \exp(iz t) dt \quad (D.2.2)$$

Celle-ci est la transformée de Mellin de la fonction spectrale :

$$\tilde{C}_{AB}(z) = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C_{AB}\omega}{z - \omega} d\omega \quad (D.2.3)$$

Ces deux fonctions sont importantes d'un point de vue théorique. Leurs propriétés sont nombreuses et on ne peut pas toutes les rapporter ici. Sans les démontrer, on retiendra les suivantes :

$$- \quad C_{AA}(\omega) \geq 0 \quad , \quad \forall \omega \quad (D.2.4)$$

-  $C_{AA}(\omega)$  et  $C_{AA}(t)$  sont des fonctions paires de leurs variables respectives.

$$- \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Re \tilde{C}_{AA}(\omega + i\varepsilon) = \pi C_{AA}(\omega) \quad (D.2.5)$$

### D. 3 Fonction mémoire associée à une fonction de corrélation

Dans les années soixante, Zwanzig [1961] et Mori [1965] ont introduit un important outil théorique d'analyse et de compréhension des propriétés dynamiques plus particulièrement des processus liés au transport atomique. Cet outil est la fonction mémoire  $M(t)$  associée à toute fonction de corrélation  $C(t)$ . Elle est définie comme le noyau de l'équation intégral-différentielle de type convolution :

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = - \int_0^t M(t-\tau) C(\tau) d\tau \quad (D.3)$$

L'extraction de la fonction mémoire à partir de la fonction de corrélation est une tâche délicate. Le comportement de la fonction mémoire est bien connu. Il consiste en une décroissance rapide résultants de collisions binaires et une longue queue attribuée au couplage de modes collectif tels que les fluctuations de densité.

## Annexe E : Constantes physiques et systèmes d'unités utilisés

### E.1 Constantes physiques

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ Rydberg} = 0.5 \text{ Hartree} = 13.606 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ Poise} = 0.1 \text{ Pascal} \cdot \text{seconde}$$

$$1 \text{ Calorie} = 4.18 \text{ Joules}$$

|   |   |
|---|---|
| Vitesse de la lumière :                       | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m / s}$                  |
| Constante de Planck :                         | $\hbar = h / 2\pi = 1.05457266 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ |
| Charge élémentaire :                          | $q = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$                  |
| Charge élémentaire :                          | $e = 4.803 \times 10^{-10} \text{ franklins}$               |
| Masse de l'électron au repos :                | $m = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$                  |
| Constante de structure fine :                 | $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137.0359895$                    |
| Rayon de Bohr :                               | $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$                   |
| Constante de Boltzmann :                      | $k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J / K}$              |
| Nombre d'Avogadro :                           | $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ particules /mole}$   |
| Unité atomique d'énergie :                    | $1 \text{ hartree} = 27.221 \text{ eV}$                     |
| Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : | $-E_{I\infty} = 1 \text{ ryd} = 13.606 \text{ eV}$          |

On notera que : 
$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0}$$

### E.2 Système d'unités atomiques

En physique théorique, il est d'usage d'utiliser ce système d'unités rationalisées dans lequel les constantes physiques suivantes prennent la valeur unité :

$\hbar = 1$  (constante de Planck)

$e = 1$  (charge de l'électron)

$m = 1$  (masse de l'électron au repos)

L'unité de mesure naturelle d'une grandeur physique s'exprime alors en fonction des unités fondamentales suivantes :

- longueur :  $\frac{\hbar^2}{m e^2}$  (rayon de Bohr)

- temps :  $\frac{\hbar^3}{m e^4}$

- énergie :  $\frac{m e^4}{\hbar^2}$  (définit le Hartree)

### E.3 Système d'unités réduites

On adopte ce système d'unités dans les méthodes de simulations par dynamique moléculaire (DM) ou par la méthode Monte Carlo. Si l'objet d'une simulation par DM porte sur un ensemble de particules interagissant mutuellement via un potentiel de paire, ce système d'unités est défini de manière à ce que les unités fondamentales soient la masse  $m$  d'une particule, le minimum du potentiel ( $-U$ ) et la position  $R$  de ce dernier. Pour toute autre grandeur  $G$  considérée, l'unité de mesure  $g$  est dérivée de son équation aux dimensions. La valeur de  $G$  en unité réduite est le rapport  $G^* = G/g$ . Pour les exemples ci-dessous, l'expression de  $g$  est donnée en fonction de  $m$ ,  $R$  et  $U$ .

|   |   |
|---|---|
| Masse : $m$                               | Temps : $R(m/U)^{1/2}$                      |
| Longueur : $R$                            | Tension superficielle : $U/R^2$             |
| Energie : $U$                             | Température : $U/k_B$                       |
| Vitesse : $(U/m)^{1/2}$                   | Accélération : $U/mR$                       |
| Force : $U/R$                             | Moment d'une force : $U$                    |
| Quantité de mouvement : $(mU)^{1/2}$      | Moment cinétique : $R(mU)^{1/2}$            |
| Pression : $U/R^3$                        | Densité de particules : $1/R^3$             |
| Coefficient de diffusion : $R(U/m)^{1/2}$ | Coefficient de viscosité : $(mU)^{1/2}/R^2$ |

## Bibliographies

- Alder B. J. and Wainwright T. E.; J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)
- Alder B. J. and Wainwright T. E.; Phys. Rev. **A1**, 18 (1970)
- Allen M. P. and Tildesley D. J.; *"Computer Simulation of Liquids"*, Clarendon Press. Oxford, (1990).
- Andersen H. C. and Chandler D.; J. Chem. Phys. **55**, 1497 (1971).
- Andersen H. C., Chandler D. and Weeks J. D.; J. Chem. Phys. **56**, 3812 (1972).
- Animalu A.O.E ; Phil. Mag. **11**, 379 (1965).
- Animalu A.O.E ; Phil. Mag. **12**, 529 (1965).
- Animalu A.O.E and Heine V; Phil. Mag. **12**, 1249 (1965).
- Animalu A.O.E.; Phys. Rev. B **8**, 3542 (1973)
- Antončik E; J. Phys. Chem. Solids **10**, 314 (1959).
- Ashcroft N. W.; Phys. Lett. **23**, 48 (1966).
- Ashcroft N. W. and Langreth D. C.; Phys. Rev. **159**, 500 (1967).
- Ashcroft N. W. ; J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) **1**, 232 (1968).
- Austin B.J, Heine V, and Sham L.J ; Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
- Bachelet G.B, Haman D.R, and Schlüter M ; Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- Balucani U., Torcini A., and Vallauri A., Phys. Rev. B **47**, 3011 (1993)
- Balucani U. and Zoppi M.; *"Dynamics of the liquid state"*, Clarendon Press Oxford, (1994)
- Barker J. A. and Henderson D.; J. Chem. Phys. **47**, 2856 (1967).
- Barker J. A. and Henderson D.; Phys. Rev. **A 4**, 806 (1971).
- Barker J. A. and Henderson D.; Rev. Mod. Phys. **48**, 587 (1976).
- Bhatia B. and Thornton D. E.; Phys. Rev. **B2**, 3004 (1970).
- Bhuiyan G. M., Bretonnet J. L., Gonzalez L E and Silbert M.; J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 7651-7660.
- Born M and Oppenheimer J.R ; Ann. Phys. **84**, 457 (1927)
- Bretonnet J. L. ; *Thèse de Doctorat d'Etat*, université de Metz, 1982.

Bretonnet J. L., Bhuiyan G. M., and M Silbert M.; *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 5359–5370.

Bretonnet J. L., *Thèse de Doctorat d'Etat* (Université de Metz, 1982).

Egelstaff P. A.; *"An Introduction to the Liquid State"*, Oxford University Press, (1992).

Ceperley D.M and Alder B.J ; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 565 (1980)

Cohen M.H and Heine V ; *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).

Cohen M.L and Heine V ; in *Solid State Physics*, Vol. 24, edited by Ehrenreich H., F. Seitz, and Turnbull (Academic, New York, 1970).

Cohen T , Diu B et Laloë F, *"Mécanique quantique "*, édi. Hermann, Paris, 1973.

Crawley A. F. *Int. Met. Rev.* **19**, 32, 1974.

Dagens L. ; *Phys. F: Metal Phys.*, 11, 2327 (1981)

Drude P ; *Ann. Physik* **1**, 566 (1900).

Gasser J.G, *Thèse*, Université de Metz, 1982

Gear C. W.; *"The Numerical Integration of Ordinary Differential Equations of Various Order"* Report ANL 7126, Argonne National Laboratory (1966).

Gear C. W.; *"Numerical Initial value Problems in Ordinary Differential Equations"*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1971).

Geldart D.J.W and Vosko S.H ; *Can. J. Phys.* **44**, 2137 (1966).

Gell-Mann M and Brueckner K.A ; *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).

Gold A.V ; *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A251**, 85 (1958).

Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Meyer A., and Silbert M.; *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 4465 (1996).

Gonzalez D. J., Gonzalez L. E., and Lopez J. M., and Stott M. J.; *Phys. Rev. E* **69**, 875 (2004).

Hafner J. ; *"From Hamiltonians to Phase Diagrams"*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1986.

Hansen J. P. and Mac Donald I. R.; *"Theory of Simple Liquids "*, Acad. Press, New York (1986).

Harchaoui N. ; *Thèse de Doctorat*, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), 2010.

Harchaoui N., Hellal S., Gasser J. G., and Grosdidier B.; *Phil. Mag.* **90**; 1307 (2010).

Hellal S. ; *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), 2006.

Harrison W.A, *"Pseudopotentials in the Theory of Metals"*, Benjamin, New York 1966.

Harrison W.A ; Phys. Rev. **181**, 1036 (1969).

Heine V and Abarenkov I.V ; Phil. Mag. **9**, 451 (1964).

Heine V and Weaire D ; in “ *Solid State Physics* ”, Vol. 24, edited by Ehrenreich H., F. Seitz, and Turnbull (Academic, New York, 1970).

Hellal S, Gasser J.G, and Issolah A ; Phys. Rev. B **68**,94204 (2003).

Herring C., Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).

Hohenberg P. and Kohn W., Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).

Hubbard J ; Proc. Roy. Soc. A **243**, 336 (1957).

Ichimaru S and Utsumi K ; Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981).

Iida T. and Guthrie R. I. L., *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press-Oxford, 1993.

Kitajima M., Saito K., and Shimoji M.; “Shear Viscosity of Liquid Na-K Alloys”, Trans. JIM Vol.7, 582 (1976)

Jacobs R. E. and Andersen H. C.; Chem. Phys. **10**, 73 (1975)

Kittel C ; “Théorie quantique du Solide”, Dunod, Paris, 1967.

Kleinman L ; Phys. Rev. **160**, 585 (1967).

Kohn W and Sham L.J ; Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).

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

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

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

Landau L. et Lifchitz ; “*Mécanique quantique* ”, éd. Mir (trad.), Moscou, 1967

Langreth D.C ; Phys. Rev. **181**, 753 ( 1969).

Lebowitz J. L. and Percus J. K.; Phys. Rev. **144**, 251 (1966).

March N. H. and Tosi M. P., “*Introduction to Liquid State Physics*”, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002

Messiah A., *Quantum Mechanics*, North-Holland Publ. Amsterdam, 1962

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

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

Moriarty J.A ; Phys. Rev. **B16**, 2537 (1977).

Moriarty J. A.; Phys. Rev. B **26**, 1754 (1982)

Mott N.F and Jones H ; “*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*”, Clarendon Press, Oxford, 1936.

Munster A. Thermodynamique des processus irréversibles (PUF, 1965)

Ornstein L. S. and Zernike F.; Proc. Akad. Sci. (Amsterdam) **17**, 793 (1914).

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

Overhauser A.W ; Phys. Rev. B **3**, 1888 (1971).

Parr R.G and Yang W ;“*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*” (Oxford Science, Oxford, 1989).

Percus J. K. and Yevick G. J.; Phys. Rev. **110**, 1 (1958).

Percus J. K.; Phys. Rev. Lett. **8**, 462 (1962).

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

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

Regnaut C.; *Thèse de Doctorat d’Etat* (Université Paris VI, 1982).

Saidani N.; Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011)

Sham L.J ; Proc. Roy. Soc. A **283**, 33 (1965).

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

Shaw R.W ; *Thesis*, Stanford University, 1968.

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

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

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

Shimoji M. and Itami I., “*Atomic Transport in Liquid Metals*”; Trans. Tech., Aedermannsdorf, 1986.

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

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

Slater J.C ; Phys. Rev. **35**, 210 (1930).

Sommerfeld A ; Z. Physik **47**, 1 (1928).

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

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

Trullas J. and Padro J.A.; J. Chem. Phys. **99**, 3983 (1993); Phys. Rev. E **50**, 1162 (1994).

Utsumi K and Ichimaru S ; Phys. Rev. B **22**, 5203(1980).

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

Verlet L. and Levesque D.; Physica 36, 254 (1967).

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

Verlet L and Weis J. J.; Phys. Rev. **A5**, 939 (1972).

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

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

Weeks J. D., Chandler D., and Andersen H. C. ; J. Chem. Phys. **54**, 5237 (1971).

Wertheim M. S.; Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).

Wills J.M. and Harrison W. A.; Phys. Rev. B **28**, 4363 (1983)

Wood W. W.; *Molecular dynamics simulation of statistical mechanical systems*, Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, Varenna, 3 (1985).

Ziman J. M., Phil. Mag. 6, 1013 (1961)