



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude d'alliages de métaux simples à seuil de démixtion par la méthode des pseudopotentiels : cas du lithium-sodium et de l'aluminium-indium

Aziza Takhtoukh Khayoussef

► **To cite this version:**

Aziza Takhtoukh Khayoussef. Contribution à l'étude d'alliages de métaux simples à seuil de démixtion par la méthode des pseudopotentiels : cas du lithium-sodium et de l'aluminium-indium. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ023S . tel-01748996

**HAL Id: tel-01748996**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748996>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THESE

Présentée à l'Université Paul Verlaine-Metz

par

Aziza TAKHTOUKH épouse KHAYOUSSEF

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Metz

Spécialité : physique

## **Contribution à l'étude d'alliages de métaux simples à seuil de démixtion par la méthode des pseudopotentiels : cas du Lithium-Sodium et de l'Aluminium-Indium**

Soutenue le 29 octobre 2007

devant le jury d'examen composé de :

**MM.**

<b>C. BICHARA</b>	Directeur de recherche CNRS, Univ. de Marseille, Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline	<b>Rapporteur</b>
<b>B. LEGENDRE</b>	Professeur, Univ. Paris sud XI, Faculté de Pharmacie	<b>Rapporteur</b>
<b>N. JAKSE</b>	Professeur à l'INPG de Grenoble, Sciences et Génie des Matériaux, LTPCM	<b>Examineur</b>
<b>V. RUSSIER</b>	Chargé de recherche CNRS, Univ. de Paris XII, Institut de Physique et Chimie	<b>Examineur</b>
<b>J.G. GASSER</b>	Professeur, Univ. Paul Verlaine-Metz, LPMD	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>B. GROSDIDIER</b>	Maître de conférences, Univ. Paul Verlaine-Metz, LPMD	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>C. REGNAUT</b>	Professeur, Univ. Paris XII, LPMC	<b>Directeur de thèse</b>

*A mes parents*

*A Abdallah et Fadi*

*A mes frères et sœur*

## ***Remerciements***

Je tiens à remercier le professeur Jean Georges Gasser qui m'a accueilli au sein du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz ainsi que le docteur Benoît Grosdidier. Tous deux ont su m'orienter vers l'étude des alliages métalliques et participé au co-encadrement critique de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur Christian Regnaut de m'avoir accueilli dans le Groupe de physique des milieux denses à l'Université de Paris 12. Il a dirigé ce travail et suivi en détail avec constance, patience et rigueur scientifique sa progression malgré ses multiples obligations à la vice présidence de l'Université.

J'adresse aussi mes remerciements au professeur Saïd Amokrane pour m'avoir accueilli au laboratoire Physique des Liquides et Milieux Complexes (PLMC), et pour ses très précieux conseils.

Je remercie les autres membres du jury, Messieurs Christophe Bichara et Bernard Legendre, qui ont bien voulu rapporter sur ce travail, ainsi que Noël Jakse qui, sous la présidence de Monsieur Vincent Russier, ont aimablement accepté de juger cette thèse.

Je remercie particulièrement le Docteur Slimane Hellal, qui par delà la méditerranée m'a aidé à comprendre la méthode des pseudopotentiels. En me fournissant les programmes de calcul du pseudopotentiel de Bachelet ainsi que ceux de la dynamique moléculaire, un temps précieux a été gagné pour mener à bien notre étude de la démixtion.

Je souhaite remercier tous les membres des différents laboratoires de recherches qui ont participé à l'avancement de cette thèse :

Tous les jeunes docteurs : Abderahime Ayadim et Jean Guillaume Malherbe pour leurs conseils et leurs aides, Lucas Levrel pour sa relecture attentive, mais plus que tout,

Diane Muller du Laboratoire de physique structurale des molécules et des matériaux, non seulement pour ses conseils et son aide pour la mise en page du manuscrit mais encore parce que j'ai eu de la chance de trouver en elle la meilleure collègue au quotidien. Travailler c'est bien, mais dans une ambiance chaleureuse et détendue c'est encore mieux.

Outre les membres du PLMC Christian Regnaut, Saïd Amokrane, Abderahime Ayadim, Jean Guillaume Malherbe, Lucas Levrel, déjà cités je ne saurais oublier Philippe Germain du PLMC et les autres membres du LPS2M le professeur Alain Michalowicz, Jacques Moscovici et Karine Provost pour leur sympathie et gentillesse.

Enfin un grand merci à mes parents, mon mari, mes frères Rachid, Talal, Majid et Yassine à ma sœur Nassira & et son mari Khatir pour leur soutien et encouragement constants.

## Introduction générale

Si la métallurgie commence avec l'âge de bronze, l'interrogation sur les conditions dans lesquelles se mélangent ou de séparent les composants d'un alliage remonte à l'alchimie du Moyen Âge. Cette quête perdure encore à notre époque chez les physiciens, les chimistes et les métallurgistes à travers l'approche quantique des matériaux métalliques pour envisager de nouvelles applications. L'approche la plus moderne pour comprendre intimement les alliages métalliques et leurs multiples phases, repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité associée à la simulation par dynamique quantique moléculaire, qui consiste à recalculer les configurations électroniques et les forces effectives interioniques à chaque déplacement des ions. Cette approche, pour étudier la stabilité d'un alliage liquide et ses changements de phase est sans conteste la plus élaborée. Cependant, les études systématiques d'alliages binaires ou ternaires par de telles approches restent le plus souvent prohibitives en raison de temps de calcul considérables, sauf à réduire l'échantillon à un nombre limité d'atomes. Ainsi la théorie des pseudopotentiels (qui repose sur le développement en perturbation de l'hamiltonien du métal), appliquée aux alliages liquides au début des années 1970 (Shimoji 1977), conserve à notre avis, malgré certains défauts, son utilité pour prédire des tendances et surtout pour dégager un petit nombre de paramètres pertinents caractéristiques du phénomène étudié (Young 1992). C'est le point de vue qui est défendu dans ce travail, dont l'objectif est de mieux comprendre les paramètres qui caractérisent les alliages à seuil de démixtion.

Si les alliages liquides tendant à associer les atomes d'espèces différentes et à former des composés définis à l'état solide sont les plus nombreux et les plus étudiés, ceux qui ont la tendance inverse le sont beaucoup moins. Singh et Sommer (1997) ont effectué une revue très complète de cette classe d'alliages. Leur synthèse souligne le nombre restreint d'études théoriques fondamentales sur ce type d'alliage, en dépit de leur intérêt en nanotechnologies et dans des applications notables, comme la réalisation de dispersions au sein d'une matrice métallique pour accroître la résistance mécanique, ou pour favoriser la lubrification.

Dans ce mémoire nous nous intéressons à cette catégorie d'alliages. Leur étude expérimentale a conduit à de nombreux modèles et règles empiriques pour expliquer leurs propriétés thermodynamiques et leur diagramme de phase. L'approche quantique est nécessaire pour tenter de comprendre l'origine précise de la non-miscibilité de ces alliages sur un large domaine de concentrations. La théorie des pseudopotentiels permet d'obtenir une

représentation des interactions effectives interioniques, et la théorie des liquides permet de déterminer la structure à partir de ces interactions par différentes méthodes (analytiques, numériques, ou de simulation). Si l'on s'intéresse aux liquides purs, on peut considérer que cette approche est suffisante pour prédire quantitativement les propriétés structurales et thermodynamiques des métaux simples à liaison s-p, à l'état solide ou liquide (Young 1992), mais en ce qui concerne les métaux de transition, la situation est radicalement différente, en ce sens que certains pseudopotentiels locaux ont pu permettre de décrire la structure du liquide (Regnaut 1989), alors que des modèles *premiers principes* échouent dans cette perspective (Hafner 1986). L'extension de la théorie des pseudopotentiels, aux alliages n'apparaît donc crédible que pour ceux constitués de métaux simples à liaison s-p. Cette extension a permis un certain nombre d'avancées sur ces alliages, mais avec beaucoup d'interrogations. En effet, un des inconvénients majeur de la théorie précédente est qu'elle introduit une variété de pseudopotentiels écrantés possibles, en raison de la diversité des modèles d'interaction électron-ion d'une part, et des modèles d'écrantage de cette interaction par les électrons de conduction d'autre part. Cette non-unicité de l'interaction effective entre les ions du métal donne une impression de grande incertitude pour prévoir sa structure d'équilibre et certaines propriétés thermodynamiques. Néanmoins, les récentes études convergent vers une représentation d'écrantage autocohérente (Hellal et coll. 2003), de sorte que l'on peut admettre que la différence entre les représentations de l'interaction effective interionique provient, pour l'essentiel, du choix du pseudopotentiel lui-même. Dans ces conditions, deux questions se posent : d'une part l'aptitude du pseudopotentiel à décrire le métal pur, d'autre part sa transférabilité à l'alliage. Si ces deux conditions ne sont pas remplies, il est clair alors que le concept de pseudopotentiel perd beaucoup de son intérêt. La présente étude dédiée aux alliages à seuil de démixtion est donc guidée par cette question : les pseudopotentiels les plus adéquats sont-ils : ceux basés sur les principes premiers, non locaux, et sans paramètre déduits des orbitales électroniques, ou bien ceux, locaux, qui ne comportent que quelques paramètres obtenus à partir des propriétés macroscopiques du métal ?

Pour cela, le passage du métal pur à l'alliage a été mené ici pas à pas selon la démarche suivante :

- i) choisir un pseudopotentiel acceptable, qui doit d'abord assez bien décrire le métal pur et en particulier dans l'état liquide qui nous intéresse ici ;
- ii) comprendre la démixtion d'un alliage à partir des interactions effectives  $V_{ab}(r)$ , ce qui exclut une étude énergétique qui fait intervenir des termes indépendants de cette interaction.

Cette approche repose alors sur une étude **systematique** des facteurs de structure partiels  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{ab}(q)$  et  $S_{bb}(q)$  relatifs aux espèces  $a$  et  $b$  et sur l'utilisation d'une **methode simple** de calcul (et donc approximative), issue de la théorie des liquides, pour calculer  $S_{ab}(q)$  à partir des interactions effective interioniques correspondantes  $V_{aa}(r)$ ,  $V_{ab}(r)$  et  $V_{bb}(r)$  avant de procéder aux simulations ;

iii) conclure sur la démixtion : est-elle sensible au modèle de pseudopotentiel susceptible de décrire le métal pur, et au paramétrage spécifique du pseudopotentiel de chaque composant.

Cette démarche nous a conduit à présenter notre étude de la façon suivante. Dans le premier chapitre sont présentés des rappels sur la théorie bien connue des pseudopotentiels (Cohen et Heine 1970), le choix d'un écrantage optimal, puis les pseudopotentiels pris en compte dans l'étude : i) ceux issus de premiers principes, non locaux et sans paramètre, ii) ceux issus de premiers principes locaux et à paramètres ajustés sur les propriétés du métal dense, iii) des pseudopotentiels empiriques locaux et à paramètres ajustés sur la structure du liquide pur, iv) des pseudopotentiels locaux et spécifiques.

Dans le second chapitre, nous présentons un aperçu de la théorie des liquides, et nous introduisons les méthodes que nous utilisons dans ce travail, essentiellement les méthodes de perturbation et la dynamique moléculaire.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la problématique des alliages à seuil de démixtion, et nous justifions d'abord le choix des alliages LiNa et AlIn pour cette étude. Nous rappelons également le formalisme de Bhatia et Thornton (1970), qui est le mieux adapté pour visualiser la démixtion dans les alliages à partir de la diffusion de neutron aux petits angles sur le facteur de structure partiel concentration-concentration.

Le quatrième chapitre concerne une question qui a ressurgi après le travail fondateur de Biben et Hansen (1991), celle de la **réaction monotectique** dans un mélange de sphères rigoureusement dures très dissymétriques en taille. Cette transition de phase est maintenant couramment admise, après avoir été mise en évidence, par la résolution des équations d'Orstein-Zernike au moyen d'équations intégrales évoluées et par simulation. Nous l'avons étudiée sous un autre angle, celui des valeurs au contact des fonctions de corrélation de paire. Comme nous l'expliquons, les alliages liquides métalliques seront peu concernés par cette problématique, envisagée dans la synthèse de Singh et Sommer, sauf à admettre la contribution de gros agrégats avec les atomes isolés au cours de la nucléation. Ce chapitre peut être sauté en première lecture si le lecteur le souhaite.

Le dernier et principal chapitre rassemble les résultats essentiels de l'étude et comporte deux parties. Dans la première sont examinés les facteurs de structure des corps purs Li, Na, Al et In, obtenus par la méthode de l'approximation de la phase aléatoire optimisée à partir de chacun des pseudopotentiels présentés au chapitre I, ce qui permet de les sélectionner soit d'en ajuster les paramètres (de façon à obtenir une représentation optimale notamment dans la région des petits angles). Dans la seconde partie, nous étudions systématiquement les alliages LiNa et AlIn, au voisinage de leur composition critique puis sur toute la gamme de concentration, à l'aide de la méthode plus simple de la phase aléatoire, en veillant à la justifier. Puis, nous effectuons un petit nombre de comparaisons avec la dynamique moléculaire, qui montrent une certaine complémentarité entre les différentes méthodes pour mieux cerner la divergence des facteurs de structure au voisinage du point critique ou de la spinodale du mélange.

Dans la conclusion, sont évoqués les principaux enseignements de l'étude, sa place par rapport aux méthodes de dynamique moléculaire quantique (Car et Parrinello 1985, González et coll. 2004) et des développements possibles.

### **Bibliographie de l'introduction**

- Bathia A.B. and Thornton D. E., Phys. Rev. B (1970) **2**, 3004  
Biben T. and Hansen J. P., Phys. Rev. Lett. (1991) **66**, 2215  
Car R. and Parrinello M. Phys. Rev. Lett. (1985) **55**, 2471  
González L. E., González D. J., Lopez J. M. and Stott M. J. Phys. Rev. E (2004) **69**, 031205  
Hafner J., *From Hamiltonians to Phase diagrams* (1986), Ed. Springer Berlin  
Hellal S., Gasser J. G. and Arezki I., Phys. Rev. B (2003) **68**, 094204.  
Regnaut C., Z. Phys. B condensed matter (1989) **76**, 179  
Shimoji M., *Liquid metals*, Academic Press, New York (1977)  
Singh R. N. and Sommer F., Rep. Prog. Phys. (1997) **60**, 57  
Waseda Y., *The Structure of non Crystalline Materials*, Mc Graw-Hill. New York (1980)  
Young W. H., Rep. Prog. Phys. (1992) **55**, 1769

Diane Muller du Laboratoire de physique structurale des molécules et des matériaux, non seulement pour ses conseils et son aide pour la mise en page du manuscrit mais encore parce que j'ai eu de la chance de trouver en elle la meilleure collègue au quotidien. Travailler c'est bien, mais dans une ambiance chaleureuse et détendue c'est encore mieux.

Outre les membres du PLMC Christian Regnaut, Saïd Amokrane, Abderahime Ayadim, Jean Guillaume Malherbe, Lucas Levrel, déjà cités je ne saurais oublier Philippe Germain du PLMC et les autres membres du LPS2M le professeur Alain Michalowicz, Jacques Moscovici et Karine Provost pour leur sympathie et gentillesse.

Enfin un grand merci à mes parents, mon mari, mes frères Rachid, Talal, Majid et Yassine à ma sœur Nassira & et son mari Khatir pour leur soutien et encouragement constants.

# **Chapitre I**

## **Interaction effective interionique dans les alliages d'après la théorie des pseudopotentiels**

# Chapitre I : Interaction effective interionique dans les alliages d'après la théorie des pseudopotentiels

## I. Introduction

La théorie des pseudopotentiels est bien connue (Harrison 1966, Cohen et Heine 1970), elle convient surtout aux métaux simples et leurs alliages dans le cas où les états des électrons liés (électrons de cœur) sont bien séparés de ceux des électrons de conduction (électrons libres). Le concept de pseudopotentiel a été introduit à l'origine par Phillips, Kleinman et Antončik en 1959, et permet l'étude théorique des métaux simples à partir des principes premiers en évitant un calcul de tous les électrons. Harrison (1969) a étendu la théorie des pseudopotentiels aux métaux de transition et aux terres rares. Cependant, cette extension présente des difficultés quant à la validité d'une description en terme d'interaction effective de paire (Moriarty 1982). Par conséquent, ces classes de métaux ne sont pas concernées ici. Dans ce chapitre, nous rappelons la méthode des pseudopotentiels dans ses grandes lignes. L'objectif est de présenter un certain nombre de modèles, qui seront utilisés dans ce travail. Notre but, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction générale, est d'examiner dans quelle mesure cette théorie peut prédire la démixtion dans les alliages.

## II. Description quantique du métal : énergie totale et fonction d'onde

Du point de vue macroscopique, un échantillon métallique contenant  $N$  atomes contient  $N$  noyaux et  $NZ_a$  électrons,  $Z_a$  étant le numéro atomique. L'équation de Schrödinger (ES) permettant de décrire le système à l'échelle atomique est celle d'un système de  $N(Z_a+1)$  particules. L'ES indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}_M \psi_M(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha) = E_M \psi_M(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha) \quad (1)$$

$\vec{r}_j$  désigne ici l'ensemble des positions des électrons ( $j=1, NZ_a$ ) et  $\vec{R}_\alpha$  l'ensemble des positions des noyaux ( $\alpha=1, N$ ).  $\psi_M(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)$  est la fonction d'onde totale, et  $E_M$  l'énergie totale du métal. Le hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H}_M = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

$\hat{T}$  désigne l'opérateur énergie cinétique et  $\hat{V}$  l'opérateur énergie potentielle. Les indices  $n$  et  $e$  signifient respectivement noyau et électron.  $N=6,02 \cdot 10^{23}$  si l'on se réfère à une mole, le nombre de variables de l'ES est donc considérable. La résolution de (1) est rendue possible grâce à trois approximations fondamentales de nature différente :

- Approximation adiabatique
- Approximation de champ moyen
- Approximation des petits cœurs

## II.1 Approximation adiabatique

Cette approximation, due à Born et Oppenheimer (1927), prend en compte le fait que la masse des noyaux est très supérieure à celle des électrons. Dans ces conditions, les électrons peuvent être décrits à partir d'une ES pour une configuration instantanée des noyaux  $\{\vec{R}_\alpha\}$ .

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha) \quad (3)$$

avec 
$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (4)$$

de sorte que 
$$\hat{H}_M = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e(\vec{R}_\alpha) \quad (5)$$

$E_e(\vec{R}_\alpha)$  est l'énergie des électrons pour la configuration instantanée des noyaux.

## II.2 Approximation du champ moyen : Hamiltonien monoélectronique

La résolution de l'équation (3) présente encore des difficultés puisqu'il s'agit d'un problème à  $N_e$  corps avec ( $N_e = NZ_\alpha$ ). Pour réduire ce problème à un corps, il faut remplacer le potentiel de tous les électrons par un potentiel moyen ou effectif. Ce dernier sera déterminé de façon autocohérente à partir de l'équation de Poisson en considérant la densité électronique

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \quad (6)$$

dans laquelle  $\psi_j(\vec{r})$  est la fonction d'onde associée à l'orbitale électronique de l'électron  $j$ .

Le passage de l'équation (3) à une ES monoélectronique peut se faire par la méthode variationnelle de Hartree-Fock (Slater 1930) ou par la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) de Kohn et Sham (1965). Dans le cas de la première méthode, la fonction d'onde  $\psi_e$  est factorisée sous la forme :

$$\psi_e(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N_e}) \quad (7)$$

Dans cette expression, la valeur de chaque fonction d'onde  $\psi_j$  ne dépend que de la position  $\vec{r}_j$  de l'électron concerné, la configuration  $\{\vec{R}_\alpha\}$  des noyaux étant fixée.

Dans ces conditions on parvient à l'ES monoélectronique :

$$\hat{h}_e \psi_j(\vec{r}) = \left[ \hat{t}_e + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi_j(\vec{r}) = E_j \psi_j(\vec{r}) \quad (8)$$

où l'opérateur potentiel  $\hat{V}(\vec{r})$  s'exprime de la façon suivante (Kohn-Sham, 1965) :

$$\hat{V}(\vec{r}) = V(\vec{r}) = V_{\text{noyau}}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (9)$$

Cette expression fait apparaître, en plus du terme classique d'interaction de champ moyen (deuxième terme de l'équation), le potentiel d'échange corrélation  $V_{xc}(\vec{r})$ . A ce stade, la solution de l'équation (9) ne peut être obtenue sans l'aide d'approximations supplémentaires, car le potentiel  $V(\vec{r})$  est intense devant l'énergie cinétique. Le terme  $V_{xc}(\vec{r})$  doit aussi être calculé avec certaines approximations qui doivent être validées pour le métal concerné.

### II.3 L'approximation des petits cœurs

Cette approximation est indispensable pour que  $V_{xc}(\vec{r})$  soit calculable selon la méthode DFT-LDA (*linear density approximation*) proposée par Kohn-Sham, qui suppose que la densité  $n(\vec{r})$  doit rester petite. L'approximation des petits cœurs consiste à séparer les électrons de cœur (ou électrons liés) de ceux qui participent à la conduction métallique. Cela permettra d'ignorer les corrélations entre les électrons de valence et les électrons de cœur ainsi que les corrélations entre les électrons de cœurs appartenant à deux ions voisins. Cette approximation convient pour les métaux simples, mais elle pose encore de sérieux problèmes pour les métaux de transition, les terres rares et les actinides. Les électrons de cœur sont

supposés bien localisés dans les métaux simples et leurs alliages. La conduction métallique est assurée par les électrons libres. Le fait que la fonction d'onde de ces électrons doit être orthogonale à celle des électrons de cœur implique que cette dernière ne peut pas être uniquement représentée par des ondes planes. L'approximation des petits cœurs, permet donc de restreindre l'équation (8) aux seuls électrons de valence, soit :

$$\hat{h} \psi_i(\vec{r}) = \left[ \hat{t} + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (10)$$

Ici l'opérateur  $\hat{V}(r)$  prend la forme :

$$\hat{V}(r) = \hat{V}_0(\vec{r}) + \int \frac{n_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (11)$$

où l'expression de l'opérateur potentiel  $\hat{V}_0(\vec{r})$  est donnée, par exemple, dans la thèse de S. Hellal (2005).  $n_v(\vec{r})$  est la densité électronique des électrons de valence.

La résolution de l'équation (10) permet de déterminer l'énergie des électrons de conduction. Il faudra lui ajouter celle des électrons de cœur afin d'obtenir l'énergie totale  $E_M$  du métal. La résolution de l'équation (10) est encore problématique puisque la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{V}_0(\vec{r})$  est intense devant l'énergie cinétique. De nouvelles hypothèses sont également nécessaires pour déterminer le potentiel d'échange corrélation  $V_{xc}(\vec{r})$ . La méthode des pseudopotentiels simplifie cette résolution car on peut utiliser la théorie des perturbations stationnaires.

### III. Méthode des pseudopotentiels : énergie des électrons de conduction et interaction effective interionique

#### III.1 Pseudopotentiels

L'idée centrale de la théorie des pseudopotentiels est de réaliser une transformation de l'ES (10) qui se prête à un développement en perturbations. L'objectif étant le calcul des énergies électroniques, la méthode consiste à trouver un opérateur construit *ab initio* ou avec des paramètres ajustables, de sorte que l'équation (10) est transformée en une pseudo ES, possédant les mêmes valeurs propres que l'ES initiale et dont les fonctions propres se raccordent à celles des électrons de conduction en dehors des cœurs. Nous ne développerons

pas toute la méthode qui est bien connue (Harrison, 1996), mais nous l'introduirons dans ses grandes lignes, pour présenter les pseudopotentiels utilisés dans ce travail afin d'analyser certains alliages.

D'une façon générale les pseudopotentiels peuvent être répartis en trois familles : i) les pseudopotentiels « premiers principes » générés à partir du potentiel réel  $V(\vec{r})$  (par exemple les pseudopotentiels OPW (*orthogonalised plane wave*), ii) les modèles de potentiels *ab initio* générés à partir des propriétés de l'ion isolé sans faire intervenir le potentiel réel électron-ion  $V(\vec{r})$  : pseudopotentiel de type Heine-Abarenkov (1964) optimisés ensuite par Shaw (1968-1970), iii) des modèles de potentiels ajustables, dont les paramètres sont déduits de propriétés macroscopiques, comme la résistivité (Ashcroft 1966), ou locales (Fiolhais et coll. 1995).

### III.2 Développement en perturbation de l'énergie des électrons de valence

Le pseudopotentiel ayant été spécifié, l'ES (10) devient :

$$\hat{h}_{ps} \phi_i(\vec{r}) = (\hat{t} + \hat{W}) \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

Dans l'équation (12), la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{W}$  est faible devant l'énergie  $E$ . L'énergie propre  $E_i$  est conservée,  $\phi_i(\vec{r})$  est la pseudofonction d'onde, elle s'identifie à la vraie fonction d'onde  $\psi_i(\vec{r})$  en dehors des cœurs. En général, le développement en perturbation est rapidement convergent pour les métaux simples en choisissant la base des ondes planes. Dans ces conditions, le développement standard au second ordre fournit les énergies propres sous la forme :

$$E_k = \frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} | \hat{W} | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq 0} a_q(\vec{k}) \langle \vec{k} | \hat{W} | \vec{k} + \vec{q} \rangle \quad (13)$$

avec :

$$a_q(\vec{k}) = \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W} | \vec{k} \rangle}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} \text{ pour } \vec{q} \neq \vec{0}. \quad (14)$$

Dans cette expression apparaît le facteur de forme total :

$$W(\vec{k}, \vec{q}) = \langle \vec{k} | \hat{W} | \vec{k} + \vec{q} \rangle \quad (15)$$

La dépendance de  $W$  en  $\vec{q}$ , mais aussi en  $\vec{k}$ , correspond au cas général où l'opérateur  $\hat{W}$  est non local. C'est-à-dire que dans l'espace réel, les éléments de matrice  $\langle \vec{r} | \hat{W} | \vec{r}' \rangle$  dépendent explicitement des variables  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$ .

Dans le cas local  $\langle \vec{r} | \hat{W} | \vec{r}' \rangle = \hat{W}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}')$  et :

$$\langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle = \frac{1}{v} \int W(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (16)$$

est une transformée de Fourier simple ( $v$  est le volume du système).

L'approximation des petits cœurs permet d'introduire des pseudopotentiels individuels  $\hat{w}$  relatifs à chaque ion :

$$\hat{W}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \hat{w}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) \quad (17)$$

Soit 
$$W(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{1}{v} \sum_{\alpha=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_\alpha} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} \hat{w} e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} d^3r = S(q)w(\vec{k}, \vec{q}) \quad (18)$$

où l'on a introduit le facteur de structure :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_\alpha} \quad (19)$$

et 
$$w(\vec{k}, \vec{q}) = N \langle \vec{k} | \hat{w} | \vec{k} + \vec{q} \rangle \quad (20)$$

Si le pseudopotentiel est local :

$$W(\vec{k}, \vec{q}) = S(q)w(q) \quad (21)$$

avec 
$$w(q) = \frac{1}{v} \int w(r) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r$$
 qui se réduit à une TF ordinaire.

### III. 3 Facteur de forme individuel écranté

D'une façon générale le pseudopotentiel total  $W$  se décompose en un pseudopotentiel ionique total  $W_0$  et un potentiel d'écran défini par les deux derniers termes de l'équation (11). On admet la même hypothèse de superposition des pseudopotentiels individuels qui conduit à l'équation (18), ou (21) dans le cas local :

$$W_0(\vec{k}, \vec{q}) = S(q)w_0(q) \quad (22)$$

Si  $w_0$  est écrit sous la forme  $w_0 = w_0^{loc} + w_0^{nonloc}$  alors, on peut montrer que :

$$w_0(\vec{k}, \vec{q}) = N \langle \vec{k} | \hat{w}_0 | \vec{k} + \vec{q} \rangle = v_q + f(\vec{k}, \vec{q}) \quad (23)$$

En isolant la partie locale  $v_q$ , il résulte que l'on peut écrire dans les modèles de type Shaw- Heine-Abarenkov (1964, 1968) :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{v_q + v_{dq}}{\varepsilon(q)} + f(\vec{k}, \vec{q}) + g(q) \quad (24)$$

$\varepsilon(q)$  étant la fonction diélectrique,  $v_{dq}$  le potentiel local induit par la distribution de défaut de charge (quantité que l'on définira ci dessous paragraphes III.4 et III.5) et  $g(q)$  une quantité résultant de l'écrantage de la contribution non locale.

Dans le cas d'un modèle purement local les relations (23) et (24) sont reliées par :

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\varepsilon(q)} \quad (25)$$

### III. 4 Défaut (ou lacune) de charge

Cette quantité apparaît dans la théorie des pseudopotentiels en raison de la différence entre les vraies et les pseudo fonctions d'onde issues des équations (10) et (12). La densité électronique des équations de valence s'écrit :

$$n_v(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \psi_k^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) + n_d(\vec{r}) \quad (26)$$

La densité de charge  $n_d(\vec{r})$  ainsi définie résulte du fait que la vraie fonction d'onde oscille fortement dans le cœur, alors que la pseudo fonction d'onde est régulière (figure I.1). La quantité  $n_d(\vec{r})$  est une inconnue dans la théorie des pseudopotentiels. Shaw et Harrison, (1967) ont montré que la valeur  $\rho_d$  de la lacune de charge peut s'exprimer à partir de la dépendance en énergie du pseudopotentiel :

$$\rho_d = - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} \phi_k^*(r) \frac{\partial w(E_k)}{\partial E_k} \phi_k(r) d^3r$$

où  $\Omega_c$  est le volume du cœur ionique. Cependant, la distribution spatiale conduisant à la valeur de  $\rho_d$  reste inconnue et il est nécessaire de faire des hypothèses sur cette dernière.

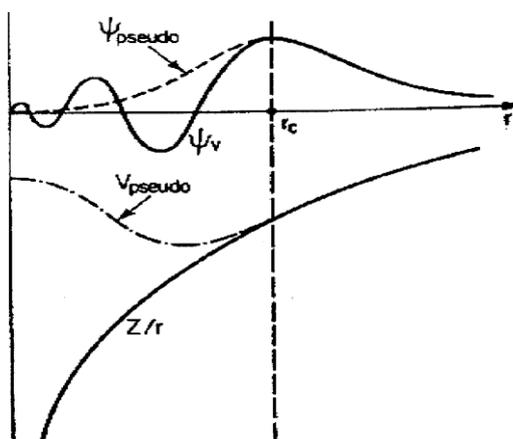


Figure I.1 : En haut, orbitale de valence (trait plein) et pseudo-orbitale (tirets), en bas, potentiel coulombien (trait plein) et potentiel modèle (points-tirets).

La transformée de Fourier de la lacune de charge  $n_d(\vec{r})$  s'écrit :

$$n_{dq}(q) = \rho_d \frac{M(q)}{\Omega} \quad (27)$$

$\Omega$  étant le volume atomique moyen et  $M(q)$  une fonction de modulation dont l'expression est quelconque. En effet, sa forme importe peu sachant que  $n_d(\vec{r})$  est localisée dans le cœur si les calculs de  $\varphi_k(r)$  sont menés à tous les ordres du développement en perturbation. Cependant, comme les calculs avec les pseudopotentiels sont limités au second ordre, la forme retenue pour la fonction de modulation dans l'espace réel a une incidence sur la détermination des interactions effectives. Le modèle de Bachelet et coll. (1982) supprime cette difficulté.

### III.5 Ecrantage du pseudopotentiel

Lorsque l'on considère la pseudo ES électronique, le pseudopotentiel total s'écrit :

$$\hat{W} = \hat{W}_0 + \hat{V}_e \quad (28)$$

$\hat{V}_e$  est le potentiel d'écran (ou potentiel de polarisation des électrons de valence), il correspond aux deux derniers termes de l'équation (11) à une constante près. Dans le cas général, compte tenu de la présence de la lacune de charge,  $\hat{V}_e$  se décompose en deux contributions :

$$\hat{V}_e = \hat{V}_{sc} + \hat{V}_d \quad (29)$$

$\hat{V}_{sc}$  est le potentiel « *self-consistent* » (autocoherent) résultant de la densité électronique, et  $\hat{V}_d$  la contribution de la lacune de charge. L'expression de  $\hat{V}_{sc}$  dans l'espace réciproque est :

$$V_e(q) = v_b(q) \{n_{sc}(q) + n_{dq}(q)\} \quad (30)$$

avec  $v_b(q) = \frac{4\pi}{q^2} [1 - G_{XC}(q)]$  est le terme coulombien résultant de la définition du champ autocoherent à partir de l'équation de Poisson. Le terme local  $G_{XC}(q)$  est un terme correctif d'échange corrélation dont les différentes représentations seront discutées dans le paragraphe suivant.

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

$$n_{sc}(q) = -\hat{\chi}_0(W) \quad (31)$$

où  $\hat{\chi}_0$  est l'opérateur susceptibilité électronique. En général l'opérateur  $\hat{W}$  n'est pas local. Si  $\hat{W}$  est local, l'équation (31) se réduit à un simple produit dans l'espace réciproque :

$$\hat{\chi}_0(W) = \chi_0(q)W(q) \quad (32)$$

qui par conséquent correspond à un produit de convolution dans l'espace réel. L'expression de la polarisabilité  $\chi_0(q)$ , obtenue à l'aide du développement standard non renormalisé par les masses effectives (le développement incluant celles-ci est défini dans Shaw 1969) est :

$$\chi_0(q) = -\frac{2}{v} \sum_{k \rightarrow k_F} \frac{1}{E_k^0 - E_{k+q}^0} \quad (33)$$

les énergies du dénominateur étant à l'ordre zéro. Dans ces conditions, la susceptibilité électronique peut se mettre sous la forme :

$$\chi_0(q) = \frac{4k_F}{\pi} \alpha\left(\frac{q}{q_F}\right) \quad (34)$$

où  $k_F$  est le module du vecteur d'onde de Fermi et  $\alpha$  est la fonction de Lindhard définie par :

$$\alpha(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{4 - \eta^2}{8\eta} \ln \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \quad (35)$$

Le potentiel d'écran (29) peut finalement s'écrire :

$$V_e = -v_b(q) \hat{\chi}_0(W) + v_d \quad (36)$$

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

$$\hat{\chi}_0(W) = \hat{\chi}_0(W_0) + \chi_0 V_e \quad (37)$$

d'où l'on tire en reportant l'équation (37) dans (36):

$$V_e = -\frac{V_0}{\varepsilon} \hat{\chi}_0(W_0) + \frac{V_d}{\varepsilon} \quad (38)$$

$$\text{en posant } \varepsilon(q) = 1 + v_b \chi_0 = 1 + \frac{4\pi}{q^2} [1 - G_{xc}(q)] \chi_0(q) \quad (39)$$

Le pseudopotentiel  $W$  est alors décomposé en parties locale et non locale,

$$W = \frac{W_0^{loc} + V_d}{\varepsilon} + W^{nonloc} - \frac{V_b \hat{\chi}_0(W_0^{nonloc})}{\varepsilon} \quad (40)$$

et, par suite de la factorisation en pseudopotentiels individuels (17), on obtient l'expression (24) présentée plus haut. Après avoir posé :

$$\langle \vec{k} | W_0^{loc} | \vec{k} + \vec{q} \rangle = S(q) v_q \quad (41)$$

$$\langle \vec{k} | V_d | \vec{k} + \vec{q} \rangle = S(q) v_{dq} \quad (42)$$

$$\langle \vec{k} | W_0^{nonloc} | \vec{k} + \vec{q} \rangle = S(q) f(\vec{k}, \vec{q}) \quad (43)$$

on obtient :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{v_q + v_{dq}}{\varepsilon(q)} + f(\vec{k}, \vec{q}) + g(q) \quad (44)$$

avec, en l'absence de masses effectives :

$$g(q) = \frac{2}{v} \frac{v_b(q)}{\varepsilon(q)} \sum_{k \leq k_F} \frac{f(\vec{k}, \vec{q})}{E_k^0 - E_{k+q}^0} \quad (45)$$

et

$$v_{dq}(q) = \frac{4\pi\rho_d}{\Omega q^2} [1 - G_{XC}(q)]M(q) \quad (46)$$

$\rho_d$  étant la charge totale de la lacune et  $\Omega$  le volume atomique moyen.

### III.6 Correction de champ local

La détermination des corrections de champ local  $G_{XC}(q)$  a été abondamment développée dans la littérature depuis 1967. Les efforts pour exprimer cette correction avec précision dans les cas des métaux s'expliquent en partie parce que cette grandeur, entre autres, a un rôle prépondérant sur la détermination de l'interaction effective interionique dans la région des premiers voisins. Dans son principe, cette correction s'obtient à partir de la dérivée fonctionnelle seconde de l'énergie d'échange de corrélation  $E_{XC}(n_v)$ ,  $n_v$  étant la densité numérique du gaz d'électrons de valence (Pines, 1963).  $E_{XC}(n_v)$  étant exprimée dans l'approximation LDA, si la variation de densité  $\delta n_v$  est suffisamment faible, le potentiel d'échange corrélation peut se développer au premier ordre, comme :

$$V_{XC}(n_v) = V_{XC}(n_0) + K_{XC} \delta n_v \quad (47)$$

avec  $K_{XC}(q) = -\frac{4\pi}{q^2} G_{XC}(q)$  (48)

Après avoir exprimé les différentes contributions à l'énergie des électrons de valence sous forme de développements limités analogues à celui utilisé dans l'expression (47), on peut montrer (Hellal 2005) que :

$$-K_{XC}(q) = \frac{1}{R(q)} + \frac{1}{\chi_0(q)} + \frac{4\pi}{q^2} \quad (49)$$

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

$$\varepsilon(q) = \frac{V_0(q)}{V(q)} = 1 - [1 - G_{XC}(q)] \frac{4\pi}{q^2} \chi_0(q) \quad (50)$$

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

Plus subtilement, et comme souligné par Hellal et coll.(2003), plutôt que d'utiliser l'énergie d'échange corrélation  $E_{XC}(n_v)$  définie par Kohn et Sham qui découple les interactions électroniques, on peut considérer le système réel qui les prend en compte via la fonction de corrélation de paire électronique  $g_{ee}(r)$ . Les fonctions locales  $G_{XC}(q)$  les mieux fondées l'ont été par Vashista et Singwi (1972). Elles ont été obtenues à partir des fonctions de distribution à deux particules et d'une relation de fermeture. Leur méthode conduit à une expression pour laquelle la règle de somme pour la compressibilité est quasiment vérifiée et la fonction de corrélation est essentiellement correcte à courte distance. De leur côté, Ichimaru et Utsumi (1981) se sont fondés sur les données de l'énergie de corrélation obtenue par simulation de Monte Carlo, plutôt que sur un modèle analytique.

Dans les deux cas, les auteurs proposent des expressions analytiques qui permettent d'ajuster leurs résultats numériques. L'expression de Vashista et Singwi apparaît sous la forme :

$$G_{XC}(q) = A(r_s) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{B(r_s)q^2}{k_F^2}\right) \right] \quad (51)$$

$A$  et  $B$  sont des fonctions dépendantes de la densité électronique ou, de façon équivalente, du rayon  $r_s$  de la sphère qui contient en moyenne un électron de conduction.

L'expression obtenue par Ichimaru et Utsumi (1981), est la suivante :

$$G_{XC}(q) = A\eta^4 + B\eta^2 + C + \left[ A\eta^4 + \left(B + \frac{3}{8}A\right)\eta^2 - C \right] \frac{4 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \quad (52)$$

Ici  $\eta = q/k_F$ , et les nouvelles expressions pour  $A$  et  $B$  sont définies par ces deux auteurs.

Récemment, Hellal et coll.(2003) ont obtenu de nouvelles expressions de correction locale,  $G_{XC}(q)$ , en suivant une méthode initiée par Bretonnet et Boulahbak (1995) utilisant les données de simulation d'Ortiz et Ballone (1994). Leurs résultats sont sans doute les plus fiables actuellement. Aussi avons- nous utilisé uniquement ces dernières approches et renoncé à toute étude systématique des différentes expressions de  $G_{XC}(q)$ . Nous ne retiendrons donc, dans les calculs ultérieurs, que les deux expressions proposées sous forme paramétrique par Hellal et coll., que nous considérons comme étant les plus « exactes » à l'heure actuelle.

### III.7 Energie du métal et potentiel effectif interionique

L'énergie s'écrit sous la forme d'une somme :

$$E_M = T_{ion-ion} + E_{pot} \quad (53)$$

$T_{ion-ion}$  étant d'énergie cinétique des ions et  $E_{pot}$  la somme de l'énergie coulombienne directe  $V_{ion-ion}$  et de l'énergie des électrons de valence  $E_v[R_\alpha, n_v]$ .

$$V_{ion-ion} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (54)$$

où le nombre  $Z$  est la valence effective, car le pseudopotentiel est défini avec une lacune de charge, et sinon  $Z$  désigne la valence nominale.

$$E_v(R_\alpha, n_v) = \sum_r E_r - \frac{1}{2} \int \frac{n_v(\vec{r})n_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n_v] - V_{XC}(r)n_v(r)d^3r \quad (55)$$

L'énergie  $E_{pot}$  peut s'exprimer sous la forme :

$$E_{pot} = E_0 + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha < \beta} V_{(2)}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta}) + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha < \beta < \gamma} V_{(3)}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta}, \vec{R}_{\gamma}) \quad (56)$$

La faisabilité de la théorie des pseudopotentiels est généralement limitée aux interactions de paires; (les calculs qui impliquent les potentiels de triplets sont extrêmement complexes et entraînent, à leur tour, d'autres approximations difficiles à vérifier pour exprimer les potentiels à trois corps). Pour obtenir le potentiel de paire  $V_{(2)}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta})$ , il faut isoler dans la somme les termes liés aux énergies monoélectroniques,  $\sum_k E_k$ , des termes qui ne dépendent que de la position des ions, et les regrouper avec ceux de l'interaction coulombienne directe ion-ion. Cette procédure conduit à la séparation des termes :

$$E_{pot} = E_0 + V_{ion-ion} + E_{BS}, \quad (57)$$

L'énergie de structure de bande  $E_{BS}$  est définie par :

$$E_{BS} = N \sum_{q \neq 0} S(q)S(-q)F(q) \quad (58)$$

soit encore :

$$E_{BS} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\alpha < \beta}^N \sum_{q \neq 0} e^{iq(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} F(q) + \sum_{q \neq 0} F(q) \quad (59)$$

$F(q)$  s'appelle fonction caractéristique énergie- nombre d'onde, et son expression dépend du pseudopotentiel considéré, qui peut être local ou non local. Le dernier terme de l'expression (59) ne dépend pas de la structure et le premier définit l'interaction effective indirecte  $U_{ind}$  :

$$E_{BS} = \sum_a \sum_{\alpha < \beta} [U_{ind}(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] + \sum_{q \neq 0} F(q) \quad (60)$$

avec :

$$U_{ind}(r) = \frac{2}{N} \sum_{q \neq 0} e^{iqr} F(q) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int e^{iqr} F(q) d^3\vec{q} = -\frac{2}{\pi r} Z^2 \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \quad (61)$$

$F_N(q)$  est alors la fonction caractéristique énergie nombre d'onde normalisée, c'est-à-dire qu'elle vérifie  $F_N(0)=1$ .

Le regroupement des potentiels direct  $V_{ion-ion}$  et indirect  $V_{ind}$  conduit à la définition du potentiel effectif interionique :

$$V_{eff}(r) = \frac{Z^2}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right] \quad (62)$$

où  $r$  désigne la distance interionique  $|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ .

## IV. Modèles de pseudopotentiels

Les modèles de pseudopotentiels sont très nombreux, et comme nous l'avons annoncé dans l'introduction, il ne s'agit aucunement d'en faire une liste exhaustive, mais de présenter ceux que l'on pourrait raisonnablement développer dans le cas des alliages de métaux simples pour étudier la démixtion en phase liquide (les avantages et les limitations des modèles ont été longuement discutés dans la littérature).

### IV.1 Modèles non locaux du pseudopotentiel électron-ion

#### IV.1.1 Modèle de Heine-Abarenkov (HA)

Ce modèle est le plus ancien et a été défini par Heine et Abarenkov (1964). Il est construit de façon à ce que les valeurs propres de l'ES soient conservées :

$$\hat{w}_0(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) P_l & \text{si } r < R_M \\ -Z/r & \text{si } r > R_M \end{array} \right\} \quad (63)$$

où  $P_l$  désigne l'opérateur de projection sur l'état  $l$ .

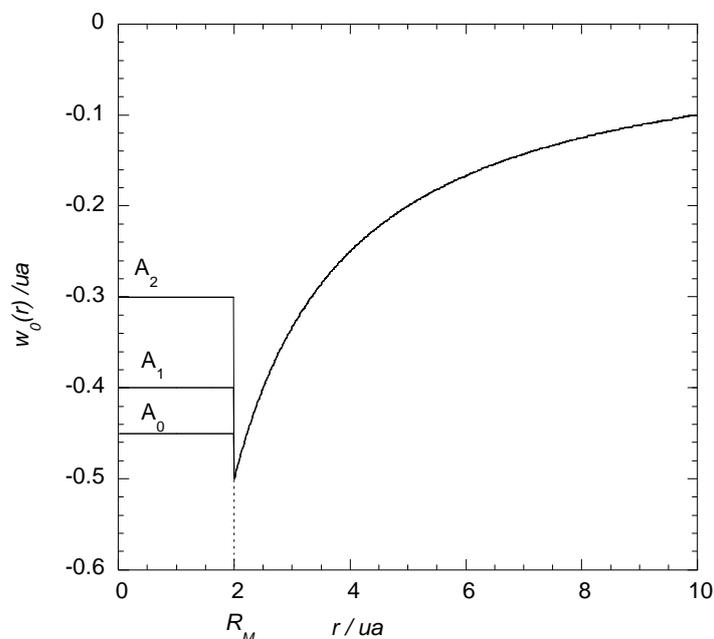


Figure I.2 : Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov pour un métal monovalent. L'unité de longueur en unités atomique (ua) est le rayon de Bohr soit  $0.52917 \cdot 10^{-10}$  m.

Dans le modèle HA la série est en général limitée à  $l < l_0 = 2$  et les coefficients  $A_l(E)$  sont ajustés pour que les dérivées logarithmiques des vraies et pseudo fonctions d'onde coïncident pour plusieurs niveaux d'énergie atomique (fig. I.2).

#### IV.1.2 Modèle de Shaw

Shaw (1968-1970) a proposé deux modifications du modèle de potentiel HA : La première consiste à introduire les paramètres  $A_l(E)$  pour les valeurs de  $l$  supérieures à 2, et à remplacer le potentiel dans le cœur par  $A_l(E)$  uniquement si les valeurs expérimentales le permettent ( $l \leq l_0$ ). Pour les valeurs de  $l > l_0$ , le vrai potentiel, est utilisé. La deuxième modification consiste à choisir un rayon  $R_l(E)$  différent pour chaque valeur de  $l$  et de l'énergie (fig. I.3). Cela conduit à la condition d'optimisation :

$$A_l(E) = Z/R_l(E) \quad (64)$$

Le modèle de potentiel de Shaw pour l'ion libre s'écrit :

$$\hat{w}_o(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{l=0}^{l_0} A_l(E) P_l & \text{si } r < R_l \\ -Z/r & \text{si } r > R_l \end{array} \right\} \quad (65)$$

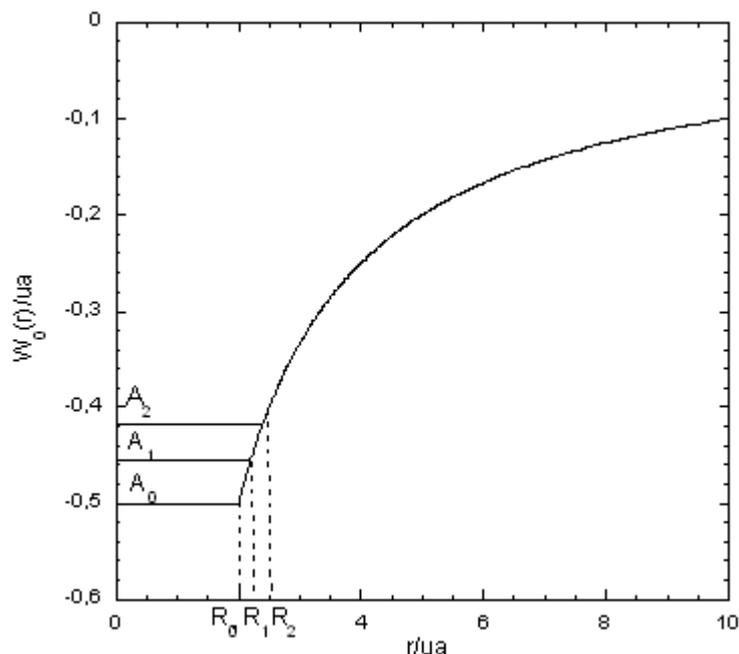


Figure I.3 : Modèle de potentiel de Shaw pour un métal monovalent

Nous ne décrivons pas ici toutes les subtilités et approximations introduites dans le modèle de Shaw pour calculer les valeurs de  $A_l(E)$ , la lacune de charge et le développement renormalisé introduisant les masses effectives. Le lecteur est invité à se reporter aux articles originaux et à la synthèse qui en a été faite par Hellal (2005). Nous n'utilisons d'ailleurs pas ce modèle non local dans ce travail concernant les alliages, mais seulement des formes locales qui s'inspirent de ce modèle. En effet, le modèle de Shaw, si perfectionné soit-il, est limité par le problème de la lacune de charge qui reste indéterminée. C'est une des raisons qui ont conduit Bachelet et coll. (1982) à définir une autre catégorie de pseudopotentiels à norme conservative afin de supprimer le problème posé par la lacune de charge. L'examen de la pertinence de ce modèle pour les alliages fait partie de la problématique de ce travail.

#### IV.1.3 Modèle de Bachelet et coll. (BHS)

Dans ce modèle, le point de départ est un calcul « tous électrons » de l'état de l'atome isolé. La valeur propre de l'énergie associée aux pseudo fonctions d'onde est identique à l'énergie de l'état de valence calculée à partir de tous les électrons. En dehors de la région de cœur, les vraies fonctions d'onde et les pseudo fonctions d'onde sont strictement identiques.

Ce modèle permet d'obtenir des pseudopotentiels non locaux, mais indépendants de l'énergie et, par conséquent, il n'y a plus de lacune de charge. Nous ne discutons pas ici toute la complexité de mise en œuvre du modèle de BHS. Celle-ci a été notamment montrée dans la thèse de Koubaa (1990) puis dans celle d'Hellal. Le modèle est défini sous la forme :

$$\hat{w}_0(r) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l^{ion}(r) P_l \quad (66)$$

En impliquant le couplage spin-orbite, on écrit :

$$V_l^{ion}(r) = V^{core}(r) + \Delta V_l^{ion}(r) \quad (67)$$

Si l'on veut séparer la partie locale indépendante de  $l$ , et non-locale, dépendante de  $l$  :

$$V^{core}(r) = -\frac{Z}{r} \sum_{l=0}^{\infty} e_i^{core} \operatorname{erf} \left[ (\alpha_i^{core})^{\frac{1}{2}} r \right] \quad (68)$$

$$\Delta V_l(r) = -\frac{Z}{r} \sum_{i=l}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) \exp(-\alpha_i r^2) \quad (69)$$

Les paramètres  $e_i^{core}$ ,  $\alpha_i^{core}$  et  $A_i$  sont tabulés dans les articles de BHS. On en déduit alors les expressions du pseudopotentiel écranté dans l'espace réciproque et de la fonction caractéristique énergie-nombre d'onde, sous une forme plus simple que celle de Shaw car les masses effectives et la lacune de charge sont, par définition, absentes du modèle de BHS.

## IV.2 Modèles locaux

Les modèles locaux sont basés sur des formes simplifiées des modèles de type HA ou Shaw, ou bien sont semi-empiriques. Ils comportent un petit nombre de paramètres qui sont déterminés de façon à reproduire des propriétés macroscopiques (énergie, résistivité etc.). Le plus célèbre est celui d'Ashcroft (1966) car il ne comporte qu'un seul paramètre.

### IV.2.1 Modèle d'Ashcroft

Ce modèle n'a qu'un paramètre :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < r_c \\ -Z/r & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (70)$$

qui peut être rendu dépendant de l'énergie à travers  $r_c = r_c(E)$ .

□

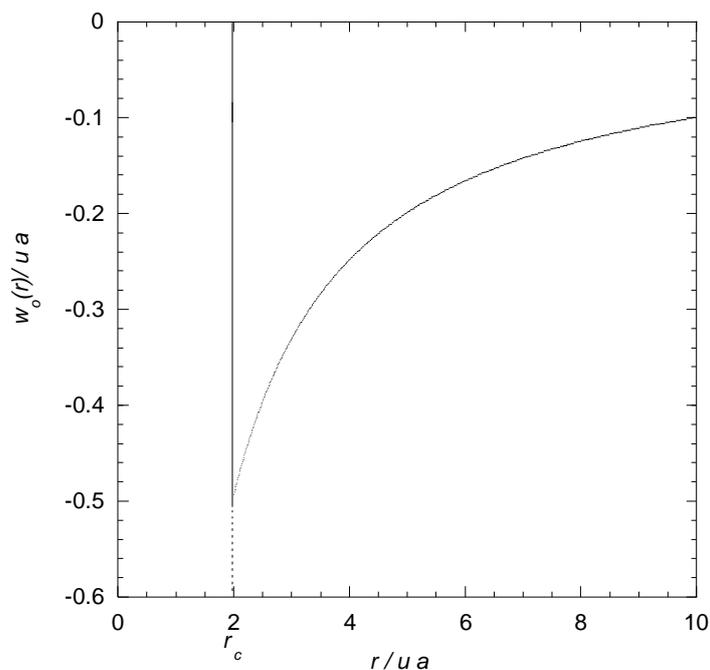


Figure I.4 : Modèle de potentiel d'Ashcroft pour un métal monovalent

#### IV.2.2 Modèle local de Shaw

Shaw (1972) a proposé une forme locale de son modèle qui comporte deux paramètres, c'est aussi une forme simplifiée du modèle HA :

$$w_0(\mathbf{r}) = \begin{cases} A & \text{si } r < R \\ -Z/r & \text{si } r > R \end{cases} \quad (71)$$

Un cas limite correspond au critère de continuité du potentiel en  $r=R$  :  $B=RA/Z = -1$ . On a dans ce cas un seul paramètre. Dans le cas plus général on considère  $B$  ajustable sur des propriétés macroscopiques ou sur le premier nœud du facteur de forme donné par les modèles non locaux. Cette procédure a été exploitée par Nigon (2002) dans sa thèse. Dans ce cas la TF du pseudopotentiel nu comporte deux paramètres  $R$  et  $B$  et s'écrit :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega q^2} [(B+1)\cos(qR) - B\sin(qR)/qR] \quad (72)$$

#### IV.2.3 Modèle de Fiolhais, Perdew, Armster, McLaren et Brajczewska (FPAMB)

La famille des pseudopotentiels de Fiolhais et coll. (FPAMB 1995, erratum 1996) est basée sur l'analyse des paramètres pertinents de densité du métal pour reproduire au mieux les propriétés du métal solide : énergie de cohésion, module de compression et sa dérivée en

fonction de la pression. Le modèle de FPAMB est construit de façon à obtenir un pseudopotentiel le plus faible et régulier possible appelé pseudopotentiel évanescent. Les contraintes imposées par FPAMB sont i) une valeur finie en  $r=0$ , ii) des dérivées première et troisième tendant vers zéro en  $r=0$ , iii) un comportement coulombien à grande distance. Ainsi l'expression proposée par ces auteurs prend la forme :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{R} \left[ \frac{1}{x} (1 - (1 + \beta x) e^{-\alpha x}) \right] - A e^{-x} \quad (73)$$

$R$  est le rayon de cœur et  $x=r/R$ .

Il n'y a que deux paramètres ajustables  $\alpha$  et  $R$  car le paramètre  $\beta$  est obtenu à partir des contraintes sur les dérivées.  $w_0(r)$  peut se développer en fonction de  $x$  :

$$w_0(r) \approx -\frac{Z}{R} \left\{ [\alpha - \beta - A] + x \left[ -\frac{\alpha^2}{2} + \alpha\beta + A \right] + \frac{x^2}{2} \left[ \frac{\alpha^3}{3} - \alpha^2\beta - A \right] + \frac{x^3}{6} \left[ -\frac{\alpha^4}{6} + \alpha^3\beta + A \right] \right\} \quad (74)$$

aux petites valeurs de  $x$  :

$$\begin{aligned} -\frac{\alpha^2}{2} + \alpha\beta + A &= 0 \\ -\frac{\alpha^4}{4} + \alpha^3\beta + A &= 0 \end{aligned}$$

on détermine  $A$  et  $\beta$  en fonction de  $\alpha$  :

$$\begin{aligned} A &= \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta \\ \beta &= \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \end{aligned}$$

La TF de  $w_0(r)$  est donc :

$$w_0(q) = \frac{4\pi Z R^2}{\Omega} \left[ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right] \quad (75)$$

Les paramètres  $\alpha$  et  $R$  sont obtenus en fonction de  $r_s$  et  $Z$  de façon à minimiser l'énergie de cohésion du métal Fiolhais et coll. utilisent la valeur expérimentale observée pour  $r_s$ , et le nombre d'électrons de valence interstitiels  $N_{\text{int}}$  entre la surface de la cellule de Wigner-Seitz  $w_s$  et la surface de la plus grande sphère contenue dans cette cellule. Dans une première

détermination de  $\alpha$  et  $R$ ,  $N_{\text{int}}$  est obtenu en supposant égales les moyennes de la densité électronique sur la maille de  $w_s$  et la zone interstitielle, le modèle est dit alors universel. En l'absence de cette approximation le modèle de pseudopotentiel est dit individuel.

#### IV.2.4 Modèles spécifiques

Dans le cas du lithium, Hoshino et Young (HY, 1986) ont argumenté que ce métal pouvait être difficilement décrit par des pseudopotentiels faibles car les interactions électron-ion des deux électrons de cœur 1s du lithium impliquent les comportements asymptotiques suivant du pseudopotentiel électron-ion :  $-3/r$  si  $r \rightarrow 0$  et  $-1/r$  si  $r \rightarrow \infty$ . Ces comportements sont incompatibles avec la forme de type Ashcroft qui s'annule pour  $r \leq r_c$ . La forme proposée par HY comporte deux termes :

$$w_{Li}(r) = w_{HXC}(r) + \beta\delta(r) \quad (76)$$

$w_{HXC}(r)$  est le potentiel de Hartree dû au noyau et aux électrons de cœur, incluant aussi le potentiel d'échange et de corrélation entre électrons de cœur et de valence calculé dans l'approximation LDA. Le second terme inclut la distribution  $\delta(r)$  et résulte de l'orthogonalisation des fonctions d'onde des électrons de valence et de cœur. Le paramètre  $\beta$  est ajustable. La TF de  $w_{Li}(r)$  s'écrit :

$$w_{Li}(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega q^2} \left[ 3 - \frac{32\alpha^4}{(4\alpha^2 + q^2)} - \frac{2\Omega\gamma\Gamma q^2}{Z(q^2 + \gamma^2)^2} (1 + De^{-\lambda q^2}) + \beta \frac{\Omega q^2}{4\pi Z} \right] \quad (77)$$

Néanmoins, la représentation de l'orthogonalisation par une contribution  $\delta(r)$  introduit une forte singularité dans le pseudopotentiel et une faible convergence dans l'espace réciproque. Das et Joarder (1990) ont corrigé ce défaut par une approximation gaussienne qui élimine cette difficulté sans pour autant modifier le raisonnement de HY. Dans ce cas le terme  $\beta$  dans l'équation (76) est remplacé par  $\beta/(1 + q^2 r_o^2)^2$ . Les paramètres  $\alpha$ ,  $\Gamma$ ,  $\gamma$ ,  $D$  et  $\lambda$  sont des constantes définies par HY et la distance  $r_o$  par Das et Joarder. Dans notre étude, le paramètre  $\beta$  a été ajusté dans l'intervalle  $24 < \beta < 26$  pour mieux décrire les propriétés attendues.

### IV.3 Extension du formalisme aux alliages

L'extension aux alliages complexifie l'application de la méthode des pseudopotentiels. Cependant le formalisme reste le même dans son principe. Si le pseudopotentiel est local les expressions restent simples. Ainsi les facteurs de forme pour chaque espèce a, b et les fonctions caractéristiques énergie nombre d'onde ont la forme Stroud et coll. (1978) et Hafner (1986):

$$F_{ab}(q) = \frac{\Omega}{2v_b(q)} \left[ \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} w_a^0 w_b^0 \right] \quad (78)$$

Si le potentiel est non local, les expressions sont modifiées en décomposant les facteurs de forme nus  $w_a^0$  et  $w_b^0$  en contributions locale et non locale. Les expressions complètes de  $F_{ab}(q)$  sont données dans les thèses d'Hellal et de Nigon précitées. Les potentiels d'interaction effective de paires sont alors définis par :

$$V_{ab}(r) = \frac{Z_a Z_b}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int F_{ab}^N \frac{\sin qr}{q} dq \right] \quad (79)$$

$Z_a$  et  $Z_b$  sont les valeurs nominales (ou effectives si le pseudopotentiel est non local).

## V. Illustration des facteurs de forme et des interactions effectives utilisés

Ces différentes grandeurs ont été systématiquement calculées dans les chapitres suivants pour le lithium, le sodium, l'aluminium et l'indium purs, et les alliages  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  et  $\text{Al}_{60}\text{In}_{40}$ . On montre ici, à titre d'exemple, les différents modèles de facteur de forme et les potentiels calculés pour le lithium et le sodium purs.

## V.1 Paramètres des divers modèles

### V.1.1 Modèle de BHS

Les valeurs sont extraites des tabulations de Bachelet et coll. (1996).

élément	$Z_a$	$Z_v$	$\ell$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
Lithium	3	1	core	1.84	0.73	---
			0	1.10	1.23	1.42
			1	2.48	7.47	8.20
			2	0.33	0.46	0.62
Sodium	11	1	core	1.71	0.50	---
			0	0.99	1.10	1.24
			1	0.51	0.65	0.84
			2	0.38	0.55	0.73
Aluminium	13	3	core	1.77	0.70	---
			0	1.92	2.10	2.39
			1	0.82	1.13	1.51
			2	1.36	1.59	1.77
Indium	49	3	core	1.79	0.71	---
			0	1.09	1.66	2.96
			1	0.99	1.24	1.53
			2	0.64	0.72	0.91

Tableau I.1 : Coefficients  $\alpha_i$  du pseudopotentiel BHS

Eléments	$\ell$	$c_1$	$c_2$	$C_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
Lithium	core	2.9081	-1.9081	---	---	---	---
	0	-1.4520	0.2543	0.0381	0.0581	-0.0004	-0.0114
	1	-0.0046	-0.1402	0.1055	0.1259	0.0241	0.0122
	2	-0.6347	-0.5406	-0.1712	-0.0055	-0.0300	0.0316
Sodium	core	5.1815	-4.1815	---	---	---	---
	0	-2.4718	0.3334	0.0619	0.0890	-0.0014	-0.0123
	1	-1.6202	-0.4908	-0.0861	0.0375	-0.0161	0.0070
	2	-0.9415	-0.9710	-0.2336	-0.0593	-0.0228	0.0455
Aluminium	core	1.7905	-0.7905	---	---	---	---
	0	-2.6670	0.7075	0.0251	0.0608	-0.0134	-0.0161
	1	-1.5706	-0.2352	0.0327	0.0262	-0.0090	-0.0047
	2	-0.2574	-0.5358	-0.0668	-0.1835	0.0187	0.0551
Indium	core	6.7251	-5.7251	---	---	---	---
	0	-6.3577	-0.3902	0.2686	0.3024	0.0096	-0.0218
	1	-5.1150	-0.0727	-0.0221	0.1552	0.0791	0.0139
	2	-5.2975	-1.1521	-0.3480	0.0497	-0.0493	0.0448

Tableau I.2 : Coefficients  $c_i$  du pseudo-potentiel BHS

### V.1.2 Modèle locaux

		Lithium	Sodium
Fiolhais et coll (1996)	$\alpha_{ind}$	4.113	3.499
	$R_{ind} (u.a.)$	0.342	0.494
Das et Joarder (1990)	$\beta$	25.5	
	$r_0 (u.a.)$	0.41	
Shaw local (1972)	$B$	3	-0.6
	$R (u.a.)$	0.770	2.177
Ashcroft (1966)	$r_c (u.a.)$	1.426	1.675

Tableau I.3 : Paramètres des pseudopotentiels locaux. Les paramètres  $r_c$  et  $R$  sont ici choisis de sorte que la position du premier zéro des facteurs de forme soit la même que celle du facteur de forme de Fiolhais et coll. L'indice *ind* indique l'on considère ici le paramétrage qui prend en compte la structure du métal solide.

### V.2 Facteurs de forme et potentiels effectifs

Les facteurs de formes présentés ci-dessous sont calculés pour les densités correspondantes aux éléments liquides sous pression normales et températures critiques  
tableau I.4

Éléments	$T(K)$	$T_f(K)$	$a$	$b \times 10^4$	$\Omega_0 (u.a.)$	$k_F(u.a.)$
Lithium	453	453.5	0.5150	1.201	150.967	0.5810044
Sodium	378	369.5	0.9510	2.241	271.439	0.4778035

Tableau I.4 : Données spécifiques au lithium et au sodium.  $T$  est la température de travail,  $T_f$  celle de fusion,  $a$  et  $b$  sont les paramètres tabulés par Crawley (1974) pour calculer la densité selon la relation :  $d (g/cm^3) = a - b (T - T_f)$ .  $\Omega_0$  et  $k_F$  désignent respectivement le volume par atome et le vecteur d'onde de Fermi.

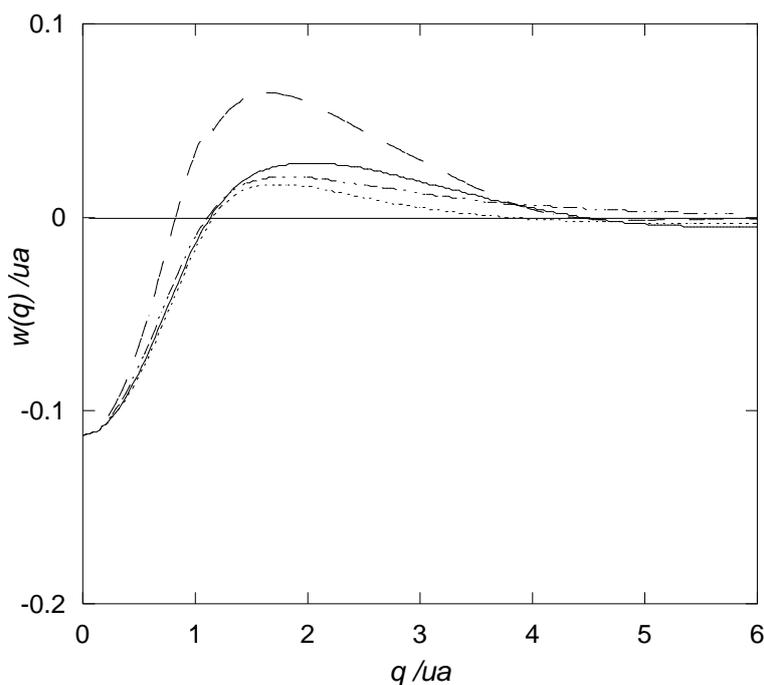


Figure I.5 : Facteur de forme du lithium en utilisant les théories de BHS(1982) : grand tirets et les modèles locaux de Shaw (1972) : ligne continue, de Fiolhais et coll. (1995) : point-tirets et de Das et Joarder (1990) : pointillés. La fonction diélectrique utilisée ici est celle de OBVS(1994).

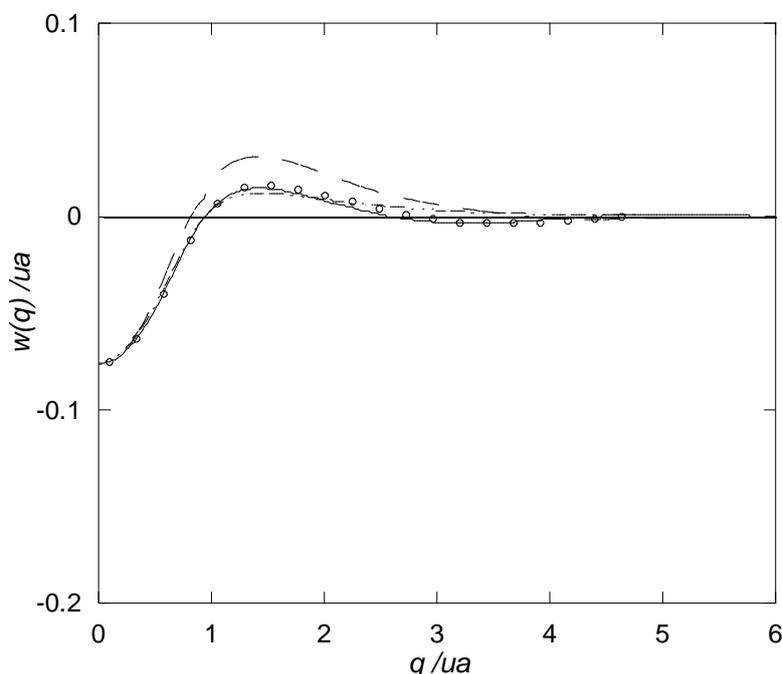


Figure I.6 : Facteur de forme du sodium en utilisant la théorie de BHS (1982) : grands tirets, Shaw local (1972) : ligne continue, Fiolhais et coll. (1995) : point-tirets et Ashcroft (1966) : disques. La fonction diélectrique utilisée est celle d'OBVS (1994).

Les figures I.5 et I.6 montrent que les facteurs de forme des deux métaux alcalins sont comparables dans la région où  $q < k_F$ . Si  $q > k_F$ , les facteurs de forme correspondant au modèle non local BHS sont plus intenses que ceux des modèles locaux considérés dans cette étude. Ceci peut être relié au fait que le pseudopotentiel nu électron-ion du modèle BHS est plus intense que les autres pseudopotentiels dans la région du cœur ionique, de sorte que sa TF est plus intense et converge moins rapidement.

L'examen des courbes de potentiels figures I.7 et I. 8 suggère une assez forte corrélation entre l'intensité du facteur de forme et celle de la partie attractive du potentiel. Aux extrêmes on trouve en effet un premier puits de potentiel relativement profond à partir du modèle de BHS et, au contraire, un puits assez faible à partir du modèle de Fiolhais et coll., qui dans la catégorie des pseudopotentiels locaux est celui dont les éléments de matrice sont, par construction, les plus faibles.

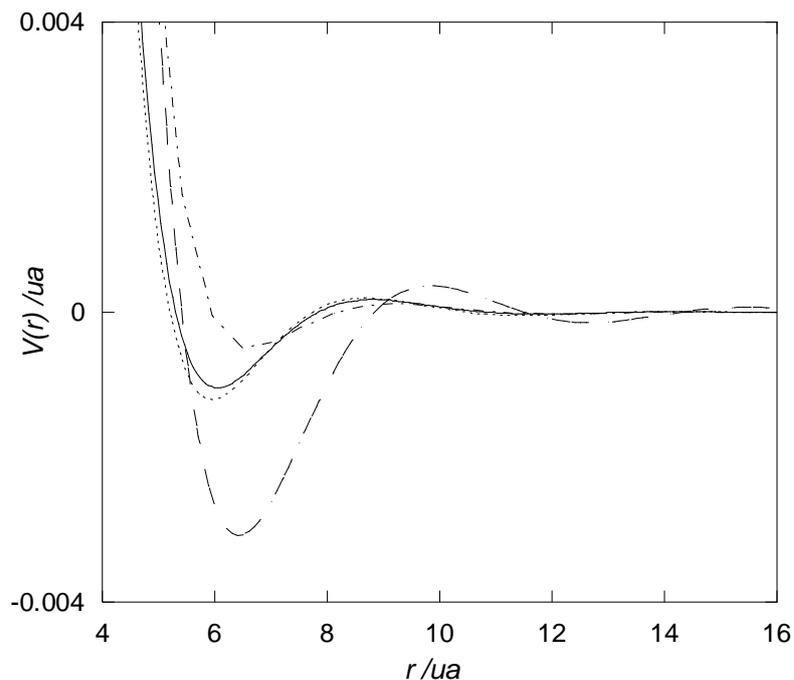


Figure I. 7 : Potentiels effectifs du lithium liquide en utilisant les théories de BHS(1982) : grand tirets et les modèles locaux de Shaw (1972) : ligne continue, de Fiolhais et coll. (1995) : point-tirets et de Das et Joarder (1990) : pointillés. La fonction diélectrique utilisée ici est celle de OBVS(1994).

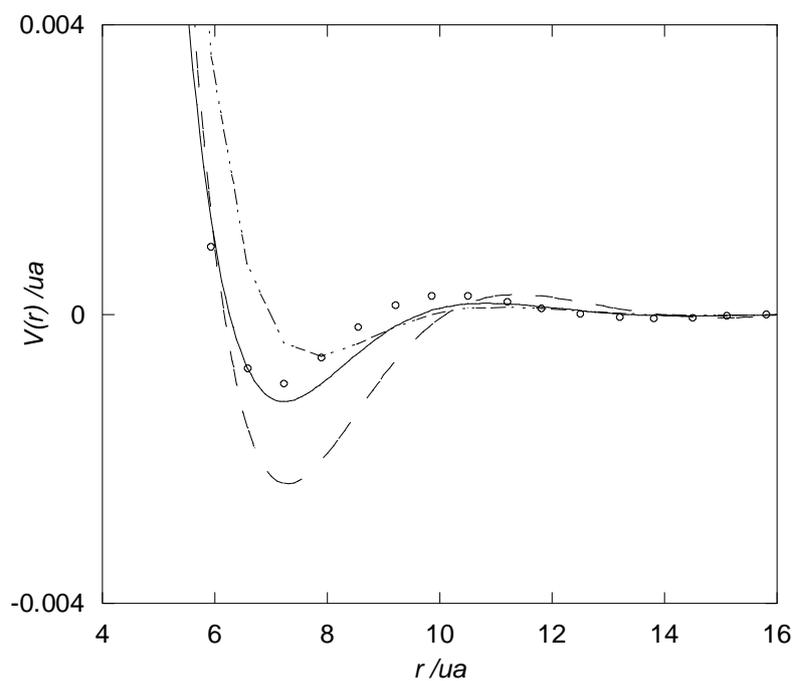


Figure I. 8 : Potentiels effectifs du sodium liquide on utilisant les théories de BHS (1982) : grand tirets et les modèles locaux de Shaw (1972) : ligne continue, de Fiolhais et coll. (1995) : point-tirets et d'Ashcroft (1990) : disques. La fonction diélectrique utilisée ici est celle de OBVS (1994).

## **VI. Conclusion**

Ce chapitre est un rappel de la théorie des pseudopotentiels. Il nous a servi à présenter les modèles que nous utiliserons dans la suite de ce travail, notamment au chapitre V.

En ce qui concerne la théorie de l'écrantage nous avons considéré que les modèles OBVS ou OBIU des corrections de champ local donnent accès à une fonction diélectrique avec très peu d'indétermination, et sont donc un progrès par rapport aux modèles de Vashista et Singwi (1972) ou Ichimaru et Utsumi (1981) utilisés souvent comme références dans la littérature. Nous renvoyons le lecteur aux travaux d'Hellal et coll. (2003) pour ce point de vue. En ce qui concerne le modèle de pseudopotentiel ion-nu, rappelons que dans le modèle de BHS, le pseudopotentiel électron-ion est continu, que ses paramètres sont indépendants de l'énergie, ce qui rend son utilisation plus aisée que celui de Shaw non local (1968-1970) abondamment utilisé et cité dans la littérature entre 1970 et 1985. Nous ne l'avons pas considéré dans ce mémoire, son extension aux alliages pose d'ailleurs des difficultés toutes particulières en raison de la dépendance des paramètres avec l'énergie. Le modèle de BHS ne comporte aucune indétermination comme celle de la lacune de charge. Tous les modèles locaux sont à paramètres ajustables sur une propriété de l'ion isolé ou du métal dense. Il s'agira donc de voir finalement quelles sont les représentations susceptibles de mieux prévoir les propriétés étudiées dans la suite de ce travail.

## Bibliographie du chapitre I

- Antončik E., J. Phys. Chem. Solids (1959) **10**, 314  
Ashcroft N. W and Langreth D.C., Phys. Rev. (1967) **155**, 682  
Ashcroft N.W., Phys. Lett. (1966) **23**, 48  
Bachelet G.B., Hamann D.R, and Schlüter M., Phys. Rev. B (1982) **26**, 4199  
Born M. and Oppenheimer J.R., Ann. Phys. (1927) **84**, 457  
Bretonnet J.L. and Boulahkbak M., Phys. Rev. B (1995) **53**, 6859  
Cohen M.L. and Heine V., in *Solid State Physics*, edited by Seitz F., Turnbull D. and Ehrenreich H., Academic, New York (1970) Vol. 24  
Das T. and Joarder R. N., Journal of Non-Crystalline Solids (1990) **583**, 586  
Fiolhais C., Perdew J. P, Armster S. Q., MacLaren J. M. and Brajczewska M., Phys. Rev. B (1995) **51**, 14001; *erratum* (1996)**53**, 13193  
Hafner R J., *From Hamiltonians to Phase diagrams*(1986), Ed.Springer Berlin  
Harrison W.A., Phys. Rev (1969) **181**, 1036  
Harrison W.A., *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York (1966)  
Heine V. and Abarenkov I.V., Phil. Mag. (1964) **9**, 451  
Hellal S. *Thèse de Doctorat d'état*. Université de Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou et Université de Metz, (2005)  
Hellal S., Gasser J.G., and Issolah A., Phys. Rev. B (2003) **68**, 94204  
Hoshino K., Young W. H., J. Phys. F: Met. Phys. (1986) **16**, 1671  
Ichimaru S. and Utsumi K., Phys. Rev. B (1981) **2**, 7385  
Kohn W. and Sham L.J., Phys. Rev. A (1965) **140**, 1133  
Koubaa N., *Thèse de Doctorat de spécialité*, Université de Metz, (1990)  
Nigon M., *Thèse de Doctorat de spécialité*, Université de Metz, (2002)  
Ortiz G. et Ballone R., Phys. Rev. B (1994) **50**, 1391  
Phillips J.C. and Kleinman, L. Phys.Rev. (1959) **116**, 287  
Pines D., *Elementary excitations in solids*, Benjamin, New York (1963)  
Seitz F., *The Modern Theory of Solids*, Mc Graw-Hill, New York (1940)  
Shaw R.W. and Harrison W.A., Phys. Rev. (1967) **163**, 604  
Shaw R.W., J. Phys. C, Sol. Stat. Phys. (1969) **2**, 2335  
Shaw R.W., J. Phys. C, Sol. Stat. Phys. (1969) **2**, 2350  
Shaw R.W., J. Phys. C, Sol. Stat. Phys. (1970) **3**, 1140  
Shaw R.W., Phys. Rev. (1968) **174**, 769  
Shaw R.W., Phys. Rev. B (1972) **5**, 4742  
Slater J.C. S. Phys. Rev. (1930) **35**, 210  
Stroud D. and Ashcroft N. W. 1978 *Solid State Physics* (1978) Vol. 33, ed. F Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (New York: Academic)  
Vashista P. and Singwi K.S., Phys. Rev. B (1972) **6**, 875

## **Chapitre II**

# **Méthodes de détermination de la structure des liquides et métaux liquides**

# Chapitre II : Méthodes de détermination de la structure des liquides et métaux liquides

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement les principales grandeurs statistiques qui interviennent dans la théorie des liquides et les méthodes qui permettent de déterminer leur structure (Hansen et MacDonald 1986). Nous insisterons seulement sur celles qui seront utilisées dans ce travail, qu'il s'agisse de méthodes analytiques approchées ou de méthodes de simulation.

Rappelons que la structure d'un liquide, décrit de manière quantitative l'arrangement des particules constitutives (atomes, molécules, supramolécules) dans l'espace. Celle-ci est le résultat de la compétition de deux facteurs : la tendance du système à minimiser son énergie potentielle d'interaction entre les particules, qui favorisent l'organisation structurale et l'agitation thermique qui favorise le désordre, c'est-à-dire l'augmentation de l'entropie.

D'un point de vue quantitatif, la structure est décrite par les fonctions de distribution des configurations à  $N$  particules. La fonction de distribution à deux particules, ou fonction de corrélation de paire, joue un rôle important dans la théorie des liquides, et sa contrepartie dans l'espace réciproque est le facteur de structure que l'on peut déduire de mesures ou par diffraction de rayons X ou diffusion neutronique. Dans le cas des métaux, les constituants sont les ions et les électrons de conduction, mais on peut en déduire une interaction effective interionique selon la théorie des pseudopotentiels. Dans ces conditions à l'état liquide le métal est alors vu comme un ensemble de pseudoatomes en mouvement brownien et en interaction effective non coulombienne.

Un liquide simple est ainsi désigné s'il n'y a qu'un seul type d'atomes et si leur interaction ne dépend que de la distance  $r$ . Cette définition reste valable pour d'autres constituants (molécule, supramolécule, particule colloïdale etc.) pourvu que la symétrie sphérique soit vérifiée ou supposée en première approximation.

## II. Définition des grandeurs structurales

### II.1 Cas d'un liquide monocomposant

#### II.1.1 Fonction de corrélation de paire

Cette fonction correspond à la probabilité de présence d'un atome à une distance  $r$  d'un atome arbitraire choisi comme origine. Soit  $\rho = N/V$  la densité particulaire du liquide occupant un volume  $V$  contenant  $N$  atomes, la fonction de corrélation de paire est donnée par :

$$g(r) = \frac{N!}{\rho^2(N-2)!} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-U_i/k_B T] d^3 R_3 \dots d^3 R_N \quad (1)$$

où  $Z_N$  désigne la fonction de partition dans l'ensemble canonique,  $U_i$  est l'énergie potentielle,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La fonction de corrélation de paire a l'allure générale représentée sur la figure II.1. Cette dernière traduit plusieurs caractéristiques :

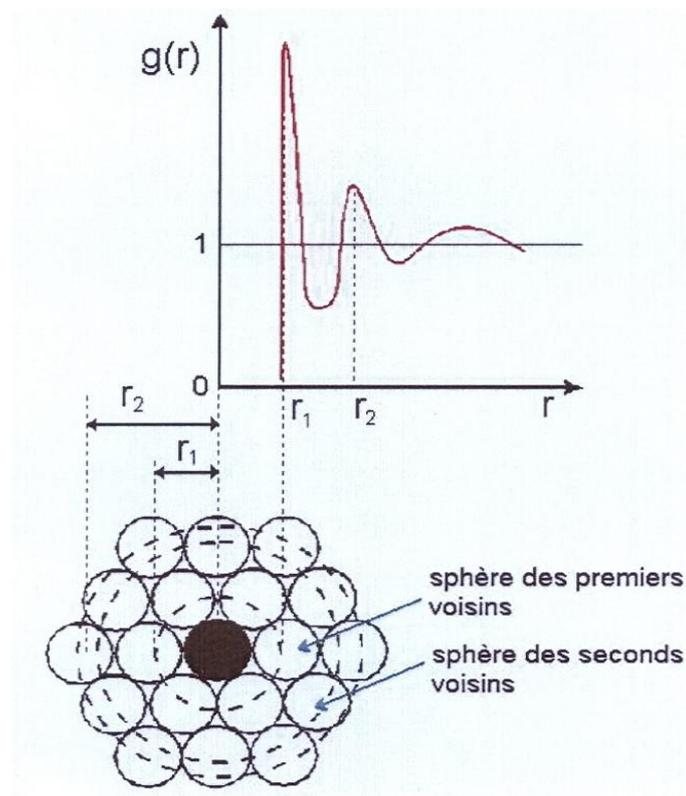


Figure II.1: Fonction de corrélation de paire.

Elle est uniforme et tend vers l'unité aux distances suffisamment grandes car les positions des atomes ne sont plus corrélées. Elle est nulle pour  $r < r_c$  car les atomes ne peuvent pas s'approcher mutuellement, à des distances inférieures à leur diamètre de cœur  $r_c$ . A une

distance correspondant à la position des proches voisins, la fonction de corrélation de paire présente un premier pic aigu. Aux distances intermédiaires, elle présente des oscillations évanescences pseudo-périodiques. Pour analyser la répartition atomique dans un liquide, il est également utile de considérer la fonction de distribution radiale :

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

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

$$N_c = \int_r^{r_2} F(r) dr \quad (3)$$

Les distances radiales  $r_1$  et  $r_2$  délimitent l'intervalle pris en compte pour calculer l'aire correspondant à la coordinance (3). Le choix de  $r_1$  et  $r_2$  peut varier d'un auteur à l'autre. Un choix standard est  $r_1 = r_c$  et  $r_2 = r_{min}$  distances qui correspondent respectivement à la valeur du cœur dur et à la position du premier minimum de la fonction au-delà du cœur dur.

### II.1.2 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique,  $S(q)$ , est une grandeur accessible expérimentalement à partir de l'intensité de diffusion de neutrons ou par diffraction de rayons X. Il est relié à la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  par une transformée de Fourier (Waseda, 1980) :

$$S(q) = 1 + TF[g(r)-1] = 1 + \rho \int \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r}) [g(r)-1] d^3r \quad (4)$$

et inversement :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) [S(q)-1] d^3q \quad (5)$$

### II.2 Cas d'un mélange liquide binaire

On considère maintenant un mélange de deux types d'atomes  $a$  et  $b$ , il y a trois fonctions de corrélations de paire partielles,  $g_{aa}(r)$ ,  $g_{ab}(r)$  et  $g_{bb}(r)$  relatives aux paires d'atomes  $a-a$ ,  $a-b$  et  $b-b$  auxquels sont associées les facteurs de structure partiels  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{ab}(q)$  et  $S_{bb}(q)$ . Soient  $N_a$  et  $N_b$  les nombres d'atomes des espèces  $a$  et  $b$  et  $N$  le nombre total d'atomes, les concentrations correspondantes sont définies par :  $c_a = N_a/N$  et  $c_b = N_b/N$ . La moyenne et la moyenne quadratique du facteur de diffusion atomique sont par définition :

$$\langle f(q) \rangle = c_a f_a(q) + c_b f_b(q) \quad (6)$$

et 
$$\langle f^2(q) \rangle = c_a f_a^2(q) + c_b f_b^2(q) \quad (7)$$

Les fonctions de corrélation de paire, par extension de l'équation (1) deviennent :

$$g_{ab}(r) = \frac{N_a! N_b!}{\rho_a \rho_b (N_a - 2)! (N_b - 2)!} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-U_i / k_B T] d^3 R_{a2} \dots d^3 R_{aN_a} d^3 R_{b2} \dots d^3 R_{bN_b} \quad (8)$$

avec  $\rho_a = \rho c_a$ ,  $\rho_b = \rho c_b$ .

### II.2.1 Formalisme d'Ashcroft et Langreth (AL)

Dans ce formalisme, les facteurs de structure partiels correspondants aux fonctions de corrélation de paire sont définis par (AL, 1967) :

$$S_{ab}(q) = \delta_{ab} + (\rho_a \rho_b)^{1/2} \int [g_{ab}(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3 r \quad (9)$$

Le facteur de structure total de l'alliage est directement accessible en mesurant l'intensité de diffraction des rayons X ou de diffusion de neutrons :

$$S_{total}(q) = \sum_a \sum_b (c_a c_b)^{1/2} \frac{f_a(q) f_b(q)}{\langle f^2(q) \rangle} S_{ab}(q) \quad (10)$$

### II.2.2 Formalisme de Faber et Ziman (FZ)

Dans cette représentation, les facteurs de structures partiels  $a_{aa}(q)$ ,  $a_{ab}(q)$  et  $a_{bb}(q)$  (FZ, 1972) sont reliés aux facteurs de structure partiels d'AL par les relations suivantes :

$$a_{aa}(q) = [S_{aa}(q) - c_a] / c_a \quad (11)$$

$$a_{bb}(q) = [S_{bb}(q) - c_b] / c_b \quad (12)$$

$$a_{ab}(q) = S_{ab}(q) / (c_a c_b)^{1/2} + 1 \quad (13)$$

Le facteur de structure total de l'alliage s'écrit en fonction des facteurs de structure partiels FZ selon s'écrit :

$$S_{total}(q) = \sum_a \sum_b c_a c_b \frac{f_a(q) f_b(q)}{\langle f(q) \rangle^2} a_{ab}(q) \quad (14)$$

### II.2.3 Formalisme de Bhatia-Thornton (BT)

Les facteurs de structure partiels  $S_{NN}(q)$ ,  $S_{CC}(q)$  et  $S_{NC}(q)$  introduits par Bhatia et Thornton (1970) sont fondamentalement différents de ceux d'Ashcroft et Langreth ou de ceux de Faber et Ziman.  $S_{NN}(q)$  est une mesure de l'ordre topologique.  $S_{CC}(q)$  traduit les corrélations entre les concentrations locales et est une mesure de l'ordre chimique.  $S_{NC}(q)$  décrit les corrélations entre les fluctuations de la densité et celles de la concentration et correspond à un effet de taille.

Les facteurs de structures partiels BT se déduisent des facteurs de structures partiels AL, (Waseda, 1980) :

$$S_{NN}(q) = c_a S_{aa}(q) + c_b S_{bb}(q) + 2(c_a c_b)^{1/2} S_{ab}(q) \quad (15)$$

$$S_{CC}(q) = c_a c_b \left[ c_b S_{aa}(q) + c_a S_{bb}(q) - 2(c_a c_b)^{1/2} S_{ab}(q) \right] \quad (16)$$

$$S_{NC}(q) = c_a c_b \left[ S_{aa}(q) - S_{bb}(q) - \frac{(c_b - c_a)}{(c_a c_b)^{1/2}} S_{ab}(q) \right] \quad (17)$$

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

$$S_{total}(q) = \frac{\langle f(q) \rangle^2}{\langle f^2(q) \rangle} S_{NN}(q) + \frac{[f_a(q) - f_b(q)]^2}{\langle f^2(q) \rangle} S_{CC}(q) + 2\langle f(q) \rangle \frac{[f_a(q) - f_b(q)]}{\langle f^2(q) \rangle} S_{NC}(q) \quad (18)$$

### III. Relations entre structure, fonctions et variables thermodynamiques

A partir de la fonction  $g(r)$  il est possible d'accéder aux fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre de Helmholtz  $F = -k_B T \ln Z_N$ . L'énergie interne  $U$  se déduit de  $F$  d'après la relation :

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

Si l'énergie potentielle  $U_t$  se compose d'une énergie indépendante de la position  $Nu_g$  et d'une somme d'interactions de paire  $u(r)$

$$U_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = Nu_g + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \quad (20)$$

et l'énergie interne  $U$  s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + Nu_g + 2\pi N\rho \int_0^{\infty} g(r)u(r)r^2 dr \quad (21)$$

On obtient la pression à partir de la relation :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \rho k_B T - \frac{\partial u_g}{\partial v} - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^{\infty} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr \quad (22)$$

où  $v = V/N = 1/\rho$ . Cette équation est appelée équation de la pression. Ce résultat reste valable si l'interaction  $u$  dépend du volume  $V$  (ou de la densité  $\rho$ ), et si l'on peut expliciter les variables d'intégration en variables sans dimension  $rV^{1/3}$  pour obtenir l'expression (22) (Shimoji 1977). Autrement l'expression de la pression est obtenue sous la forme (Watabe et Young 1974) :

$$P = \rho k T + \rho^2 \frac{\partial u_g}{\partial \rho} - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{r}{3} \frac{\partial u(r, \rho)}{\partial r} - \rho \frac{\partial u(r, \rho)}{\partial \rho} \right\} r^2 g(r) dr \quad (23)$$

On peut aussi obtenir l'équation d'état différemment, dans le cas où l'interaction  $u(r, \rho)$  dépend de la densité, celle-ci peut être considérée comme un indice dans l'optimisation du potentiel effectif servant à décrire la structure. Si l'on tient compte de la densité  $\rho$  explicitement, la relation (24) est incomplète. Ce point délicat a été discuté par Stillinger et coll. (2002) et par Louis (2002) , à partir de l'expression des fluctuations de densité en fonction de la compressibilité isotherme  $\chi_T$  (Hansen et Mac Donald 1986) soit finalement :

$$\chi_T \rho k_B T = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 dr = S(0) \quad (24)$$

L'expression (24) ne fait intervenir que la fonction de corrélation de paire et est donc directement reliée au facteur de structure en  $q=0$ .

Les équations 21 à 22 deviennent pour un mélange binaire :

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + Nu_g + 2\pi N\rho \sum_{a,b} c_a c_b \int_0^{\infty} u_{ab}(r) g_{ab}(r) r^3 dr \quad (25)$$

$$P = \sum_a \rho_a k_B T - \frac{\partial u_g}{\partial v} - \frac{1}{6} \sum_{a,b} 4\pi\rho_a \rho_b \int_0^{\infty} \frac{du_{ab}(r)}{dr} g_{ab}(r) r^3 dr \quad (26)$$

L'équation de la compressibilité devient :

$$\chi_T = \frac{\det |B_{ab}|}{k_B T \sum_{a,b} \rho_a \rho_b |B|_{ab}} \quad (27)$$

où  $B_{ab} = \rho_a \delta_{ab} + 4\pi\rho_a\rho_b \int_0^\infty [g_{ab}(r) - 1]r^2 dr$  et  $|B|_{ab}$  désigne le cofacteur de l'élément  $B_{ab}$ .

## IV. Méthodes théoriques de détermination des fonctions de corrélation

### IV.1 Introduction

La fonction de corrélation de paire  $g(r)$  peut être calculée théoriquement à partir de l'interaction de paire mais certaines approximations sont nécessaires. Les méthodes de résolution des équations intégrales sont les plus employées. Il y a deux classes d'équations intégrales. La première a été établie par Yvon (1935) et Born et Green (1947). Dans la seconde, on trouve les approximations les plus connues de Percus-Yevick (1958) et de la chaîne hyper-réticulée (HNC). Elles ont été l'origine du développement rapide de la théorie statistique moderne des liquides qui a maintenant plus de quarante ans.

### IV.2 Equation de Born-Yvon-Green (BYG)

Cette équation est fondée sur la définition de la fonction de corrélation de paire. Elle est obtenue en dérivant la densité de deux corps  $\rho_N^{(2)}(r_1, r_2)$  par rapport à la variable  $r_1$ . Tous calculs effectués, on obtient :

$$k_B T \nabla_1 \ln \rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\nabla_1 U(\vec{r}_{12}) - \int \nabla_1 U(\vec{r}_{13}) \frac{\rho_N^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} d^3 r_3 \quad (28)$$

Cette relation intégral-différentielle relie la fonction de corrélation de triplets  $g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$  à la fonction de corrélation de paire  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Elle signifie que la connaissance de la fonction de corrélation de paire est tributaire de la fonction de corrélation de triplet. Par conséquent, l'équation intégral-différentielle ci-dessus est inexploitable à moins de recourir à une approximation pour  $g^{(3)}$ . La plus célèbre est l'approximation de superposition de Kirkwood (1935) qui peut s'écrire :

$$\frac{\rho_N^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \rho g(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \quad (29)$$

Bien que grossière, cette approximation a été très souvent faite dans le passé. Aujourd'hui l'équation de BYG est abandonnée au profit d'équations qui font appel à la relation d'Ornstein-Zernike (1914) et qui s'avèrent plus performantes.

### IV.3 Equation d'Ornstein-Zernike (EOZ)

La fonction de corrélation totale  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  entre deux particules est la somme de la fonction de corrélation directe  $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et de la fonction de corrélation indirecte  $\gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  due à la présence des autres particules. L'équation d'Ornstein-Zernike traduit la corrélation totale  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  entre deux particules en fonction de leur corrélation directe  $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et  $\gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  au moyen de la relation :

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int h(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \cdot c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) d^3 r_3 \quad (30)$$

Dans cette relation, la fonction de corrélation indirecte s'exprime comme le produit de convolution de la fonction de corrélation directe entre les particules 1 et 3 et de la fonction de corrélation totale entre 3 et 2. En introduisant la relation (II.30) en elle-même, on aboutit à :

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) c(\vec{r}_2, \vec{r}_3) d^3 r_3 + \rho^2 \int c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) c(\vec{r}_3, \vec{r}_4) c(\vec{r}_2, \vec{r}_4) d^3 r_3 d^3 r_4 + \dots (31)$$

L'EOZ contient deux fonctions inconnues  $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , de sorte qu'il faut une équation supplémentaire pour la résoudre et déterminer la structure. Cette équation supplémentaire, appelée relation de fermeture, dépend de l'interaction entre les particules et relie tout naturellement dans le cas de la symétrie sphérique la fonction de corrélation directe  $c(r)$  au potentiel de paire  $V(r)$ . Néanmoins, cette relation de fermeture n'est connue que sous forme approximative.

Notons que la résolution du système d'équations intégrales se fait souvent dans l'espace réciproque, c'est pourquoi il est judicieux d'écrire l'EOZ (30) dans l'espace réciproque (28) :

$$h(q) = c(q) + \rho c(q) h(q) \quad (32)$$

Comme  $h(r) = g(r) - 1$ , il est facile par ailleurs de montrer que :

$$S(q) = 1 + \rho h(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)} \quad (33)$$

### IV.4 Fermeture de Percus-Yevick (PY)

Cette approximation (PY 1958) consiste à supposer que la fonction de corrélation directe  $c(r)$  est la différence entre la fonction de corrélation de paire,  $g(r) = h(r) + 1$ , et la fonction  $y(r)$  qui varie peu quelque soit le potentiel de paire employé.

$$y(r) = \exp[\ln g(r) + \beta V(r)] = g(r) \exp[\beta V(r)] \quad (34)$$

Par conséquent, la fonction de corrélation directe dans l'approximation de PY s'écrit :

$$c(r) \cong c^{PY}(r) = g(r) - y(r) \quad (35)$$

$$c^{PY}(r) = g(r)[1 - \exp(\beta V(r))] \quad (36)$$

Cette équation donne de bons résultats pour des potentiels très durs et de courte portée, mais elle a surtout l'avantage de conduire à une solution analytique dans le cas d'un potentiel de sphères dures (HS, hard spheres).

$$V^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < d \\ 0 & \text{si } r > d \end{cases} \quad (37)$$

#### IV. 5 Fermetures HNC (Hypernetted chain, HNC), RHNC et MHNC

Cette approximation (Van Leuwen et coll. 1959) prend en compte une forme approchée de la fonction provenant du développement limité de l'exponentielle :

$$y(r) \approx 1 + \ln g(r) + \beta V(r) \quad (38)$$

d'où :

$$c^{HNC}(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \beta V(r) \quad (39)$$

La fermeture HNC a été complétée par Lado (1973) en incluant la fonction bridge  $B(r)$  qui apparaît dans l'expression exacte du développement en diagramme de la fonction de corrélation de paire. Cette fonction ne peut jamais être déterminée exactement, mais il a été montré qu'elle peut être approximée par celle d'un système de référence et optimisée selon un certain critère de minimisation. Dans ce cas, la fermeture HNC est appelée RHNC (référence HNC) dans le cas général MHNC (modified HNC) si le fluide de référence est celui des sphères dures (Rosenfeld et Ashcroft 1979). Cette fermeture donne des résultats quasi-exacts (Hansen et Mc Donald 1986).

#### IV.6 Approximation sphérique moyenne ou fermeture MSA (Mean Spherical Approximation)

Lorsque le potentiel de paire peut être représenté par un potentiel de sphères dures et une contribution à longue portée, c'est à dire :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ V(r) & r > d \end{cases} \quad (44)$$

La relation de clôture MSA (Lebowitz et Percus, 1966) s'exprime en termes de fonction de corrélation de paire et de fonction de corrélation directe. Elle est présentée sous la forme :

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 & r < d \\ c(r) &= -\beta V(r) & r > d \end{aligned} \quad (45)$$

La combinaison de ces deux relations, dont la première est exacte, avec l'EOZ conduit à l'équation intégrale MSA. Il est à noter qu'il existe un lien étroit entre les deux approximations PY et MSA. La MSA peut être considérée comme le cas limite de l'approximation PY lorsque, aux distances  $r > d$ , la quantité  $\beta V(r)$  est petite par rapport à l'unité, donc perturbative. Une généralisation de la MSA (Soft-core Mean Spherical Approximation, SMSA) si le cœur du potentiel n'est pas une barrière infinie a été proposée par Zerah et Hansen (1986) et en particulier utilisée pour les interactions effectives interioniques dans les métaux (Chihara, 1973, Madden et Rice, 1980, Bretonnet et Jakse 1992, Wax 1994), de même que des méthodes hybrides (HMSA) faisant appel à la résolution d'équations intégrales (Bretonnet et Jakse 1994). Dans ce cas la partie de cœur  $V_0(r)$  est fortement répulsive mais ne peut être réduite à un potentiel de sphères dures. Supposons alors le potentiel effectif interionique mis sous la forme :

$$V(r) = V_0(r) + V_1(r) \quad (42)$$

La relation de fermeture SMSA s'écrit alors :

$$c(r) = g(r) \{1 - \exp[\beta V_0(r)]\} - \beta V_1(r) \quad (43)$$

## V. Méthodes de perturbation

### V.1 Principe

Les potentiels de paire, comportent deux parties aux caractéristiques et rôles différents. On suppose que le potentiel se décompose en deux selon (42), où  $V_0(r)$  est le potentiel de référence et  $V_1(r)$  la perturbation. Les fonctions de corrélation directe et de paire  $c(r)$  et  $g(r)$  du système vérifient l'EOZ (30). Il en va de même pour les fonctions de corrélation  $c_0(r)$  et  $g_0(r)$  du fluide de référence dont les interactions représentées par le potentiel  $V_0(r)$  sont connues. On a donc:

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r) \quad (44)$$

$$h(r) = h_0(r) + h_1(r) \quad (45)$$

A partir de la transformation de Fourier des équations précédentes, on obtient :

$$h_1(q) = \frac{c_1(q)[S_0(q)]^2}{1 - \rho c_1(q)S_0(q)} \quad (46)$$

$$S(q) = \frac{S_0(q)}{1 - \rho c_1(q)S_0(q)} \quad (47)$$

où  $S_0(q)$  est le facteur de structure du fluide de référence. Ainsi dans la méthode de perturbation la structure du fluide réel peut donc être déduite à partir de celle d'un fluide de référence, mais cela nécessite une détermination précise des termes de perturbation  $c_1(q)$  et  $h_1(q)$ .

## V.2 L'approximation de la phase aléatoire ou RPA (Random Phase Approximation)

La RPA découle de la théorie de la réponse linéaire. Celle-ci relie linéairement la réponse d'un système à la sollicitation qui lui est appliquée, soit :

$$c_1(r) = -\beta V_1(r) \quad (48)$$

L'introduction de la TF de cette relation dans l'équation (39) conduit à :

$$S^{RPA}(q) = \frac{S_0(q)}{1 + \beta \rho V_1(q)S_0(q)} \quad (49)$$

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

$$g^{RPA}(r) = g_0(r) - \frac{1}{8\pi^3 \rho} \int \frac{\beta S_0^2(q)V_1(q)}{1 - \beta \rho S_0(q)V_1(q)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3q \quad (50)$$

Dans la RPA, l'expression (50) présente une inconsistance en ce sens qu'elle n'est pas nulle si  $r < d$ . Cependant, comme il a été supposé que lorsque  $r < d$  le potentiel  $V_1(r) = V_{min}$  ( $V_{min}$  désigne la valeur du premier minimum du potentiel) alors qu'il est, en réalité, indéterminé mais fini dans cette portion de l'espace, il est possible de jouer sur cette indétermination afin de corriger ce défaut. C'est cette démarche qu'on a effectuée Weeks et coll. (WCA, 1971) en s'appuyant sur une méthode variationnelle pour optimiser la RPA de sorte que  $g(r) = 0$  si  $r < d$

### V. 3 L'ORPA (Optimized Random Phase Approximation)

Dans la méthode de perturbation le potentiel  $V(r)$  total est décomposé selon la relation :

$$V_0(r) = \begin{cases} V(r) - V_{min} & r \leq r_{min} \\ 0 & r \geq r_{min} \end{cases} \quad (51a)$$

$$V_1(r) = \begin{cases} V_{min} & r \leq r_{min} \\ V(r) & r \geq r_{min} \end{cases} \quad (51b)$$

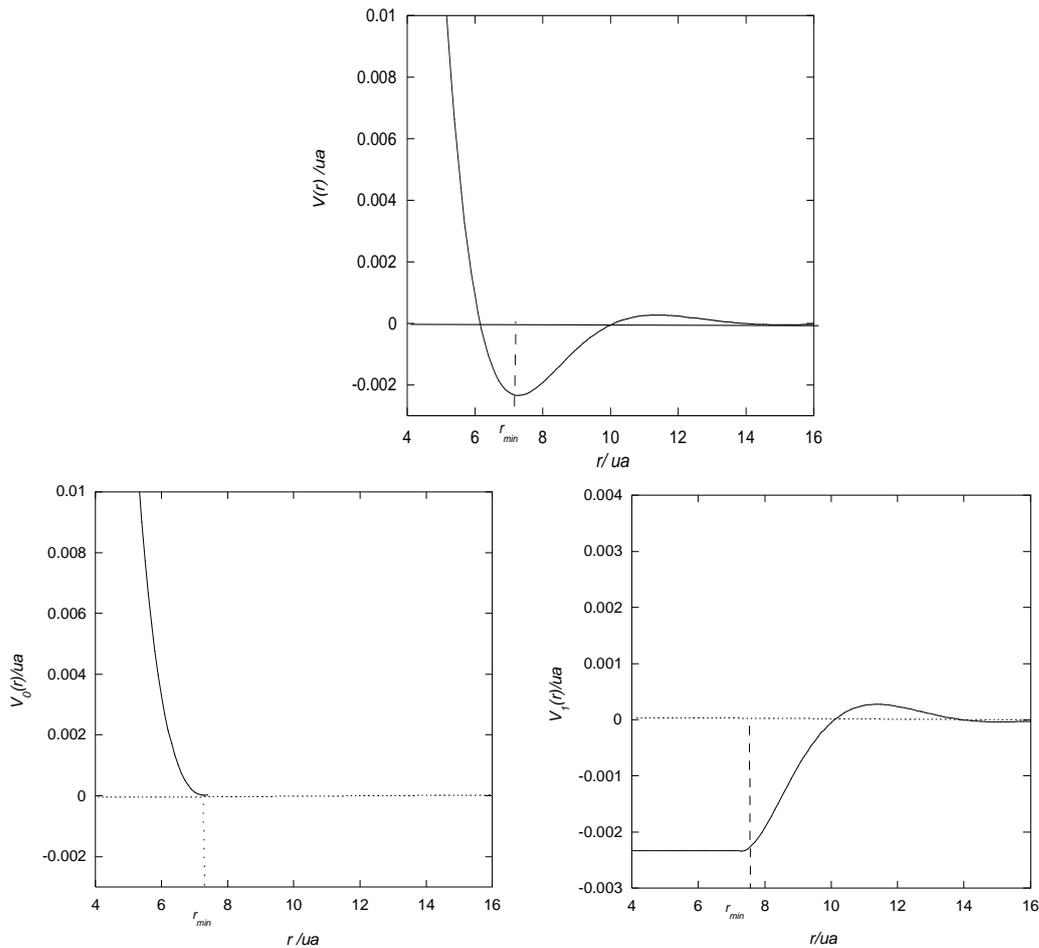


Figure II.2 : Décomposition du potentiel effectif  $V(r)$  en potentiel répulsif  $V_0$  et perturbatif  $V_1$ .

$V_0(r)$  est la partie répulsive du potentiel,  $V_1(r)$  sa partie résiduelle, et  $r_{min}$  la position du premier minimum du potentiel. Cette décomposition du potentiel est connue comme étant la séparation de WCA (1971). Lorsque le potentiel répulsif est suffisamment dur, il peut être remplacé par un potentiel de sphères dures  $V_d(r)$  dont le diamètre est calculé en première approximation, selon la définition de Barker et Henderson (1971) (d'autres choix sont possibles comme il sera indiqué plus loin) :

$$d = \int_0^{r_{\min}} [1 - e^{-\beta V(r)}] dr \quad (52)$$

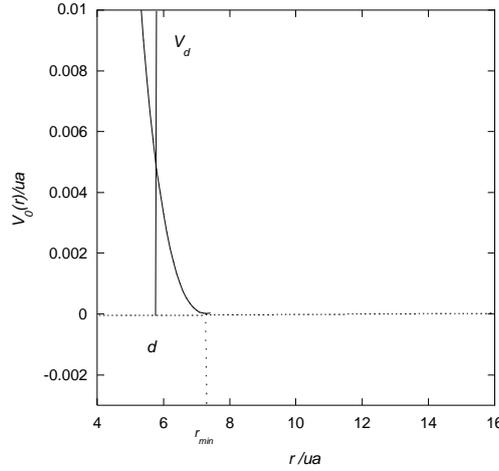


Figure II. 3 : Définition du potentiel des sphères dures selon le critère Barker et Henderson (1971)

Le fluide de référence d'essai indiqué par la lettre  $T$  (trial system) est alors le fluide pour lequel le potentiel de paire est donné par la décomposition :

$$V_T(r) = V_d(r) + V_1(r) \quad (53)$$

La relation de clôture ORPA consiste à imposer la relation RPA et la contrainte de nullité de la fonction de corrélation de paire du système de référence dans le cœur soit :

$$c_1^T(r) \equiv c_T(r) - c_d(r) = -\beta V_1(r) \quad , \quad \text{pour } r > d \quad (54)$$

$$g_T(r) = 0 \quad \text{pour } r < d \quad (55)$$

La relation (55) équivaut à la condition d'extremum de la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre du fluide de référence (Andersen et al 1972, 1976, Regnaut 1981, Kahl et Hafner, 1984) :

$$\frac{\delta F_{ORPA}^T}{\delta c_1^T(r)} = h_1^T(r) = 0 \quad r < d \quad (56)$$

La fonction  $c_1^T(r)$  étant inconnue aux distances inférieures au diamètre des sphères dures, elle sera alors exprimée généralement sous la forme d'un développement en polynômes de Legendre  $P_n(x)$  (d'autres développements sont possibles) :

$$c_1^T(r) = -\beta V(r_{\min}) + k_1 + k_2 \left( \frac{r}{d} - 1 \right) + \left( \frac{r}{d} - 1 \right)^2 \sum_{n=0}^{\ell} k_{n+3} P_n \left( \frac{2r}{d} - 1 \right) \quad r \leq d \quad (57)$$

Dès lors, le problème variationnel (56) devient un problème de recherche d'un extremum de l'énergie libre lorsque celle-ci est considérée comme une fonction des paramètres  $k_i$ . Le facteur de structure du système de référence total est alors donné par la relation

$$S_T^{ORPA}(q) = \frac{S_d(q)}{1 - \beta \rho V_1^T(q) S_d(q)} \quad (58)$$

dans laquelle:

$$\beta V_1^T(q) = -c_1^T(q) \quad (59)$$

Les fonctions de corrélation directe et de paire sont données par :

$$c_T^{ORPA}(q) = c_d(q) - \beta V_1^T(q) \quad (60)$$

$$g_T(r) = g_d(r) - \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\beta [S_d(q)]^2 V_1^T(q)}{1 - \beta \rho V_1^T(q) S_d(q)} e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} d^3 q \quad (61)$$

Les fonctions structurales calculées ci-dessus sont celles du système de référence d'essai. Pour déterminer celles relatives au fluide réel correspondant au potentiel de paire  $V(r)$  initial, on applique la méthode de WCA (1971) qui traite en perturbation la correction due à la partie répulsive du potentiel à l'expression du facteur de structure:

□

$$S^{ORPA}(q) = S_T^{ORPA}(q) + \rho B_T(q) \quad (62)$$

où  $B_T(q)$  est la transformée de Fourier de la fonction *Blip* d'essai  $B_T(r)$ , introduite par WCA(1971). Un autre développement peut être construit selon le schéma de Jacobs et Andersen (1976) et conduit à une meilleure représentation du facteur de structure aux petites valeurs de  $q$ , L'expression du facteur de structure est alors:

$$S_{JA}^{ORPA}(q) = \frac{S_T(q)}{1 - \rho B_T(q) S_T(q)} \quad (63)$$

mais dans ce cas, la relation (55) n'est plus exactement satisfaite.

## V.4 Commentaires sur la RPA et l'ORPA

### V.4.1 Comparaison entre RPA et ORPA

La figure (II.4) représente à titre d'exemple les valeurs des facteurs de structure aux petites valeurs de  $q$  correspondant à un potentiel effectif du lithium liquide à 453 K modèle de Fiolhais et coll. On constate que pour le cas considéré, la différence entre les facteurs de structure RPA et ORPA est relativement faible. En effet  $S^{RPA}(0) = 0.211$  et  $S^{ORPA}(0) = 0.2167$ . La différence  $\delta S(0) = S^{ORPA}(0) - S^{RPA}(0)$  traduit l'importance de la réalisation de la condition  $g(r) = 0$  si  $r < d$  (Regnaut 1981, Nigon 2002). Une faible différence s'explique en général lorsque la

partie perturbative du potentiel est d'amplitude modérée devant l'énergie cinétique  $k_B T$ . Pour des perturbations dépassant  $k_B T$  la RPA, ne donne que des tendances qualitatives. Enfin pour des perturbations dépassant plusieurs  $k_B T$  la RPA est défailante et l'ORPA à son tour ne donne que les tendances qualitatives. Seules des méthodes d'équation intégrales avancées ou de simulation produisent un résultat quantitativement exact (à condition de définir une prolongation convenable de la fonction de corrélation de paire, qui n'est pas obtenue au delà des dimensions finies de la boîte de simulation). Dans le cas considéré la différence relative  $\delta S(0)/S(0) = 0.05$

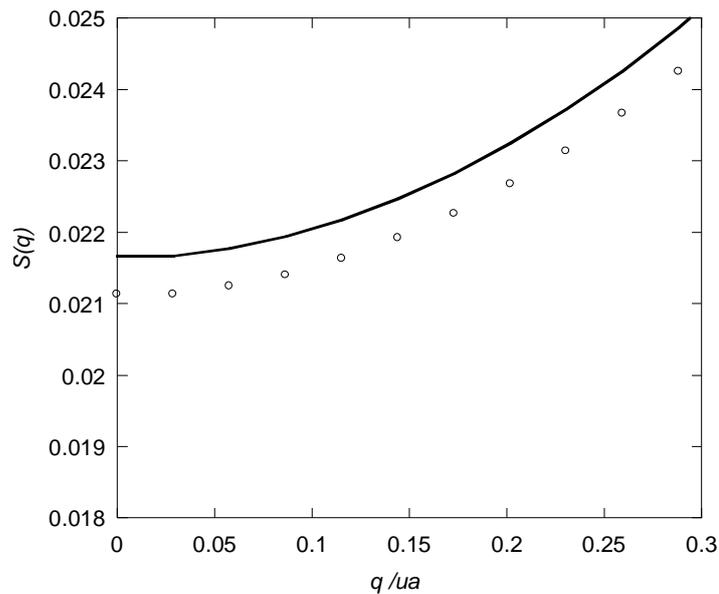


Figure II.4 : Comparaison de facteurs de structure RPA et ORPA du lithium aux petites valeurs de  $q$ . RPA : disques; ORPA : ligne continue.

#### V.4.2 Influence des parties répulsive et attractive d'après l'ORPA

Suivant le processus d'optimisation de l'ORPA, les facteurs de structure intermédiaires du système d'essai  $S_T$  optimisé et le facteur de structure final ORPA  $S_{ORPA}$  ont la même valeur en  $q=0$ . La différence résiduelle  $S_{ORPA} - S_T$  traduit l'influence de la forme de la partie répulsive du potentiel au voisinage de la position du diamètre optimal de cœur dur. La différence  $S_T - S_d$  quant à elle montre quantitativement ou qualitativement l'effet du potentiel perturbateur au delà du cœur dur. La figure II.5a montre ainsi que la partie attractive et oscillatoire du potentiel accroît sensiblement l'intensité du pic principal du facteur de structure. La mollesse du cœur réduit par contre significativement l'intensité des oscillations du même facteur de structure.

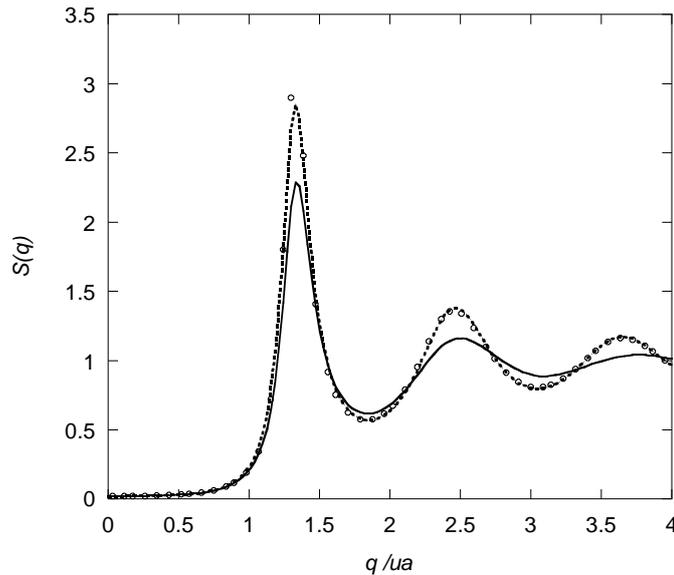


Figure II.5a : Comparaison des facteurs de structure du lithium selon les différentes approximations : fluide de sphères dures optimal  $S_d$  : pointillés ; facteur de structure du système d'essai optimal  $S_T$  : disques ; facteur de structure final  $S_{ORPA}$  : ligne continue.

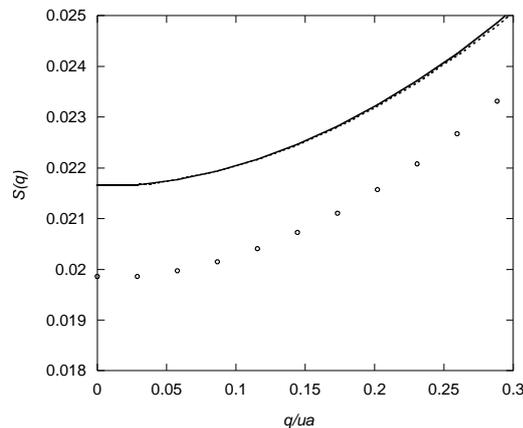


Figure II. 5b : Comparaison des facteurs de structure du lithium aux petites valeurs de  $q$  selon les différentes approximations : fluide de sphères dures optimal  $S_d$  : pointillés ; facteur de structure du système d'essai optimal  $S_T$  : disques ; facteur de structure final  $S_{ORPA}$  : ligne continue.

## VI. Méthodes de simulations numériques

### VI.1 Historique de la simulation

La naissance de la simulation numérique remonte aux débuts des années 1950 lorsque les premiers ordinateurs purent être utilisés pour un usage civil. La simulation apporte des informations complémentaires aux outils théoriques. Les domaines de la physique où les développements en perturbation sont efficaces (gaz dilués, vibrations de solides quasi-harmoniques) ont peu fait appel aux techniques de simulation. Inversement, la théorie des liquides denses, pour laquelle peu de résultats exacts sont connus et dont la qualité des développements théoriques n'est pas toujours clairement établie, ont largement fait appel à la simulation. La première simulation Monte Carlo remonte au travail de Metropolis *et al.* en

1953. La première simulation de dynamique moléculaire a été effectuée sur le modèle de disques durs par Alder et Wainright en 1959. La première Dynamique Moléculaire d'un liquide simple (Argon) a été réalisée par Rahman en 1964, mais c'est principalement à partir des travaux de Verlet et de Levesque (entre 1967 et 1973) que ces méthodes ont connu un véritable essor.

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

Dans ce travail, nous utiliserons principalement la dynamique moléculaire pour contrôler les résultats obtenus avec les méthodes de perturbation. Nous rappelons donc brièvement dans ce qui suit, le principe de la DM, puis le déroulement d'un programme spécifique de DM pour étudier un alliage métallique liquide.

## VI. 2 Principe de la dynamique moléculaire

### VI.2.1 Equations du mouvement

L'évolution temporelle du point représentatif d'un système de  $N$  particules suivant sa trajectoire dans l'espace des phases, est déterminée par  $N$  équations classiques de Newton associées à chaque particule. Les interactions entre les particules sont décrites par un potentiel effectif de paire  $V(r)$ . Dans la présente étude les potentiels dépendent uniquement de la distance interparticulaire particules de sorte que la force exercée par la particule  $\alpha$  sur la particule  $\beta$  s'écrit :

$$\vec{F}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{r_{\alpha\beta}} \frac{dV(r_{\alpha\beta})}{dr_{\alpha\beta}} \vec{r}_{\alpha\beta} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{\alpha\beta} = \vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta} \quad (64)$$

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

$$\vec{F}_{\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha}^N \vec{F}_{\alpha\beta} \quad (65)$$

□

La vitesse est obtenue en dérivant :

$$\vec{V}_\alpha(t) = \frac{d\vec{r}_\alpha(t)}{dt} \quad (66)$$

L'accélération de la particule  $\alpha$  est évaluée de deux façons : soit en dérivant la vitesse instantanée :

$$\vec{\gamma}_\alpha(t) = \frac{d\vec{V}_\alpha(t)}{dt} \quad (67)$$

soit à partir de la force exercée sur la particule  $\alpha$  :

$$\square \quad \vec{\gamma}_\alpha(t) = \frac{\vec{F}_\alpha(t)}{m} \quad (68)$$

Les équations du mouvement, précédentes sont complétées par les conditions initiales. L'étude de la dynamique moléculaire du système doit prendre également en compte une ou plusieurs relations qui correspondent aux contraintes thermodynamiques imposées qui délimitent le domaine de l'espace des phases concerner (température, volume etc.)

## VI.2.2 L'algorithme de résolution numérique des équations du mouvement

L'intégration numérique des équations du mouvement (67) et (68) s'obtient par une méthode de discrétisation. Le domaine de variation continue du temps est remplacé par un ensemble (discret) fini de points ou réseau. Les fonctions dépendantes du temps sont remplacées par des fonctions à variables discrètes. Les dérivées figurant dans les équations sont approchées par des formules discrètes des combinaisons linéaires de valeurs prises par la fonction en certains nœuds. L'ensemble des nœuds utilisés pour décrire l'opération de dérivation, est le stencil. Ainsi le domaine temporel  $[0, \tau]$  est équidivisé en  $N_D$  parties. Le pas de temps est alors  $\Delta t = \tau/N_D$ . Ce réseau régulier se note :  $\{t_i = i\Delta t ; i = 0, 1, 2, \dots, N_D\}$ . Le temps de Dynamique Moléculaire  $\tau$ , le pas de temps  $\Delta t$  qui caractérise la finesse du réseau ainsi que le schéma aux différences choisi, sont essentiels pour la précision des calculs. Le temps de calcul pour résoudre les équations discrètes obtenues doit nécessairement être limité. On est donc contraint à des schémas élémentaires avec un stencil minimal assurant une approximation suffisante d'ordre 2 ou 4.

Ainsi pour la dérivée première le stencil est constitué de deux nœuds. On peut utiliser différents schémas aux différences finies :

$$\text{régressives : } \frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_i) - f(t_{i-1})}{\Delta t} \quad (69)$$

$$\text{progressives : } \frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_i)}{\Delta t} \quad (70)$$

$$\text{centrales : } \frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_{i-1}))}{2\Delta t} \quad (71)$$

□ L'ordre d'approximation est de 1 pour les schémas aux différences régressives et progressives, mais de 2 pour celui aux différences centrales. Il y a donc une variété de schémas de discrétisation et d'algorithmes associés. Les plus utilisés sont l'algorithme «predictor-corrector» de Gear (1971) et l'algorithme de Verlet (1967) dont une forme élaborée (Swope *et al.* 1982) est :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \vec{\gamma}(t)\Delta t^2/2 \quad (72)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + [\vec{\gamma}(t) + \vec{\gamma}(t + \Delta t)]\Delta t/2 \quad (73)$$

Les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'étape  $n$  étant connues, ces quantités peuvent être calculées à l'étape  $n+1$ , à l'aide des équations 72-73 et 68. A chaque itération la température de simulation est évaluée à partir de la loi d'équipartition :

$$T_s = \frac{1}{3(N-1)k_B} \sum_{\alpha=1}^N m v_{\alpha}^2 \quad (74)$$

où  $N$  est le nombre de particules de l'échantillon. La moyenne de  $T_s$  correspond à la température du système. Les vitesses calculées à intervalles réguliers sont renormalisées par le facteur  $T_s/T$ .

### VI.3 Conduite d'un programme de DM dans le cas des alliages métalliques

Nous avons utilisé un programme standard de calcul de dynamique moléculaire (existant au LPMD) pour les liquides dont les interactions sont à courte portée (par exemple de type Lennard-Jones). Dans le cas des liquides métalliques et des alliages se rajoute la difficulté d'avoir à traiter d'une part des potentiels effectifs à longue portée et d'autre part un plus grand nombre de particules pour avoir une représentation suffisamment fine des alliages pour différentes concentrations. Un compromis entre la taille de l'échantillon et nombre de particules doit donc être adopté pour conserver des temps de calculs raisonnables pour les différents essais.

Le temps caractéristique en DM est proportionnel au temps de relaxation. Par conséquent la convergence vers les valeurs d'équilibre est d'autant plus assurée que le temps de calcul est long. (Une simulation numérique de la structure d'alliage sur un PC standard prend 20 heures).

Une simulation par DM d'un alliage comporte 3 étapes principales :

**1. Le choix de la configuration initiale :** typiquement, on part d'une boîte contenant 4000 particules et l'on choisit la température de thermalisation (c'est-à-dire environ 3 fois celle de l'alliage concerné).

**2. La phase de mise en position :** partant de la configuration des positions moyennes d'équilibre obtenue après le premier test, et on abaisse la température de thermalisation et l'on relance la DM.

**3. Simulation proprement dite :** La dernière exécution est achevée lorsque l'on atteint la limite de précision structurale que l'on s'est fixé par avance pour décrire les fonctions de corrélation de paire. Un exemple de résultats obtenus à partir du programme du Laboratoire (LPMD) est indiqué ci-dessous.

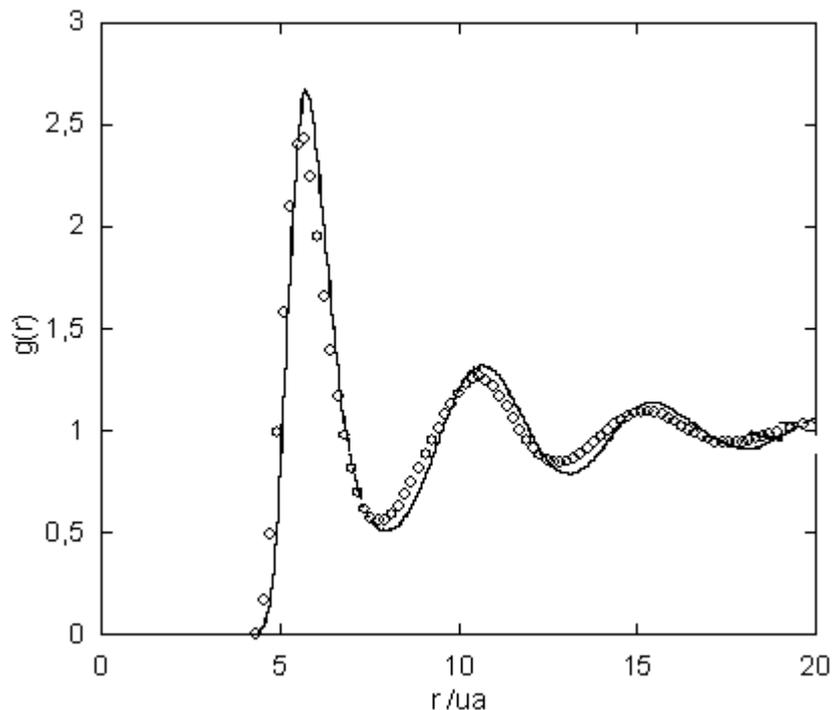


Figure II. 6a: Fonction de corrélation de paire du lithium à 523 K déterminée à partir du pseudopotential de Bachelet et coll. (avec écrantage OBVS). Trait continue : dynamique moléculaire (2048 particules) points : expérience (Waseda 1980)

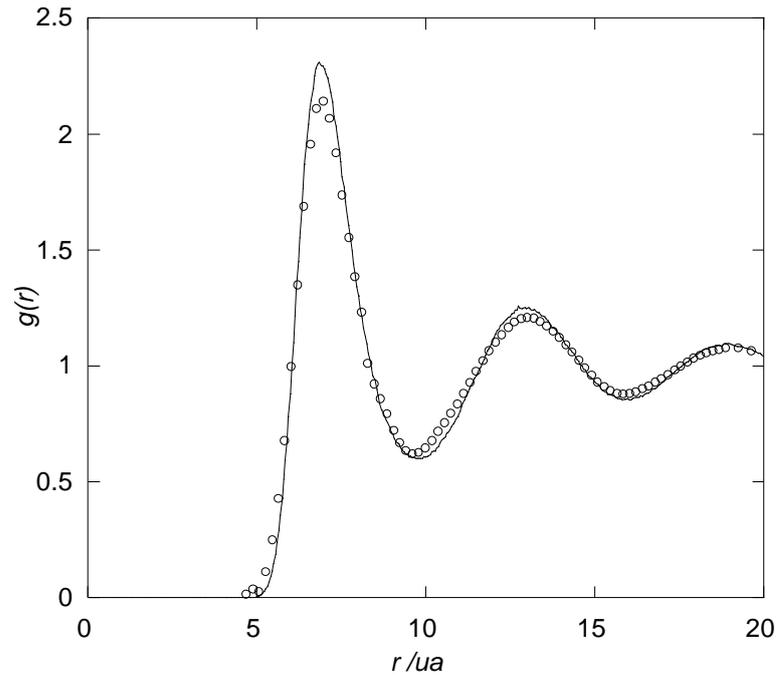


Figure II. 6b : Fonction de corrélation de paire de sodium à 573 K déterminée à partir du pseudopotentiel de Bachelet et coll. (avec écrantage OBVS). Trait continue : dynamique moléculaire (2048 particules) points : expérience (Waseda 1980)

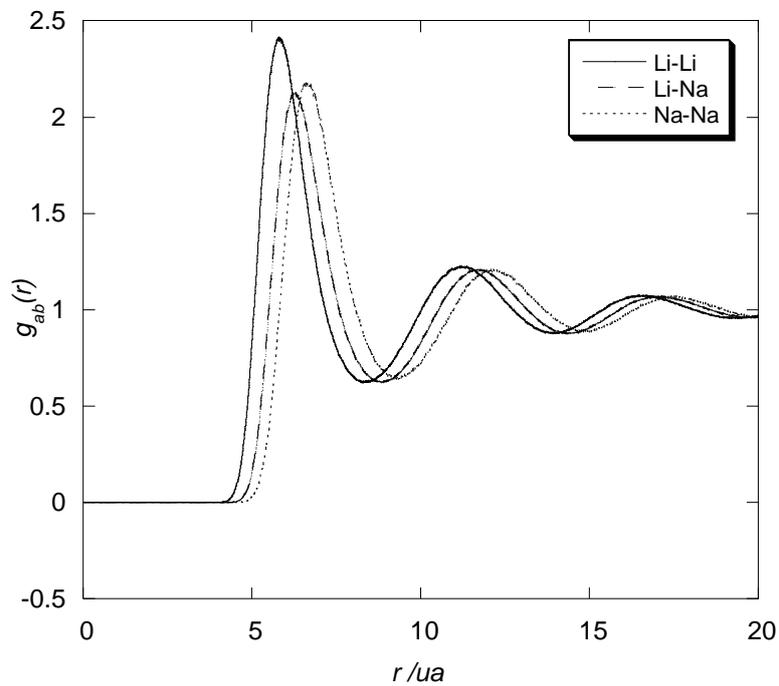


Figure II. 7 : Fonctions de corrélation de paire partielle de l'alliage critique Lithium-Sodium à 590 K déterminées à partir du pseudopotentiel de Bachelet et coll. avec écrantage OBVS (Hellal 2005), obtenues par la dynamique moléculaire (2048 particules) trait continu :  $g_{\text{Li-Li}}$ , points- tiret  $g_{\text{Li-Na}}$ , pointillé :  $g_{\text{Na-Na}}$

## Bibliographie du chapitre II

- Alder B.J. and Wainwright T.E., J. Chem. Phys. (1959) **31**, 459  
 Alder B.J. and Wainwright T.E., J. Chem. Phys. (1957) **27**, 1208  
 Andersen C., Chandler D. and Weeks J.D., J. Chem. Phys. (1972) **56**, 3812  
 Andersen C., Chandler D., and Weeks J.D., Adv. Chem. Phys. (1976) **35**, 105  
 Andersen C., Weeks J. D and Chandler D., Phys. Rev. A (1971) **4**, 1597  
 Ashcroft N.W. and Langreth D.C. Phys. Rev. (1967) **159**, 500.  
 Barker J.A. and Henderson D., Rev. Mod. Phys. (1976) **48**, 587  
 Bathia A.B. and Thornton D. E., Phys. Rev. B (1970) **2**, 3004  
 Born M. and Green H. S. Proc. R. Soc. London (1947) A **191**, 168  
 Bretonnet J. L. and Jakse N., Phys. Rev. B (1992) **46**, 5717  
 Bretonnet J. L. and Jakse N., Phys. Rev. B (1994) **50**, 2880  
 Chihara J. Proc. Theor. Phys. (1973) **50**, 409  
 Faber T.E. and Ziman J.M, Phil. Mag. (1972) **11**, 153  
 Gear C. W., *Numerical initial values problems in ordinary differential equations* Prentice Hall, Englewoods Cliffs NJ (1971)  
 Hansen J. P. and Mac Donald I.R., *Theory of simple liquids*, Academic press, London (1986)  
 Jacobs R.E. and Andersen H.C., Chem. Phys. (1976) **10**, 73  
 Kahl G. and Hafner J., Phys. Rev. A (1984) **29**, 3310  
 Kirkwood J. G., J. Chem. Phys. (1935) **3**, 300  
 Lado F., Phys. Lett. A (1982) **89**, 196  
 Lado F., Phys. Rev. A (1973) **8**, 2548  
 Lebowitz J.L. and Percus J.K., Phys. Rev. (1966) **144**, 251  
 Metropolis N., Rosenblum R. and Teller E., J. Chem. Phys. (1953) **21**, 1087  
 Ornstein L.S. and Zernike F., Proc. Akad. Sci. Amsterdam (1914) **17**, 793  
 Percus J. K. and Yevick G. J., Phys. Rev (1958) **110**, 1  
 Rahman A., Phys. Rev. A (1964) **136** , 405  
 Regnaut C., *Thèse de Doctorat d'Etat* (Université Paris VI, 1981).  
 Rosenfeld Y. and Ashcroft N.W., Phys. Rev. Lett A (1979) **20**, 1208  
 Shimoji M., *Liquid metals*, Academic press. New York (1977)  
 Stillinger F. H., Sakai H., Torquato S., J. Chem. Phys. (2002) **117**, 288  
 Louis A.A., J. Phys Cond. Matter (2002) **14**, 9187  
 Swope W. C., Andersen H. C., Berens P. H. and Wilson K.R., J. Chem. Phys. (1982) **76**, 637  
 Van Leeuwen J. M. J., Groenveld J. and De Boer J., Physica (1959) **25**, 592  
 Waseda Y., *The Structure of non Crystalline Materials*, Mc Graw-Hill. New York (1980)  
 Watabe M. and Young W. H. J. Phys. F : Metal. Phys. (1974) **4**, L29  
 Wax J. F., *Thèse* (Université de Metz, 1994 )  
 Weeks J.D., Chandler D. and Andersen C., J. Chem. Phys. (1971) **54**, 5237  
 Yvon J., *Actualités Scientifiques et Industrielles* Herman et Cie. Paris (1935) **203**  
 Zerah G. and Hansen J. P., J. Chem. Phys. (1986) **84**, 2336

## **Chapitre III**

### **Alliages métalliques à seuil de démixtion**

# Chapitre III : Alliages métalliques à seuil de démixtion

## I. Introduction

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

En se limitant aux alliages binaires, on peut distinguer deux grandes classes selon la déviation par rapport à la situation de mélange idéal (miscibilité à toute concentration) : les mélanges présentant un écart positif à la loi de Raoult, c'est-à-dire ceux favorisant la ségrégation des constituants, et les mélanges présentant un écart négatif, c'est à dire ceux favorisant des alliages ordonnés à courte distance. Si l'écart à cette loi empirique devient important, l'alliage présentera dans le premier cas une séparation de phase et dans le second cas formera un composé défini. Du point de vue de la chimie métallurgique ces comportements sont discutés en termes de différence d'électronégativité, de compatibilité de taille, du nombre d'électrons par atome. Le point de vue de la physique microscopique est très différent. En effet, il n'est pas évident que ségrégation et séparation de phase soient codifiés simplement par les concepts précédents (Singh et Sommer, 1997).

De nombreux alliages n'appartiennent pas aux classes précédentes. L'enthalpie libre d'excès peut en effet être positive ou négative selon la composition (ex. : Cd-Na). L'enthalpie de mélange peut être positive alors que l'enthalpie libre d'excès est négative (ex. : Au-Bi). Certains alliages sont immiscibles à l'état solide mais miscibles à l'état liquide (ex. : Au-Ni). Il existe toute une série d'alliages dont l'enthalpie de mélange est largement positive et qui présentent un large intervalle de concentrations dans lequel ils sont immiscibles (ex. : Li-Na, Al-Bi, etc.). Chez ces derniers les propriétés à l'état liquide varient fortement en fonction de la composition, de la température et de la pression. En particulier, la courbe délimitant le domaine de coexistence des phases liquides en équilibre thermodynamique (appelée binodale) présente un point critique. A la température critique et à l'approche de la composition critique, de larges fluctuations de concentration se produisent. Il en résulte une divergence des facteurs de structure partiels du mélange aux petites valeurs du vecteur de diffusion (mesurés par rayons X ou neutrons). Ce phénomène est comparable à celui observé dans les liquides simples au

voisinage du point critique. Bhatia et Thornton (1970) ont défini, pour caractériser la démixtion une représentation des facteurs de structure partiels plus pertinente que celle associée aux corrélations de position. Dans ce cas la quantité remarquable est le facteur de structure partiel  $S_{CC}(q)$  associé aux fluctuations de concentration (chapitre II eq.16), dont la divergence en  $q=0$  traduit une instabilité spinodale.  $S_{CC}(0)$  est également inversement proportionnel à la dérivée seconde de l'enthalpie libre par rapport à la concentration. Il est possible d'avoir ainsi une approche structurale plutôt qu'énergétique de la démixtion en fonction de la concentration des espèces.

Ainsi, la compréhension détaillée des préférences structurales et énergétiques des atomes dans les systèmes métalliques liquides, binaires ou multicomposants, (au delà de nombreuses règles ou observations empiriques bien connues des métallurgistes) nécessite une approche microscopique complète fondée sur la théorie statistique des liquides et la théorie quantique des métaux. Une abondante littérature existe pour les alliages liquides ordonnés à courte distance (c'est à dire ceux pour lesquels l'hétérocoordination des premiers atomes voisins prédomine) et a été passée en revue par de nombreux auteurs Bhatia (1976), Sommer (1990), Saboungi et coll. (1993), Young (1992), Singh et Sommer (1997). En revanche, les alliages liquides dominés par une tendance à la ségrégation (c'est-à-dire ceux pour lesquels l'homocoordination des premiers voisins prédomine) ou présentant une zone de démixtion complète ont été beaucoup moins étudiés (tableau III.1), en particulier du point de vue microscopique et de la théorie électronique. Comme nous l'avons souligné, dans l'introduction générale, notre objectif est de voir dans quelle mesure cette approche peut être pertinente et poursuivie, compte tenu des théories de pseudopotentiels et des théories de l'écrantage encore développées jusque dans la période la plus récente.

Dans ce chapitre, nous présentons la démarche et la justification des choix restrictifs qui ont dû être faits pour cette étude, limitée à la classe des métaux à seuil de démixtion.

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

Tableau III.1 : Propriétés thermodynamiques des alliages liquides binaires présentant une ségrégation les références (i) à (iii) sont indiquées dans l'article de Singh et Sommer (1997),  $G_M^{XS}$  enthalpie libre d'excès,  $H_M^{XS}$  enthalpie d'excès,  $S_M^{XS}$  entropie d'excès

## II. Méthodes énergétiques et méthodes structurales de détermination de la démixtion

Du point de vue thermodynamique, la grandeur énergétique donnant l'accès le plus direct aux transitions de phase est l'enthalpie libre  $G$ . Dans le cas du mélange binaire d'espèces  $a$  et  $b$ , il est d'usage de considérer l'enthalpie libre d'excès  $G_M(P,c)$  ou  $G_M(T,c)$  selon le choix des variables thermodynamiques indépendantes adopté :

$$G_M = G - c_a G_a^0 - c_b G_b^0 \quad (1)$$

où les quantités  $G_a^0$  et  $G_b^0$  désignent respectivement les enthalpies libres des corps purs  $a$  et  $b$ . Les isothermes  $G_M(T, c)$  exprimées en fonction de la concentration  $c$  d'un des composants ont l'allure générale donnée sur la figure III.1.

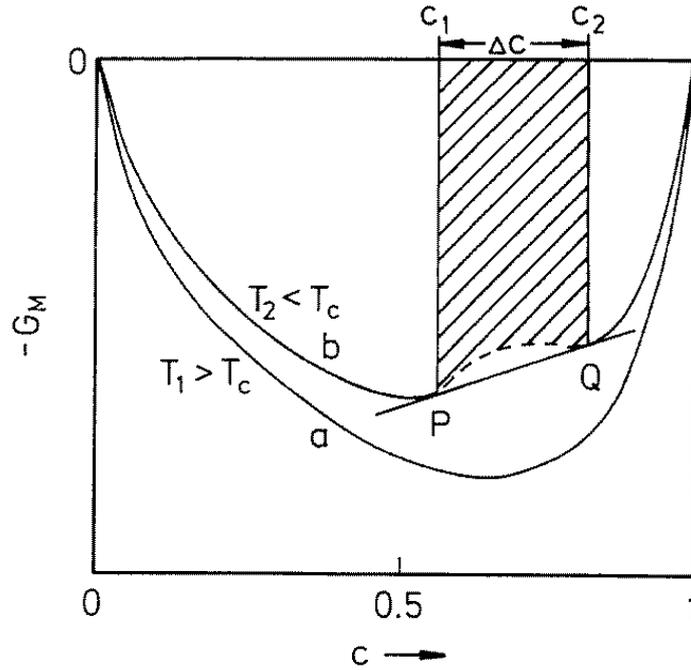


Figure III.1. Diagramme de phase schématisé représentant l'énergie de Gibbs du mélange à température  $T$  constante en fonction de la concentration  $c$ . Courbe (a) :  $T_1 > T_c$  : mixtion complète du mélange. Courbe (b) :  $T_2 < T_c$  : mixtion partielle,  $\Delta c$  représente la gap de miscibilité à la température  $T_2$  (extrait de Singh et Sommer 1997)

Si la courbe représentative est monotone ou ne présente pas de changement de concavité, chaque point de la courbe représente un état d'équilibre stable de la solution homogène à la température  $T$  et la concentration  $c$ . Si la courbe représentative  $G_M(T, c)$  présente un changement de concavité, la solution homogène est instable dans la plage de concentration définie par les points où la courbure s'inverse. L'ensemble de ces points définit la ligne spinodale. Une nouvelle stabilité est atteinte par séparation de phase. Les concentrations à la limite de phase sont définies par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases, ce qui correspond du point de vue géométrique aux points de contact de la tangente commune et de la courbe  $G_M$  (Prigogine et Defay 1954, Guggenheim 1952). L'ensemble de ces points définit la ligne binodale. Entre la binodale et la spinodale le milieu homogène est métastable. Au point critique, de coordonnées  $(T_c, c_c)$ , caractéristique de la démixtion, la binodale et la spinodale sont en contact et à leur maximum. Le point critique vérifie les conditions :

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

Comme l'ont montré Bhatia et Thornton (1970), le facteur de structure des fluctuations de concentration  $S_{cc}(q) = c_a c_b [c_b S_{aa}(q) + c_a S_{bb}(q) - 2(c_a c_b)^{1/2} S_{ab}]$  en  $q=0$  est relié à la dérivée seconde de l'enthalpie libre :

$$S_{cc}(0) = \frac{RT}{\left(\frac{\partial^2 G_M}{\partial c^2}\right)_{T,P}} \quad (3)$$

de sorte qu'à l'approche du point critique le facteur de structure devient infini pour la valeur nulle du module de vecteur de transfert. Du point de vue expérimental, une séparation de phase proche du point critique ou de la spinodale (état métastable) dans un mélange binaire se traduit par une forte augmentation des fluctuations de concentration. La relation précédente (3) est importante en ce sens qu'elle propose une alternative pour prévoir une démixtion sans qu'il soit nécessaire de déterminer la grandeur d'excès  $G_M$  et la contribution à l'énergie indépendante de la structure. Cette remarque a toute son importance pour les liquides métalliques car la détermination quantitative théorique de  $G_M$  est paradoxalement plus complexe que celle de  $S_{CC}$ . C'est donc sur cette grandeur que sera focalisée notre étude. En revanche  $S_{CC}(0)$  ne donne accès qu'à la courbe spinodale.

La transformée de Fourier de  $S_{CC}/c_a c_b - 1$  est donnée par :

$$\frac{1}{2\pi^2 \rho r c_a c_b} \int_0^\infty q \left( \frac{S_{CC}(q)}{c_a c_b} - 1 \right) \sin(qr) dq = g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r) = \frac{g_{CC}(r)}{(c_a c_b)^2} \quad (4)$$

Du point de vue structural la quantité  $g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r)$  représente la différence entre l'homocoordination et l'hétérocoordination, et donc un indicateur de l'ordre chimique dans l'alliage.

## II.1 Allure générale de $S_{CC}(0)$ à partir de considérations énergétiques

La structure du liquide est déterminée par les interactions entre ses constituants, qui définissent alors les fonctions de corrélation de paire et donc les facteurs de structure partiels correspondants. Il est logique, dans une étude de la démixtion, de chercher d'abord à établir le comportement de  $S_{CC}(0)$  à partir des situations les plus simples, sans entrer dans le détail des interactions effectives de paire entre les constituants, mais en considérant les énergies d'association et l'entropie. On considère la fonction de partition configurationnelle  $Q$  écrite sous la forme :

$$Q = \sum_r g_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \quad (5)$$

où  $g_r$  désigne le facteur de dégénérescence de l'état  $|r\rangle$  et  $E_r$  l'énergie configurationnelle. Il faut obtenir  $g_r$  et  $E_r$  à partir des nombres  $N_a = Nc_a$  et  $N_b = Nc_b$  d'atomes de type  $a$  et  $b$  en utilisant la thermodynamique statistique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

Nous considérons en première approximation que :

- les atomes  $a$  et  $b$  ont sensiblement la même taille et la même forme de sorte qu'ils soient interchangeables sur le réseau ;
- toutes les configurations atomiques, qu'elles soient formées avec une seule espèce  $a$  ou  $b$ , ou du mélange  $a-b$ , ont la même énergie (cette hypothèse implique que l'on néglige toute énergie de mélange). Dans ces conditions :

$$Q_a = Q_b \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ab} = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2} \quad (7)$$

$\varepsilon_{ab}$  désigne l'énergie de paire des plus proches voisins. A partir de ces approximations, on peut écrire que :

$$g_r = \frac{N!}{N_a! N_b!} \quad (8)$$

$$E_r = -c_a(N_a \varepsilon_a) - c_b(N_b \varepsilon_b)$$

Les termes  $N_a \varepsilon_a$  et  $N_b \varepsilon_b$  représentent l'énergie des substances pures  $a$  et  $b$  des phases solide et liquide :

$$F \cong G = -k_B T \ln Q \quad (9)$$

$$G = -c_a(N_a \varepsilon_a) - c_b(N_b \varepsilon_b) + RT \sum_i c_i \ln c_i \quad (10)$$

mais comme on a dans ce cas  $G_M = RT \sum_i c_i \ln c_i$ ,  $S_M = -\left(\frac{\partial G_M}{\partial T}\right) = -R \sum_i c_i \ln c_i$  et  $H_M = 0$ , on trouve finalement,  $c$  étant la concentration d'un des deux constituants :

$$S_{CC}(0)_{\square} = \frac{RT}{\left(\frac{\partial^2 G_M}{\partial c^2}\right)_{T,P}} = c_a c_b \quad (11)$$

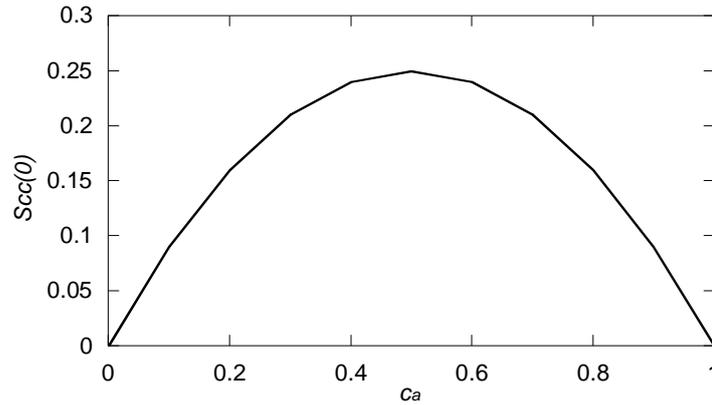


Figure III.2 :  $S_{CC} (0)$  en fonction de  $c_a$  en absence d'effets énergétiques

Ainsi, avec ces hypothèses simplificatrices  $S_{CC} (0)$  s'avère être une fonction toujours symétrique par rapport à l'équiconcentration  $c_a=c_b=0.5$ , et l'on peut également conclure que si les effets de taille et enthalpiques sont absents, les systèmes se comporte comme un mélange idéal de  $N$  particules.

On peut maintenant incorporer de façon simplifiée la contribution de l'énergie potentielle des paires de voisins  $a-b$ ,  $a-a$  et  $b-b$ . L'expression (7) devient :

$$\varepsilon_{ab} = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2} + \omega \quad (12)$$

où  $\omega$  désigne l'énergie d'échange ou énergie d'ordre puisque les énergies des paires d'atomes  $a-b$ ,  $a-a$  et  $b-b$  sont distinctes. L'énergie configurationnelle  $E_r$  devient :

$$E_r = -c_a(N_a\varepsilon_a) - c_b(N_b\varepsilon_b) + \bar{N}_{ab}\omega \quad (13)$$

Le nombre  $\bar{N}_{ab}$  représente la valeur moyenne du nombre de paires d'atomes  $a-b$ . Dans l'approximation la plus simple où les  $N_a$  et  $N_b$  atomes sont répartis au hasard,  $\bar{N}_{ab}$  est donné par (Guggenheim 1952) :

$$\bar{N}_{ab} = \frac{N_a N_b}{N_a + N_b} \quad (14)$$

Les expressions de l'enthalpie libre, de l'entropie et de l'enthalpie dans ce modèle sont :

$$G_M = RT \sum_i c_i \ln c_i + N c_a c_b \omega \quad (15)$$

$$S_M = -R \sum_i c_i \ln c_i - N c_a c_b \left( \frac{d\omega}{dT} \right) \quad (16)$$

$$H_M = N c_a c_b \omega - T c_a c_b N \frac{d\omega}{dT} \quad (17)$$

La grandeur  $S_{cc}(0)$  s'obtient en dérivant l'enthalpie libre (15) :

$$S_{CC}(0) = \frac{c_a c_b}{1 - 2c_a c_b \beta \omega} \quad (18)$$

Cette expression diverge quand  $\beta\omega=2$  si  $c_a=c_b=1/2$ , ce qui fixe la concentration critique. Lorsque  $\beta\omega>2$ , il existe une zone de concentration qui correspond à l'immiscibilité des constituants.

La divergence de la grandeur  $S_{CC}(0)$  est donc reliée uniquement à un effet enthalpique dans le cas de cette approche simplifiée. Une valeur de  $\omega$  positive favorise l'homocoordination, c'est-à-dire la ségrégation. Un alliage qui est dominé par un nombre  $\omega>0$  aura donc un facteur de structure partiel  $S_{CC}(q)$  qui divergera en zéro dans les conditions critiques. Par conséquent, la séparation de phase dans un mélange binaire est dans le cadre de ce modèle induite par des effets énergétiques.

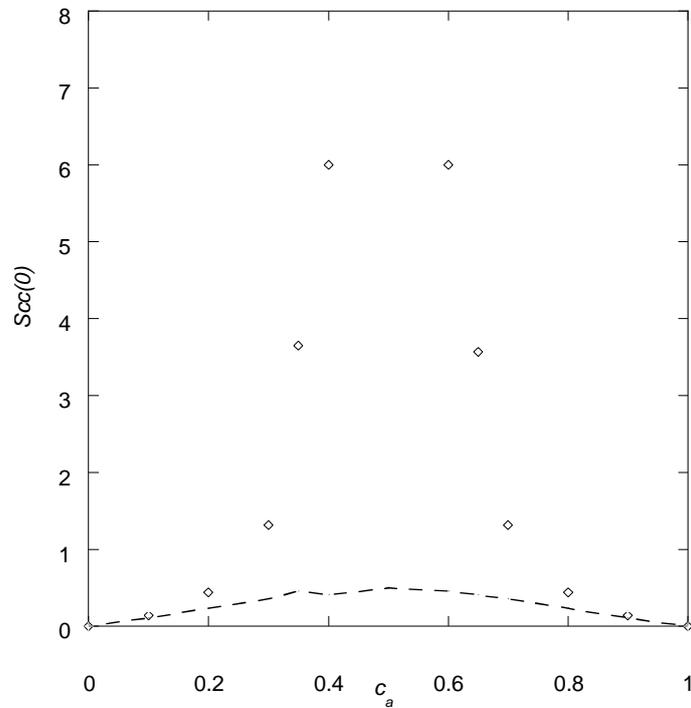


Figure III.3 :  $S_{CC}(0)$  en fonction de  $c_a$  en présence d'effets énergétiques  $\beta\omega = 1$  : tirets,  $\beta\omega = 2$  : losanges.

## II.2 Relation entre $S_{CC}(0)$ et les interactions effectives interatomiques ou moléculaires

Dans le cas des mélanges et de l'approximation des interactions effectives de paires les espèces  $a$  et  $b$  interagissent via les potentiels  $V_{aa}$ ,  $V_{bb}$  et  $V_{ab}$ . Dans le cas des métaux liquides et de la théorie des pseudopotentiels discutée au chapitre I, ces interactions effectives de paires sont à symétrie sphérique et ont pour expression particulière :

$$V_{ab}(r) = \frac{Z_a Z_b}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int F_{ab}^N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right] \quad (19)$$

Pour étudier les alliages métalliques, il a été introduit la notion de potentiel d'ordre :

$$V_{ord}(r) = V_{ab}(r) - \frac{V_{aa}(r) + V_{bb}(r)}{2} \quad (20)$$

et observé qu'un mélange présente une tendance à la démixtion si la valeur de  $V_{ord}(r)$  est positive dans la zone des premiers voisins. Ce critère empirique définit plus précisément l'énergie d'ordre  $\omega$  considérée plus haut. Le potentiel d'ordre est relié approximativement au facteur de structure partiel  $S_{CC}(q)$  par la relation suivante (Hoshino et Young 1986):

$$V_{ord}(r) \cong \frac{k_B T}{4\pi^3 \rho} \int_0^\infty \left( \frac{1}{c_a c_b} - \frac{1}{S_{CC}(q)} \right) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq \quad (21)$$

Cette expression a été utilisée par Hoshino et Young (1988) pour justifier la démixtion de l'alliage LiNa et semble confortée par les mesures de Ruppertsberg et Knoll (1977). Néanmoins, il n'est pas évident que ce critère soit décisif, et la situation est certainement plus subtile car la relation (21) résulte d'approximations. En effet l'expression du facteur de structure partiel des fluctuations de concentration  $S_{CC}(q)$  est reliée aux interactions effectives via les fonctions de corrélation directe. Si l'on admet le développement en perturbation à partir du système de sphères dures comme référence et l'approximation RPA rappelée au chapitre I, on a la relation :

$$c_{ab}(q) = c_{ab}^{HS}(q) - \beta v_{ab}^T(q) \quad (22)$$

où  $c_{ab}^{HS}(q)$  est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe des sphères dures  $a$ ,  $b$  et  $v_{ab}^T(q)$  est celle du potentiel perturbateur par rapport au sphères dures, extrait de l'interaction complète en utilisant la décomposition de Weeks et coll.(1971).

Le facteur de structure  $S_{CC}(q)$  est alors relié aux interactions effectives via les facteurs de structure partiels  $S_{ab}(q)$  d'Ascroft et Langreth (1967) et en tenant compte de la RPA l'équation (22):

$$S_{ab}(q) = \frac{\delta_{ab} - (\rho_a \rho_b)^{1/2} c_{ab}(q)}{[1 - \rho_a c_{aa}(q)][1 - \rho_b c_{bb}(q)] - \rho_a \rho_b c_{ab}^2(q)} \quad (23)$$

D'une façon générale, une divergence de  $S_{CC}(0)$  sera observée lorsque :

$$[1 - \rho_a c_{aa}(0)][1 - \rho_b c_{bb}(0)] - \rho_a \rho_b c_{ab}^2(0) = 0 \quad (24)$$

soit :

$$\left[1 - \rho_a c_{aa}^{HS}(0) + \beta v_{aa}^T(0)\right] \left[1 - \rho_b c_{bb}^{HS}(0) + \beta v_{bb}^T(0)\right] - \rho_a \rho_b \left[c_{ab}^{HS}(0) + \beta v_{ab}^T(0)\right]^2 = 0 \quad (25)$$

L'équation (25) suggère que plusieurs facteurs peuvent conduire à son annulation. La question de l'annulation de cette équation uniquement en présence de coeurs durs sera discutée au chapitre suivant. Autrement celle-ci peut s'annuler par suite de la compétition des différents termes, c'est-à-dire les différents termes perturbateurs qui induisent l'homocoordination ou l'hétérocoordination. Si l'additivité des coeurs durs n'est pas vérifiée  $d_{ab} \neq \frac{d_a + d_b}{2}$ , le dénominateur de l'expression plus général (23) peut aussi s'annuler. Mais il est alors nécessaire d'aller au-delà de la RPA.

Cette façon de voir les choses apparaît immédiatement lorsque l'on utilise une méthode de perturbation à partir du système de référence des sphères dures pour obtenir  $S_{CC}(0)$ . Par contre, si l'on utilise une méthode de simulation, les interactions effectives sont prises dans leur globalité sans que l'on puisse distinguer telle ou telle partie du potentiel à courte ou longue portée susceptible de favoriser la démixtion. En ce sens, les méthodes de perturbation et les méthodes de simulation sont complémentaires. La première servant de guide et la seconde de vérification, nécessaire pour justifier les conclusions tirées de la méthode approchée.

### III. Discussion et conclusion

L'étude de la démixtion dans les alliages métalliques liquides à partir des interactions effectives entre les constituants peut donc être menée à partir du facteur de structure  $S_{CC}(0)$  qui ne requiert que l'énergie d'interaction par paire, plus simplement qu'à partir de l'enthalpie libre, qui nécessite la détermination de l'énergie interne totale. De nombreux modèles *ad hoc* ont été construits pour expliquer la divergence de  $S_{CC}(0)$ , mais sans faire appel à l'approche

quantique des interactions interatomiques (Singh et Sommer, 1997). L'objectif, annoncé au début de l'étude, est de ne considérer que des théories de la liaison métallique basées sur une description quantique du métal à partir des pseudopotentiels et sur les métaux pour lesquels elle semble pertinente (métaux simples). Ce type d'étude a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature, mais les difficultés inhérentes à la théorie des pseudopotentiels ont engendré beaucoup d'interrogations. Il s'agira ici de voir (chapitre 5) dans quelle mesure les pseudopotentiels *first principles* ou locaux les plus récents peuvent être pertinents pour une telle description.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, la théorie des pseudopotentiels est essentiellement valide pour les métaux simples. Il est donc logique dans l'étude de la démixtion basée sur cette théorie, de ne considérer que des alliages de métaux simples. Ceci restreint donc la liste des alliages du tableau III.1 à AlBi, AlIn, AlPb, BiGa, BiZn, CdGa, GaHg, PbSi, PbZn et LiNa. Il est également connu que le gallium, le plomb et le bismuth liquides sont eux-mêmes difficilement décrits quantitativement du point de vue structural par la théorie des pseudopotentiels, en particulier dans la région des petits angles ( $q=0$ ), à moins d'aménager des modèles de pseudopotentiels spécifiques pour ces métaux. Il en résulte que seuls les deux alliages LiNa et AlIn sont de bons candidats pour une étude quantitative de la démixtion à partir des facteurs de structure aux petits angles. Nous nous intéresserons donc en priorité à ces deux alliages. Le premier présente une séparation de phase pour la composition  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  à la température critique  $T_{\text{LiNa}}=578 \text{ K}$  (figure III.4), le second pour la composition  $\text{Al}_{60}\text{In}_{40}$  à la température critique  $T_{\text{AlIn}}=1148 \text{ K}$  (figure III.5).

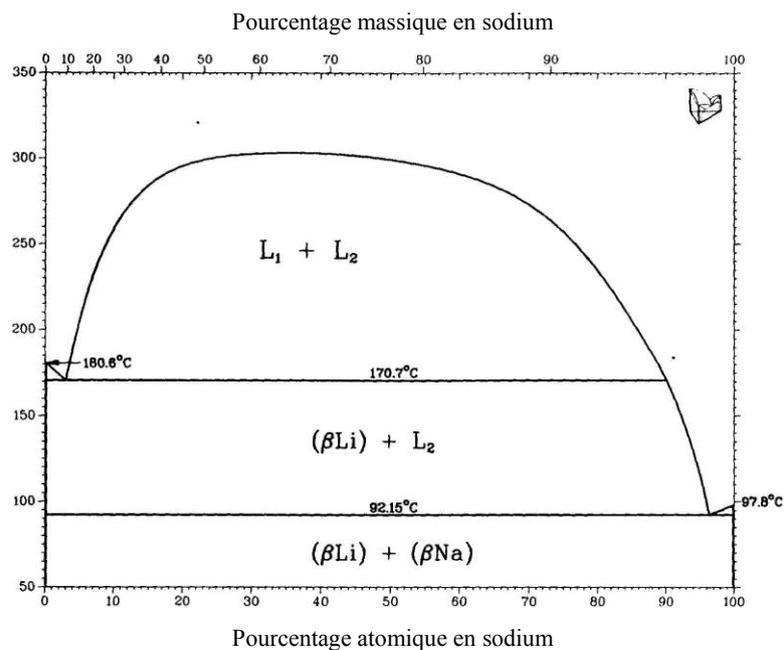


Figure III.4 : Diagramme de phase de l'alliage LiNa (Massalski) dans la représentation température concentration (massique ou atomique).

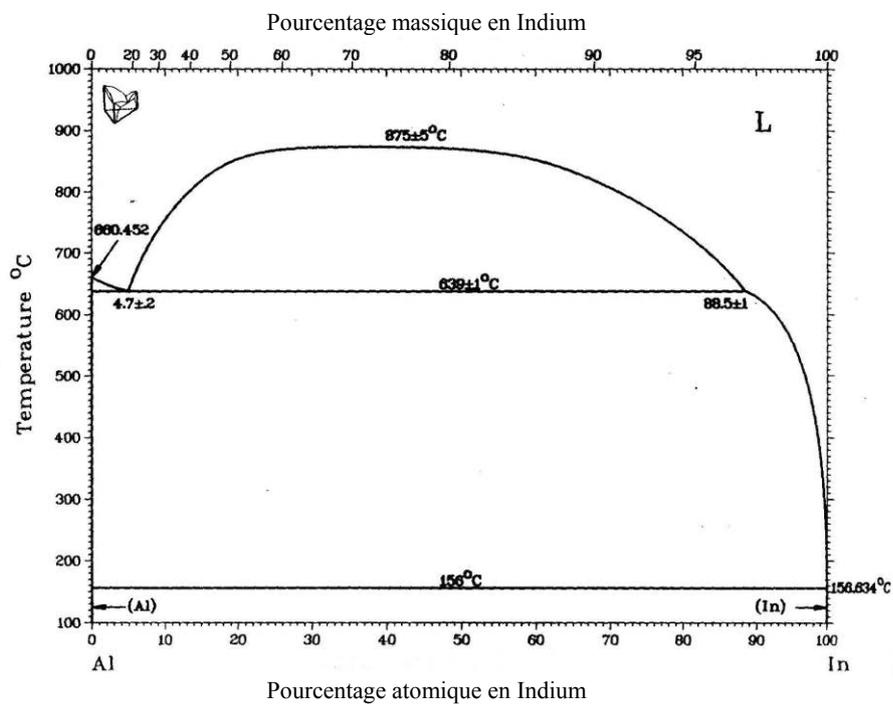


Figure III.5: Diagramme de phase de l'alliage AlIn (Massalski) dans la représentation température concentration (massique ou atomique).

## Bibliographie du chapitre III

- Ashcroft N.W. and Langreth D.C. Phys. Rev. (1967) **159**, 500.  
Bhatia A. B. Liquid Metals, Inst Phys. Conf. Ser. 30 (1976), Bristol IOP  
Bhatia A.B. and Thornton D. E., Phys. Rev. B (1970) **2**, 3004  
Guggenheim E.A. *Mixtures*, Oxford University Press (1952)  
Hoshino K. and Young W. H., J. Phys. F : Metal. Phys. (1986) **16**, 1671  
Hoshino K. and Young W. H., Z. Phys. Chem. Neue Folge (1988) **156**, 651  
Massalski T.B, Okamoto H., Subramanian P.R. and Kacprzak “*Binary alloys phase diagrams*”  
A. S. M. Publ. (1990) I.B.S.N.n°:0-87170-403-X and 0-87170-406-4  
Prigogine I. and Defay R., *Chemical thermodynamics*, London, Longmans Green (1954)  
Ruppersberg H. and Knoll W., Z. Naturfor. (1977) a **32**, 1314  
Saboungi M. L., Fortner J., Richardson J.W., Petric A., Goyle M. and Enderby J.E., J. Non  
Cryst. Sol. (1993) **156**, 356  
Shimoji M., *Liquid metals*, Academic Press, New York (1977)  
Singh R. N. and Sommer F., Rep. Prog. Phys. (1997) **60**, 57  
Singh R. N. and Sommer F., J. Phys. C: Cond. matter (1992) **4**, 5345  
Singh R. N., Can J. Phys. (1987) **65**, 309  
Sommer F., J. Non Cryst Sol. (1990) **117**, 505  
Waseda Y., *The Structure of Non Crystalline Materials*, Mc Graw-Hill. New York (1980)  
Weeks J.D., Chandler D. and Andersen C., J. Chem. Phys. (1971) **54**, 5237  
Young W. H., Rep. Prog. Phys. (1992) **55**, 1769

## **Chapitre IV**

# **Influence de la dissymétrie de taille des composants sur la stabilité de phase des mélanges**

# Chapitre IV : Influence de la dissymétrie de taille des composants sur la stabilité de phase des mélanges

## I. Introduction

Comme il a été souligné précédemment, la stabilité de phase dans les mélanges, et en particulier l'existence d'une démixtion de type, liquide-liquide résulte de la compétition entre les interactions effectives de paires des différentes espèces qui se traduisent par des tendances à la ségrégation ou à la miscibilité. La prise en considération des interactions effectives dans leur globalité ne permet pas de distinguer la part due aux attractions ou aux répulsions spécifiques de celle, plus générique, résultant de la dissymétrie de taille des particules. Cette problématique apparaît clairement lorsque l'on considère les suspensions colloïdales pour lesquelles le rapport de taille,  $R$ , entre les nanoparticules en suspension d'espèces distinctes ou bien entre ces particules et les molécules du solvant lui-même peut varier de 1 à 100 suivant les cas (Amokrane et coll. 2004). En l'occurrence une démixtion peut être induite uniquement par le déséquilibre de pression résultant de l'exclusion stérique des petites particules entre les plus grosses particules si leurs surfaces sont à une distance inférieure au diamètre des petites particules. Dans les alliages métalliques, les rapports de taille sont en général de l'ordre de l'unité, mais des valeurs supérieures sont possibles dans certains cas (NaCs, Singh et Sommer, 1997). De plus des agrégats stables de taille appréciables peuvent aussi être en équilibre avec les atomes libres du mélange et, dans ce cas, l'interaction agrégat-atome introduit aussi la problématique de l'effet de taille comme dans le cas de l'alliage lithium-plomb (Ruppertsberg Ruppertsberg et Egger 1975 et Heiter 1983, Hoshino 1983).

Dans le cadre de ce mémoire, il nous a semblé utile de présenter la contribution possible de la dissymétrie de taille dans la démixtion, compte tenu des résultats de la dernière décennie concernant le mélange binaire le plus simple : celui des sphères dures. En effet, ce n'est que vers 1991 qu'il a été envisagé qu'un mélange de sphères dures puisse se séparer en deux phases à partir d'un certain rapport de taille (Biben et Hansen 1991), alors que cette possibilité semblait exclue, d'après les théories bien établies du liquide, basées sur les équations intégrales d'Ornstein-Zernike résolues avec la fermeture de Percus-Yevick (PY). De fait le travail de Biben et Hansen, montrant que d'autres fermetures, plus élaborées, pouvaient annoncer une séparation de phase dans un mélange de sphères dures (donc sans aucune attraction interparticulaire) a relancé l'étude du mélange de sphères dures pour des rapports de taille suffisamment grands (typiquement de l'ordre de 5 ou plus).

La série de travaux théoriques notoires de ces dernières années (voir par exemple les travaux de Dijkstra et coll. 1999, et les travaux de S. Amokrane et coll. 2005) a permis d'asseoir l'hypothèse d'un changement de domaine liquide métastable dans le mélange de sphères dures très dissymétriques en taille à partir de la théorie de Mc Millan-Mayer (Hill 1987). Cette théorie permet formellement de représenter, dans le mélange liquide, chaque composant du mélange comme un fluide monocomposant de particules, en interaction effective à  $n$ -corps définie par le potentiel de force moyenne induit par les autres espèces. Le cas du mélange binaire de grosses et petites sphères dures est un cas particulier de cette théorie générale. La validité de l'approche Mc Millan-Mayer en considérant le potentiel effectif de force moyenne de paire, vient tout juste d'être démontrée pour le cas des grandes différences de taille à l'aide de la fermeture RHNC, appliquée soit au fluide effectif, soit directement au vrai mélange. Cette approche par équation intégrale, optimisée selon la théorie de la mesure fondamentale établie par Rosenfeld (1993, 1995), puis développée par Amokrane et coll. (2005), est actuellement la plus élaborée et la plus crédible. La simulation directe ne permet pas en effet de traiter la métastabilité fluide-fluide du vrai mélange binaire de petites et grosses sphères dures, et en particulier d'obtenir la ligne de transition liquide-liquide. En conclusion, on est convaincu à l'heure actuelle que de grosses sphères en suspension parmi des petites ont un comportement apparenté à celui d'un fluide effectif de sphères adhésives. Cette analogie avait bien été suggérée en considérant la fermeture PY (Biben et Hansen 1990, Heno et Regnaut 1991), mais cette fermeture, insuffisamment précise à grand rapport de taille, conduisait à une intensité de l'adhésion effective beaucoup trop faible, de sorte que l'existence d'une transition de phase fluide-fluide n'était qu'une pure spéculation. Du point de vue thermodynamique macroscopique, une adhésion effective suffisante entraîne une instabilité spinodale et une démixtion liquide-liquide est attendue bien avant cette instabilité (ligne binodale). La récente fermeture adoptée par Amokrane et coll. (2005) leur a permis de montrer que cette transition et sa localisation dans le diagramme de phase est aussi bien obtenue par traitement du mélange binaire de sphères dures que par traitement du fluide effectif monocomposant de grosses sphères (Ayadim et Amokrane 2006). Cette quasi-équivalence des deux traitements permet donc aussi de justifier les modèles de potentiel effectif de déplétion, les calculs de la fonction de distribution radiale associée, c'est-à-dire celle des grosses sphères et les lignes de transition de phase (binodale) ou d'instabilité thermodynamique (spinodale) que l'on peut obtenir dans ce cadre. Les représentations par des potentiels analytiques tronqués, comme celui de Götzelmann et coll. (2003) pour simuler le fluide effectif (Dijkstra et coll. 1999) ainsi que sa limite adhésive, se trouvent alors fondées de même que leur utilisation pratique (Largo et Wilding 2006, Miller et Frenkel 2004).

## II. Recherche d'une équation d'état analytique du mélange de sphères dures selon la méthode d'Henderson et coll. (1998)

Avec l'espoir d'éviter la difficile (parfois impossible, pour cause de non-convergence) résolution d'équations intégrales des mélanges binaires lorsque le rapport de taille est grand, Henderson et coll. (1998) ont proposé de rechercher une équation d'état analytique du mélange de sphères dures, à partir des valeurs au contact " $g_{ij}$ " des fonctions de distributions de paire. Malheureusement, alors que le régime standard (tailles voisines) est bien décrit par les célèbres équations BMCSL, le régime colloïdal (tailles très différentes) est problématique avec ces équations, qui se sont révélées incapables de prédire l'existence d'une transition fluide-fluide métastable.

Rappelons que la démarche poursuivie par Henderson et coll. s'appuie sur le fait que les valeurs au contact  $g_{ij}$  doivent vérifier un certain nombre de contraintes dans le régime colloïdal (rapport de taille  $R > 5$ ) et doivent s'accorder aux valeurs standard BMCSL aux faibles rapports de taille. Les simulations de Monte-Carlo peuvent, lorsqu'elles sont réalisables, peuvent être utilisées pour tester des expressions *ad hoc*. Les expressions au contact étant définies, l'équation de la pression–viriel intégrée permet d'obtenir les isobares d'enthalpie libre en fonction de la concentration d'une des espèces  $G(P, x_2)$  dont la tangente commune et les points d'inflexion définissent la binodale et la spinodale (l'indice 2 désigne ici, par convention, les grosses sphères). Cette procédure est donc '*straightforward*' en ce sens qu'elle contourne la très délicate résolution des équations intégrales pour obtenir le diagramme des phases fluides dans des conditions extrêmes (forte dissymétrie de taille, densités élevées).

Mais, il a été montré que l'obtention d'une binodale selon la procédure d'Henderson était d'une part très sensible aux modifications *ad hoc* (Regnaut et coll. 2001) et d'autre part que l'on pouvait même obtenir des binodales sans que les critères qui s'imposent pour le domaine colloïdal (théorème de contact dans la limite mur-particule  $1 + 4\eta_1 g_{11} = g_{12}$  et comportement exponentiel de  $g_{22}$  en fonction de  $R$ ) soient simultanément satisfaits par suite de compensations des différents  $g_{ij}$  (Regnaut et Amokrane, 2004). Cependant (et heureusement) soit la localisation de la binodale est assez bonne, mais alors les valeurs au contact des grosses sphères sont totalement sous-évaluées, soit la localisation de la binodale est très médiocre et les valeurs au contact de la fonction de distribution de paire des petites sphères excessivement surévaluées. On peut donc espérer optimiser encore la procédure d'Henderson puisque que dans toutes nos études précédentes nous ne sommes jamais parvenus à des valeurs au contact des grosses sphères satisfaisantes à toute concentration et rapport de taille, de plus les

binodales ont été obtenues, mais à des valeurs de la fraction d'empilement de petites sphères nettement plus faibles que celles prévues par Dijkstra et coll. (DvRE) à partir du potentiel effectif de Götzelmann et coll. (1998) Nous désignons la simulation du fluide effectif correspondant par GDvRE.

La démarche d'Henderson nécessite donc la prise en compte du maximum de critères possibles et l'exploration de toute la gamme des concentrations et de rapports de taille. Si les concentrations élevées et les très grands rapports de tailles (ex:  $R=30$ ) ne sont pas accessibles à la simulation du fluide binaire, on peut admettre que le fluide effectif puisse désormais être considéré à la place du vrai mélange pour obtenir les valeurs au contact  $g_{22}$  aux rapports de taille élevés. Ceci revient à admettre que l'équivalence démontrée pour  $R=10$  à partir des équations intégrales par Ayadim et Amokrane (AA 2006) ou par simulation loin de la binodale pour  $R=20$  (Malherbe et Amokrane 2001) persistera à des valeurs de  $R$  plus grandes.

Dans ce qui suit nous reprenons donc la tentative d'ajustement du coefficient du terme exponentiel de  $g_{22}$ , et considérons de nouvelles expressions, comme celles qui sont envisagées par Henderson et coll. (2005). Les limites des potentiels effectifs à dilution infinie sont alors prises en compte pour les paramétrer. Nous maintenons la contrainte du théorème de contact dans la limite mur-particule. En ce qui concerne la position de la binodale fluid-fluide, les récents résultats de AA (2006) montrent aussi sa bonne proximité entre celle du vrai mélange de sphères dures (et donc du fluide effectif) et celle du fluide effectif GDvRE. De plus un récent travail, de Largo et Wilding (LW, 2006) appelle deux remarques : i) le fluide effectif GDvRE et sa limite adhésive ont très sensiblement les mêmes coordonnées critiques, ce qui suggère le caractère dominant de l'attraction à très courte portée et la convergence du potentiel effectif de Götzelmann et coll. vers un potentiel de Baxter (1968) équivalent dans cette limite. Nous désignons ici cette limite par le sigle GB; ii) La position de la binodale du fluide effectif GDvRE évaluée par Dijkstra et coll. servant jusqu'à présent de référence, semble sensiblement surévaluée si l'on considère les simulations de Largo et Wilding faites à partir du même potentiel effectif (que nous désignons ici par GLW). Pour situer la marge d'incertitude assez restreinte de la position de référence de la binodale du mélange de sphères dures, on peut aussi s'appuyer sur les nouvelles données de AA au rapport  $R=10$  ou bien sur les valeurs obtenues dans la limite GB (que l'on peut obtenir à tout rapport de taille via l'équivalence du second coefficient du viriel) en utilisant le diagramme universel du fluide de sphères adhésives récemment établi par simulation par Miller et Frenkel (MF, 2004). On est donc maintenant mieux armé pour tester une possible corrélation entre la position de la binodale et sa dépendance vis-à-vis du comportement exponentiel de  $g_{22}$ , toutes choses égales par ailleurs.

## II.1 Choix d'expressions *ad hoc* et commentaires

Les limites des anciennes expressions d'Henderson et coll. (1998) ont été soulignées, notamment la divergence excessive du terme exponentiel dans  $g_{22}$  (Regnaut et coll. 2001, Cao et coll. 2000). Les récentes expressions d'Henderson et coll. (2005) pour améliorer cette situation ont deux variantes possibles :

### Variante H1

$$g_{11}^{H1} = g_{11}^{BMCSL} \quad (1a)$$

$$g_{12}^{H1} = g_{12}^{BMCSL} + \frac{\delta_2^2 d_{11}^2}{(1-\delta_3)^3} \frac{R^2-1}{(R+1)^2} - \frac{\delta_2^3 d_{11}^3}{(1-\delta_3)^3} \frac{R^3-1}{(R+1)^3} \quad (1b)$$

$$g_{22}^{H1} = g_{22}^{BMCSL} + \exp(x) - 1 - x \quad (1c)$$

$$\text{avec } \delta_n = \frac{\pi}{6} \rho (x_1 d_{11}^n + x_2 d_{22}^n),$$

$$x = 3(\delta_2 d_{22} - \delta_3) / 2 = \frac{3}{2} \eta_1 \left( \frac{1-y}{y} \right), \quad (1d)$$

$$y = 1/R, \quad \eta_k = \frac{\pi}{6} \rho x_k d_{kk}^3$$

### Variante H2

Dans cette variante, Henderson et coll. (2005) proposent de remplacer  $g_{22}^{BMCSL}$  par l'expression de Viduna et Smith (VS, 2002) et de la conserver jusqu'à l'ordre  $R^2$  inclus. Ce qui revient à définir la variante H2 par :

$$g_{11}^{H2} \equiv g_{11}^{H1} \quad (2a)$$

$$g_{12}^{H2} \equiv g_{12}^{H1} \quad (2b)$$

$$g_{22}^{H2} = g_{22}^{VS} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (2c)$$

$$\text{avec : } g_{22}^{VS} = \frac{1}{1-\delta_3} + \frac{3-\delta_3+0.5\delta_3^2}{2(1-\delta_3)^2} \delta_2 d_{22} + \frac{2-\delta_3-0.5\delta_3^2}{6(1-\delta_3)^3} (2\delta_2^2 + \delta_1 \delta_3) d_{22}^2$$

Les arguments développés par Henderson et coll. (2005), pour conserver les mêmes  $g_{11}$  et  $g_{12}$  dans ces formules sont basés sur le constat que  $g_{12}^{H1}$  vérifie le théorème de contact et est en bon accord avec les simulations pour  $R=5$  et  $R=10$ , l'expression ne doit donc pas être modifiée. Les résultats avec l'expression  $g_{12}^{VS}$  à la place de  $g_{12}^{H1}$  n'apportent pas de différence

sensible, et de plus celle-ci ne vérifie pas exactement le théorème de contact. En ce qui concerne  $g_{22}$  l'expression  $g_{22}^{VS}$  est en bien meilleur accord (cf. tableau IV.2) avec les résultats de simulation MC que  $g_{22}^{BMCSL}$  dans le domaine intermédiaire  $5 < R < 10$ . On peut critiquer l'empirisme d'une démarche qui consiste attribuer une importance particulière à la valeur  $g_{22}$  au contact (Regnaut et coll. 2001) puisque différentes équipes ont établi des équations d'état pression-viriel (Santos et coll. 2002, Barrio et Solana 2000) générant une binodale, bien que  $g_{22}$  ne diverge pas exponentiellement avec  $R$  (Regnaut et Amokrane 2004). Cependant il n'y a pas non plus de raison objective de renoncer aux modèles prévoyant une valeur de  $g_{22}$  au contact proche des résultats de la simulation. L'utilisation d'une expression *a priori* incorrecte de  $g_{22}$  (et donc de ses dérivées en fonction de la concentration) implique *de facto* des corrections compensatrices dans  $g_{12}$  ou  $g_{11}$ . Une évaluation convenable de  $g_{22}$  et de son comportement exponentiel, confère donc à la détermination de l'exposant  $x$  une importance particulière. Cet exposant est totalement inconnu, mais on peut se baser sur les potentiels effectifs entre grosses sphères pour estimer au moins son expression à basse concentration en grosses sphères.

Le potentiel effectif de Göltzelmann et coll. (1998) est défini dans près du contact par :

$$\beta\phi(r) = -\frac{1+y}{2y} \left[ (3\eta_1^* + 12\eta_1^{*2} + 30\eta_1^{*3})X^2 + (9\eta_1^{*2} + 36\eta_1^{*3})X \right] \quad (3)$$

où intervient la fraction volumique effective  $\eta_1^*$  des petites sphères et la distance réduite :

$$X = \frac{r}{d_{11}} - \frac{l}{y} - 1. \text{ Au contact } X = -1, \text{ on obtient :}$$

$$\beta\phi(d_{22}) = -\frac{3(1+y)}{2y} \eta_1^* (1 + \eta_1^* - 2\eta_1^{*2}) \quad (4)$$

A dilution infinie des grosses sphères  $\eta_1^* \rightarrow \eta_1$  d'où la limite exacte :

$$g_{22} = \exp[-\beta\phi(d_{22})] = \exp\left\{-\frac{3}{2} \frac{1+y}{y} \eta_1 (1 + \eta_1 - 2\eta_1^2)\right\} \quad (5)$$

L'exposant  $x$  doit donc tendre vers :

$$x = \frac{3}{2} \frac{1+y}{y} \eta_1 (1 + \eta_1 - 2\eta_1) \quad (6)$$

L'expression (6) non linéaire en  $\eta_1$  diffère donc de celle (1d) retenue par Henderson et coll. (2005), non seulement sur ce point, mais aussi parce qu'elle ne s'annule pas si  $y=1$ . Dans ce qui suit on examinera donc ces différentes expressions de  $g_{22}$  et leurs conséquences. Toutes les expressions de la pression-viriel que nous avons testées ont les mêmes  $g_{11}$  et  $g_{12}$ , c'est-à-

dire celles définies par les relations (1a) et (1b). Pour les  $g_{22}$ , les sigles adoptés sont les suivants :

$$\text{a) Si } x = \frac{3}{2} \eta_1 \left( \frac{1-y}{y} \right) \quad (7)$$

$$g_{22}^{HB1} = g_{22}^{BMCSL} + \exp(x) - 1 - x \quad (7a)$$

$$g_{22}^{HB2} = g_{22}^{BMCSL} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (7b)$$

$$g_{22}^{HVS1} = g_{22}^{VS} + \exp(x) - 1 - x \quad (8a)$$

$$g_{22}^{HVS2} = g_{22}^{VS} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (8b)$$

$$\text{b) Si } x = \frac{3}{2} \frac{1+y}{y} \eta_1 \text{ (cette linéarisation en } \eta_1 \text{ est désignée par Glin)} \quad (9)$$

$$g_{22}^{HBGlin} = g_{22}^{BMCSL} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (9a)$$

$$g_{22}^{HVSlin} = g_{22}^{VS} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (9b)$$

$$\text{c) Si } x = \frac{3}{2} \frac{1+y}{y} \eta_1 (1 + \eta_1 - 2\eta_1) \quad (10)$$

$$g_{22}^{HBG} = g_{22}^{BMCSL} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (10a)$$

$$g_{22}^{HVS} = g_{22}^{VS} + \exp(x) - 1 - x - \frac{x^2}{2} \quad (10b)$$

Bien que les modifications attendues sur  $g_{22}$  soient faibles avec les termes non linéaires en  $\eta_1$ , leur présence peut être importante, car il a été suggéré par de précédentes études que non seulement la valeur au contact, mais aussi sa dérivée en fonction des fractions volumiques doivent jouer un rôle.

## II.2 Résultats et discussion : binodales et $g_{ab}$

On a adopté la stratégie suivante : on détermine d'abord les binodales issues des équations d'état pression–viriel des différents modèles puis on teste les valeurs au contact des  $g_{22}$  des modèles ayant prédit une binodale dans la plage d'incertitude définie par les études récentes évoquées plus haut du vrai mélange (AA 2006), au fluide effectif (GDvRE Dijkstra et coll. 1999) ou de son équivalent comme fluide monocomposant de sphères adhésives GB (LW 2006, MF 2004).

## II.2.1 Binodales

### a) Comparaison des modèles HB1 et HB2 à HVS1 et HVS2

Cette première comparaison a pour objectif de tester l'influence du choix de la valeur de la contribution standard de  $g_{22}$ , BMCSL ou VS. Le résultat figure IV.1, montre que les binodales obtenues selon les modèles définis par les équations (7) et (8) encadrent celle du fluide effectif GDvRE.

Les binodales issues de l'approximation VS se situent à des pressions d'équilibre deux à trois fois plus élevées que celles qui sont obtenues à partir de l'approximation BMCSL, ce qui correspond à une augmentation appréciable de la densité de particules dans le réservoir (c'est-à-dire de la fraction volumique effective  $\eta_1^*$  du fluide porteur). On constate accessoirement que la soustraction du terme quadratique  $x^2$  n'a pas d'influence décisive sur la position de la binodale. Cependant, puisque l'approximation standard  $g_{22}^{VS}$ , sans terme exponentiel, correspond mieux aux résultats de simulation si  $R < 10$ , il est préférable de retrancher les trois premiers termes du développement exponentiel de façon à se raccorder aux limites standard VS ou BMCSL à concentration très faible.

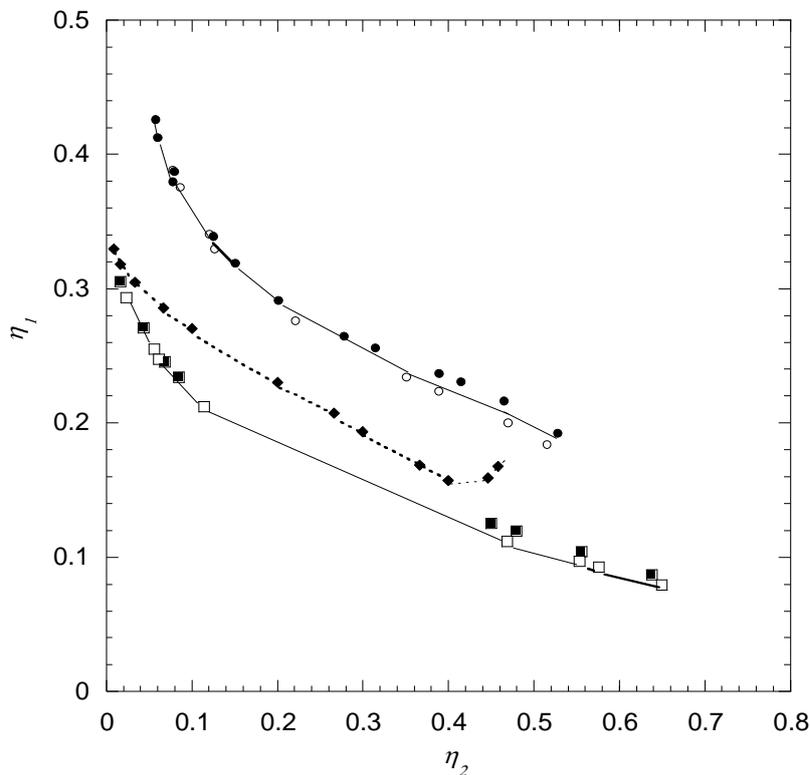


Figure IV.1 : Influence des contributions standard BMCSL et VS dans l'expression de la fonction de corrélation de paire  $g_{22}$  sur la localisation de la binodale (rapport de taille  $R=10$ ). Disques blancs : résultats avec le développement HVS1 de  $g_{22}$  (eqs. 7 et 8a) ; Disques noirs : développement HVS2 de  $g_{22}$  ( eqs. 7 et 8b) ; Carrés blancs : développement HB1 (eqs. 7 et 7a) ; Carrés noirs développement HB2 (eqs. 7 et 7b) ; Losanges : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

### b) Comparaison des modèles HB2 et HVS2 à HBGlin et HVSglin

Cette comparaison (figure. IV.2) permet de juger des conséquences de la différence entre l'expression proposée par Henderson et coll. 2005 et celle que nous avons définie en considérant le potentiel de Götzelmann. Dans ce cas, on observe que l'effet principal est un abaissement de la binodale vers des concentrations plus faibles du fluide porteur et des pressions d'équilibre correspondantes.

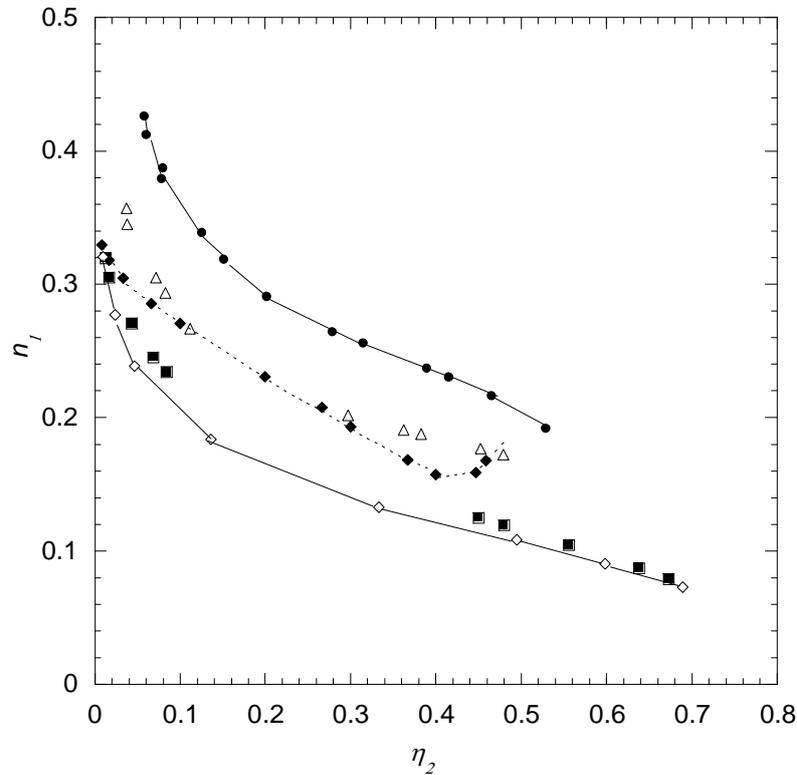


Figure IV.2 : Comparaison des binodales selon différentes approximations de la valeur au contact  $g_{22}$  (rapport de taille  $R=10$ ). Disques noirs : développement HVS2 de  $g_{22}$  ( eqs 7 et 8b) ; Triangles : développement HVSGlin avec l'expression linéaire de l'exposant  $x$  (eqs. 9 et 9b) ; Carrés noirs développement HB2 (eqs. 7 et 7b) ; Losanges blancs: développement HBGlin avec l'expression linéaire de  $x$  (eqs. 9 et 9a) ; Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

### c) Influence des termes non linéaires en $\eta_1$

La comparaison (fig.IV.3) montre que les termes non linéaires en densité de petites particules dans l'argument  $x$  de l'exponentielle entraînent, dans certains cas une extension de la binodale vers les basses et hautes concentrations, bien que les différences de  $g_{22}$  au contact soient très faibles. Cette sensibilité confirme donc que les dérivées de  $g_{22}$  par rapport aux concentrations ont aussi une influence sur les résultats comme souligné antérieurement (Regnaut et coll. 2001).

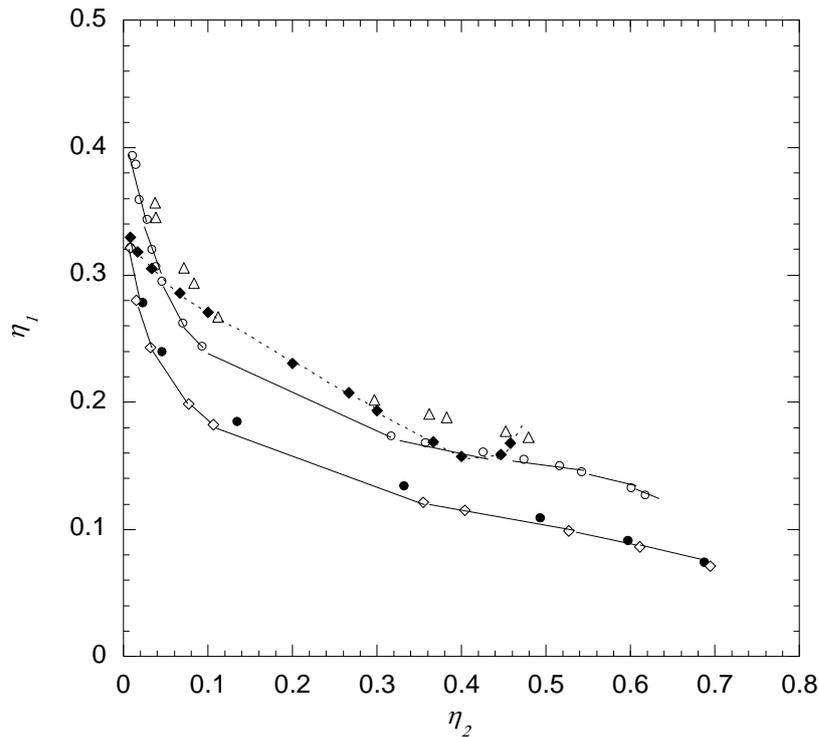


Figure IV.3 : Comparaison des binodales selon différentes approximations de la valeur au contact  $g_{22}$  (rapport de taille  $R=10$ ). Disques noirs : développement HVS2 de  $g_{22}$  (eqs 7 et 8b) ; Triangles : développement HVSGlin avec l'expression linéaire de l'exposant  $x$  (eqs. 9 et 9 b) ; Disques blancs : développement HVSG avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs.10 et 10 b) ; Losanges blancs : développement HBGlin avec l'expression linéaire de  $x$  (eqs. 9 et 9a) ; Disques noirs : développement HBG avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs. 10 et 10a) ; Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

#### d) Confrontation des binodales à différentes approches numériques

Dans ce qui suit, nous considérons les résultats précédents en nous limitant aux expressions (10a) et (10b) de  $g_{22}$  que l'on peut évaluer à tout rapport de taille et nous comparons les binodales aux rapports de taille standard  $10$ ,  $20$  et  $30$  considérés dans la littérature. Comme il a été dit dans l'introduction, les résultats de référence de la littérature que nous considérons ici sont ceux de la simulation du fluide effectif de particules interagissant selon le potentiel de Götzmann pour  $R= 10, 20$  et  $30$  (Dijkstra et coll. 1999) et ceux très récents du fluide effectif correspondant au potentiel adhésif de Baxter associé (désigné par GB) effectués par Largo et Wilding (2006) en considérant l'égalité des seconds coefficients du viriel de ces potentiels. Ces auteurs ont montré que cette représentation limite du fluide effectif, conduisait à des points critiques très proches du fluide effectif GDvRE ce qui explique que l'on puisse pratiquement utiliser la binodale universelle du fluide de Baxter déterminée par Miller et Frenkel pour déterminer les coordonnées critique du fluide effectif GDvRE. Nous considérons également des résultats encore plus récents issus de la résolution des équation d'Orstein–Zernike (EOZ) avec la fermeture FMT-MSA définie par AA (2006) appliquée à la fois au vrai mélange ou au mélange effectif ( $R=10$ ).

Les binodales sont illustrées dans la représentation fraction volumique effective des petites sphères –fraction volumique des grosses sphères ( $\eta_1^* - \eta_2$ ). La conversion de  $\eta_1$  en  $\eta_1^*$  est obtenue en résolvant les expressions de Roth et al (2000). Cette conversion produit des valeurs de  $\eta_1^*$  en très bon accord avec les résultats de simulation (contrairement aux valeurs obtenues partir de la ‘Scaled Particle Theory’ (cf. Dijkstra et coll. 1999).

Les figures IV. 4-6 montrent une assez bonne corrélation de position des binodales *ad hoc* (qui prennent en compte le développement exponentiel de  $g_{22}$ ), et celles obtenues par simulation du fluide effectif GDvRE ou du fluide de sphères adhésives équivalent GB.

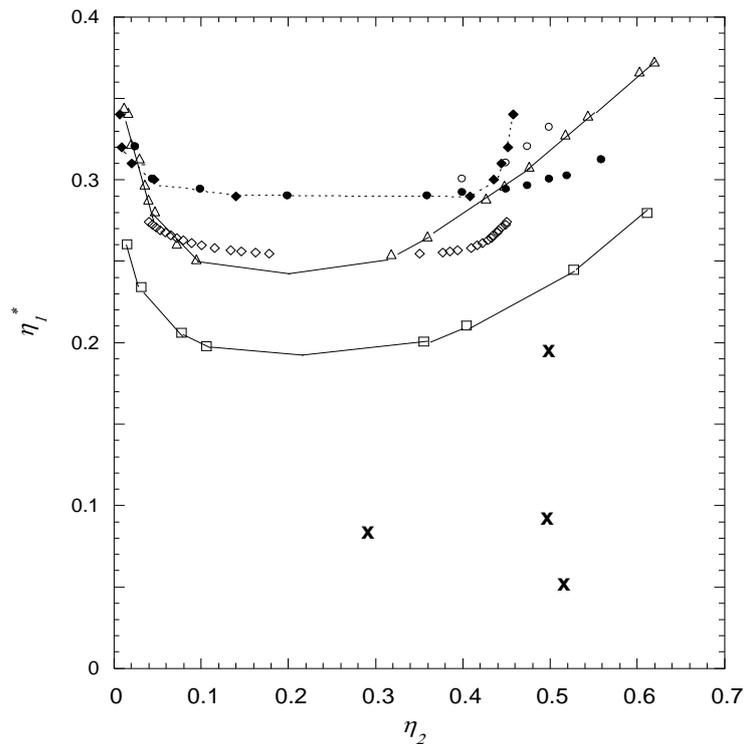


Figure IV.4 : Comparaison des binodales *ad hoc* (ce travail) à d'autres approches théoriques d'équations intégrales et de simulation pour le rapport de taille  $R=10$ . Losanges blancs: théorie du fluide équivalent de sphères adhésives (GB); Disques noirs: solution d'équations intégrales selon la mesure fondamentale appliquée au mélange de grosses et petites sphères (AA mélange); Disques blancs: solution d'équations intégrales selon la mesure fondamentale appliquée au fluide effectif de grosses sphères (AA mono); Triangles blancs: développement HVSG avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs.10 et 10 b); Carrés: développement HBG avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs. 10 et 10a); Croix : points où sont calculées les valeurs au contact par simulation MC (Malherbe et Amokrane 2001); Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

On peut montrer la sensibilité de la position et de l'extension de la binodale à la valeur au contact  $g_{22}$  en partant d'une combinaison des expressions considérées dans cette étude. Ainsi, les figures IV. 7-8 illustrent, par exemple, les résultats concernant les combinaisons moyennes  $(g_{22}^{HVS2} + g_{22}^{HB2})/2$  (MIXA) et  $(g_{22}^{HVSlin} + g_{22}^{HBlin})/2$  (MIXB) qui laissent inchangées le terme exponentiel. D'autres pondérations pourraient, bien entendu, être envisagées.

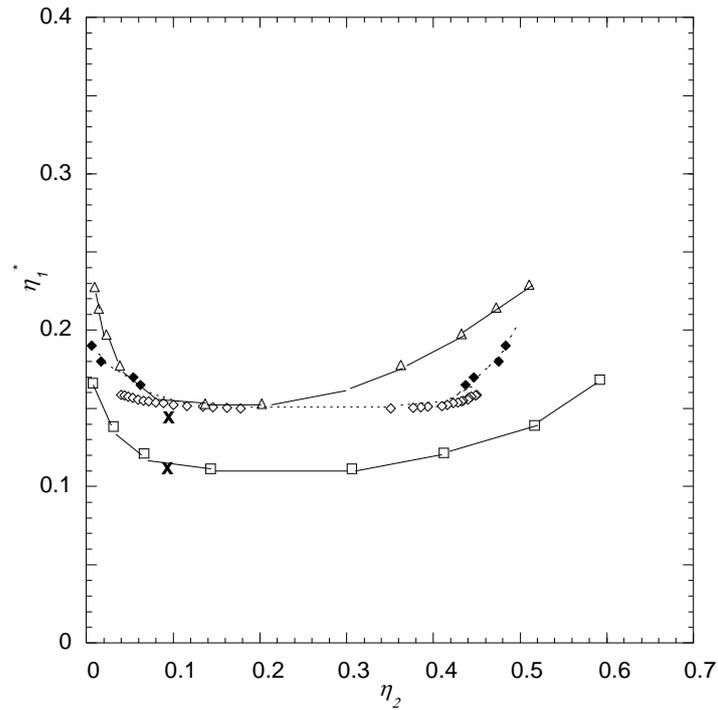


Figure IV.5 : Comparaison des binodales *ad hoc* (ce travail) à d'autres approches théoriques et de simulation pour le rapport de taille  $R=20$ . Losanges blancs: théorie du fluide équivalent de sphères adhésives (GB) ; Triangles blancs: développement HVSG avec l'expression non linéaire de l'exposant  $x$  (eqs.10 et 10 b) ; Carrés: développement HBG avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs. 10 et 10a) ; Croix: points où sont calculées les valeurs au contact par simulation MC (Malherbe et Amokrane 2001) ; Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

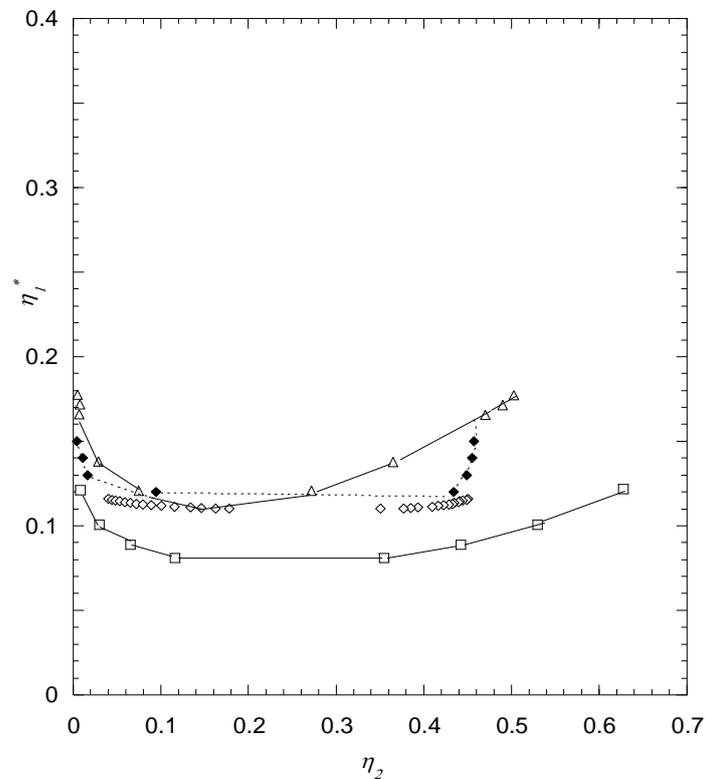


Figure IV.6 : Comparaison des binodales *ad hoc* (ce travail) à d'autres approches théoriques et de simulation pour le rapport de taille  $R=30$ . Losanges blancs: théorie du fluide équivalent de sphères adhésives (GB) ; Triangles blancs: développement HVSG avec l'expression non linéaire de l'exposant  $x$  (eqs.10 et 10 b) ; Carrés: développement HBG avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs. 10 et 10a) ; Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

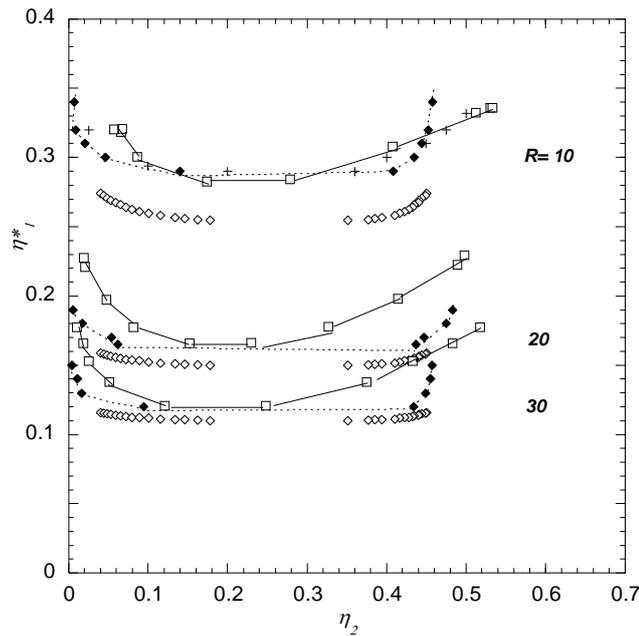


Figure IV.7 : Binodales *ad hoc* comparées aux approches théoriques et de simulation à différents rapport de taille  $10 < R < 30$ . Carrés : binodale associée à la moyenne  $(g_{22}^{HVS^2} + g_{22}^{HB^2})/2$  (modèle MIXA, ce travail) ; Losanges blancs: théorie du fluide équivalent de sphères adhésives (GB) ; Croix : solution d'équations intégrales selon la mesure fondamentale appliquée au mélange de grosses et petites sphères (AA mélange) ; Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

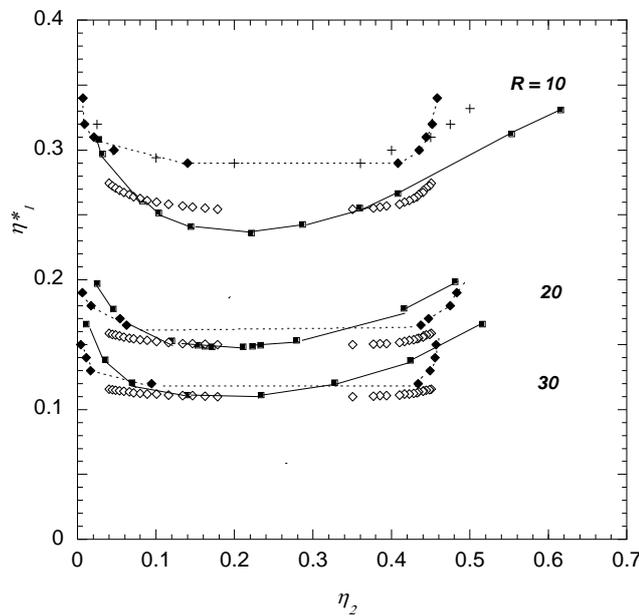


Figure IV.8 : Binodales *ad hoc* comparées aux approches théoriques et de simulation à différents rapport de taille  $10 < R < 30$ . Carrés : binodale associée à la moyenne  $(g_{22}^{HVS^{Glin}} + g_{22}^{HB^{Glin}})/2$  (modèle MIXB, ce travail) ; Losanges blancs: théorie du fluide équivalent de sphères adhésives (GB) ; Croix : solution d'équations intégrales selon la mesure fondamentale appliquée au mélange de grosses et petites sphères (AA mélange) ; Losanges noirs : simulation du fluide effectif de grosses sphères (GDvRE).

Les valeurs reportées tableau IV. 1 montrent que l'on obtient une position nettement plus convenable de la fraction volumique effective critique des petites sphères, que celle obtenue dans de précédentes études (Regnaut et coll. 2001, 2004). La concentration critique en grosses sphères (ou la fraction volumique correspondante) reste cependant sous-estimée par rapport aux valeurs prédites par les différentes approches théoriques, l'écart pouvant atteindre 30 %. On peut invoquer que l'ansatz d'ajustement du coefficient de l'exponentielle basé sur l'expression de la fonction de distribution de paire à faible concentration en grosses sphères est progressivement mis en défaut lorsque celle-ci augmente.

Modèles	R	$\eta_{1c}^*$	$\eta_{2c}$
HBG	10	0.192	0.233
HVSG		<b>0.247</b>	<b>0.204</b>
MIXA		<b>0.278</b>	<b>0.227</b>
MIXB		<b>0.236</b>	<b>0.223</b>
AA- Mélange		0.288	0.280
GDvRE		0.289	0.223
GLW		0.255	0.286
GB		0.256	0.266
HBG	20	0.107	0.225
HVSG		<b>0.150</b>	<b>0.180</b>
MIXA		<b>0.166</b>	<b>0.190</b>
MIXB		<b>0.147</b>	<b>0.205</b>
GDvRE		0.165	0.235
GLW		0.151	0.271
GB		0.151	0.266
HBG	30	0.078	0.233
HVSG		<b>0.117</b>	<b>0.184</b>
MIXA		<b>0.117</b>	<b>0.198</b>
MIXB		<b>0.110</b>	<b>0.200</b>
GDvRE		0.115	0.259
GB		0.109	0.266

Tableau IV. 1 : Valeurs critiques des fractions volumiques selon les différentes modèles et théories à trois rapports de taille (en **gras** les valeurs en meilleur accord avec la simulation) :

HBG : développement avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs. 10 et 10a)

HVSG développement avec l'expression non linéaire de  $x$  (eqs.10 et 10 b)

MIXA : développement associé à la moyenne  $(g_{22}^{HVS2} + g_{22}^{HB2})/2$

MIXB : développement associé à la moyenne  $(g_{22}^{HVSGlin} + g_{22}^{HBGlin})/2$

AA mélange : solution d'équations intégrales selon la mesure fondamentale

GDvRE et GLW simulation du fluide effectif de grosses sphères

GB : théorie du fluide équivalent de sphères adhésives

## II. 2 .2 Valeurs au contact

### a) Comparaison aux valeurs de simulation Monte -Carlo

On compare tableau IV.2 les valeurs de  $g_{22}$  obtenues par Malherbe et Amokrane au rapport de taille  $R=10$  et  $R=20$  par simulation de Monte Carlo (MC) du vrai mélange (Malherbe et Amokrane 2005), à celles des différents modèles. Les valeurs correspondant aux approximations BMCSL (notées B) et VS permettent d'évaluer le poids de la contribution standard dans les autres expressions.

On constate que les représentations qui situent le mieux la binodale sont aussi celles pour lesquelles les valeurs au contact sont les plus proches des simulations faites en des points du diagramme de phase où celles-ci sont réalisables, c'est-à-dire en général assez loin de la ligne binodale). Globalement l'expression HSVG qui interpole entre les expressions de VS et la limite exponentielle paramétrée à partir de l'expression du potentiel de Götzelmann semble la plus optimale du point de vue quantitatif.

	<i>R=10</i>				<i>R=20</i>	
$\eta_2$	<b>0.292</b>	<b>0.50</b>	<b>0.50</b>	<b>0.524</b>	<b>0.10</b>	<b>0.10</b>
$\eta_1$	<b>0.058</b>	<b>0.049</b>	<b>0.10</b>	<b>0.026</b>	<b>0.088</b>	<b>0.123</b>
<b>simulation</b>	<b>8.86</b>	<b>19.9</b>	<b>52.8</b>	<b>16</b>	<b>23.5</b>	<b>70.0</b>
B	6.02	14.9	34.1	11.4	8.69	14.6
VS	7.86	<b>20.2</b>	<b>48.9</b>	<b>14.3</b>	12.8	22.2
HB1	6.42	15.1	35.6	11.5	17.5	43.4
HVS1	<b>8.26</b>	<b>20.5</b>	<b>50.4</b>	<b>14.3</b>	<b>21.6</b>	51.
HB2	6.12	14.9	34.7	11.4	14.3	37.3
HVS2	7.96	<b>20.2</b>	<b>49.5</b>	<b>14.3</b>	18.4	44.9
HBGlin	6.21	15.0	35.3	11.4	17.1	50.4
HVSGlin	8.05	<b>20.3</b>	<b>50.1</b>	<b>14.3</b>	<b>21.2</b>	<b>58.0</b>
HBG	6.24	15.0	35.7	11.4	<b>19.9</b>	<b>69.4</b>
HVSG	<b>8.08</b>	<b>20.3</b>	<b>50.5</b>	<b>14.3</b>	<b>24.2</b>	<b>77.2</b>
MIXA	7.04	17.6	42.1	12.8	16.4	41.1
MIXB	7.13	17.6	42.7	12.8	<b>19.1</b>	<b>54.0</b>

Tableau IV. 2 : Comparaison aux valeurs au contact  $g_{22}$  de simulation MC,  $R=10$  et  $20$ .  
(en **gras** les valeurs en meilleur accord avec la simulation)

B : développement BMCSL de  $g_{22}$ ; VS : développement de Viduna et Smith de  $g_{22}$

HB1 : développement de  $g_{22}$  (eqs. 7 et 7a) ; HVS1 : développement de  $g_{22}$  ( eqs. 7 et 8a)

HB2 : développement de  $g_{22}$  (eqs. 7 et 7b) ; HVS2 : développement de  $g_{22}$  ( eqs. 7 et 8b)

HVSGlin : développement de  $g_{22}$  (eqs. 9 et 9b) ; HBGlin : développement de  $g_{22}$  (eqs. 9 et 9a)

HBG : développement de  $g_{22}$  (eqs. 10 et 10a) ; HVSG développement de  $g_{22}$  (eqs.10 et 10 b)

MIXA : développement moyen de  $g_{22}$   $\left( g_{22}^{HVS2} + g_{22}^{HB2} \right) / 2$

MIXB : développement associé moyen de  $g_{22}$   $\left( g_{22}^{HVSGlin} + g_{22}^{HBGlin} \right) / 2$

**b) Comparaison aux valeurs de dynamique moléculaire**

De récentes simulations de dynamique moléculaire (DM) ont été faites par Vrabcz et Toth (2006) pour  $R=10$  et  $R=5$ . On obtient alors les comparaisons suivantes (tableaux 3 et 4).

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
<b><math>R=10</math></b>	$\eta_2$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.4	0.3
	$\eta_1$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3
nombre de phases		1	1	1	1	1	1	2	2	2
simulation		4.45	10.25	12.08	23.24	46.33	14.06	25.62	49.94	7.74
B		5.	7.20	11.0	18. 2	34.1	22.0	40.0	70.0	118.
VS		6.24	<b>9.56</b>	15.3	<b>26.1</b>	<b>48.9</b>	30.	52 .	97.3	156.
HB1		6.51	8.70	<b>12.5</b>	<b>19.7</b>	35.6	33.	48.	81.2	170.
HVS1		7.75	11.1	16.8	27.6	50.4	41.	63.2	108.	208.
HCB2		5.60	7.79	<b>11.6</b>	18.8	34.7	29.6	44.5	77.5	162.
HVS2		6.84	<b>10.2</b>	15.9	26.7	<b>49.5</b>	38.2	59.6	105.	200.
HBGlin		6.20	8.39	<b>12.2</b>	19.4	35.3	39.4	54.0	87.4	241.
HVSGLin		7.44	<b>10.8</b>	16.5	27.3	<b>50.1</b>	48.0	69.4	115.	279.
HBG		6.58	8.77	12.6	19.8	35.7	50.7	65.7	98.7	352.
HVSG		7.81	11.1	16.9	27.6	<b>50.5</b>	59.4	69.4	126.	389.
MIXA		6.22	8.98	13.7	<b>22.7</b>	<b>42.1</b>	33.9	52.	91.2	181.
MIXB		6.82	<b>9.57</b>	14.3	<b>23.3</b>	<b>42.7</b>	43.7	61.9	101.	260.

Tableau IV.3 : Comparaison aux valeurs au contact  $g_{22}$  de simulation DM,  $R=10$ .  
(en **gras** les valeurs en meilleur accord avec la simulation, sigles définis tableau IV.2 )

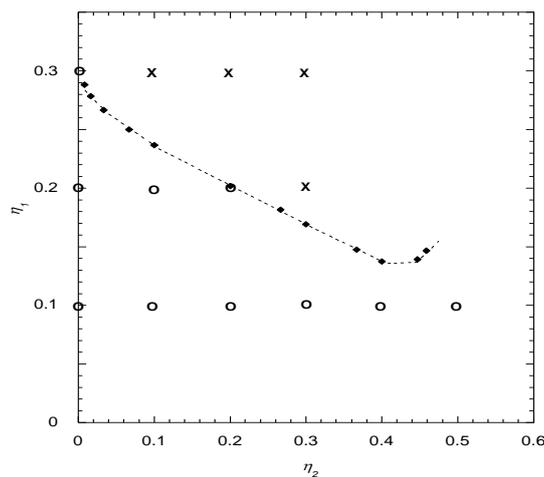


Figure IV.9 : Binodale DvRE(1999) : losanges ; points de simulation DM si  $R= 10$  (Vrabcz et Toth 2006) : disques : région monophasique, croix : région diphasique.

Lorsque  $R=10$ , les valeurs au contact des modèles et ceux de la simulation ne sont relativement acceptables que si les points concernés sont situés dans la zone monophasique et loin du point critique (colonnes II à V). Les auteurs indiquent des incertitudes importantes 25% à 50 % pour les couples  $(\eta_1, \eta_2) : (0.3, 0.1), (0.2, 0.3)$ , le couple  $(0.2, 0.1)$  est également signalé entaché d'incertitude. Les points  $(0.3, 0.3)$  et  $(0.2, 0.4)$  sont dans la zone diphasique.

$R = 5$	$\eta_2$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.1
	$\eta_1$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
simulation		3.32	4.94	7.72	12.4	21.7	9.21	12.5	20.6	34.34	18.2	24.0	40.17	20.6
B		3.00	4.28	6.48	<b>12.5</b>	19.7	6.55	10.	16.6	30.9	14.3	<b>23.8</b>	<b>44.7</b>	32.2
VS		<b>3.39</b>	<b>4.82</b>	<b>7.46</b>	<b>12.3</b>	22.6	7.69	<b>11.9</b>	<b>19.9</b>	36.5	17.2	28.6	52.5	38.4
HB1		<b>3.29</b>	4.51	6.70	10.9	19.9	7.68	11.1	17.7	32.1	<b>17.5</b>	<b>27.0</b>	47.9	39.9
HVS1		3.51	<b>5.05</b>	<b>7.68</b>	<b>12.6</b>	<b>22.9</b>	<b>8.81</b>	<b>13.1</b>	<b>21.0</b>	37.6	<b>20.4</b>	31.8	55.7	46.1
HB2		3.05	4.33	6.52	10.7	19.7	6.96	10.4	17.0	31.3	15.9	<b>25.3</b>	<b>46.3</b>	39.9
HVS2		<b>3.33</b>	<b>4.87</b>	<b>7.50</b>	<b>12.4</b>	22.7	8.09	<b>12.4</b>	<b>20.3</b>	36.9	<b>18.8</b>	30.2	54.1	43.2
HBGlin		3.16	4.44	6.63	10.8	19.8	8.18	11.6	18.2	<b>32.6</b>	21.8	31.3	52.2	57.7
HVSGlin		3.44	<b>4.98</b>	<b>7.61</b>	<b>12.5</b>	22.8	<b>9.32</b>	13.6	21.5	38.2	24.7	36.1	60.0	64.0
HBG		3.21	4.48	6.68	10.8	19.9	<b>9.01</b>	<b>12.5</b>	19.0	<b>33.4</b>	26.2	35.7	56.7	68.6
HVSG		3.48	<b>5.02</b>	<b>7.66</b>	<b>12.6</b>	<b>22.8</b>	10.1	14.4	22.3	40.0	29.2	40.6	64.4	74.8
MIXA		3.19	4.6	7.01	11.5	<b>21.2</b>	7.52	11.4	18.6	<b>34.1</b>	<b>17.4</b>	<b>27.8</b>	50.2	40.1
MIXB		<b>3.31</b>	4.71	7.12	11.6	<b>21.3</b>	8.75	<b>12.6</b>	<b>19.8</b>	<b>35.4</b>	23.3	33.7	56.1	60.9

Tableau IV. 4 : Comparaison aux valeurs au contact  $g_{22}$  de simulation DM,  $R=5$ . En **gras** les valeurs en meilleur accord avec la simulation (Vrabez et Toth, 2006). Les sigles sont définis tableau IV.2 )

Lorsque  $R=5$ , les valeurs des colonnes XII et XIII correspondent probablement à une zone diphasique de sorte que la comparaison modèle simulation pose le même problème que pour  $R=10$ .

### III. Discussion

A partir du potentiel effectif de Götzelmann, que nous avons utilisé tout au long de cette étude, pour paramétrer la valeur au contact des grosses sphères, les désaccords quantitatifs obtenus sont nettement moindres que ceux d'études antérieures (Regnaut et coll. 2001, 2004). Les écarts qui subsistent concernent la localisation de la densité critique en grosses sphères, sa valeur qui restent sous-estimée ainsi que l'extension de la binodale vers les fractions volumiques plus élevées en grosses sphères. Ceci n'est pas surprenant puisque l'ajustement de

l'argument exponentiel  $x$  de la valeur au contact effectué à dilution infinie des grosses sphères ne prend pas en compte une dépendance en  $\eta_2$ , alors que l'on sait que les expressions des  $g_{22}$  devraient en dépendre. Néanmoins les tableaux IV. 2-4 montrent une assez bonne correspondance entre les valeurs au contact obtenues ici et celles issues des travaux de simulation (aux incertitudes près de ces méthodes lorsque l'on approche la zone critique et diphasique). Alors que l'on sait que les valeurs de  $g_{22}$  ont un faible impact sur la pression du mélange, on remarque cependant que les interpolations entre le régime standard ( $R$  voisin de 1) et le régime colloïdal ( $R \gg 1$ ) construites à partir de BMCSL conduisent toutes à des valeurs sous-estimées de  $g_{22}$  aux grands rapports de taille 10 (en se référant seulement aux simulations dans la région monophasique). Au rapport  $R=20$ , le terme exponentiel devient prédominant, dans l'expression de  $g_{22}$ , mais on constate sur les figures IV.4-6 que l'écart relatif entre les binodales issues des expressions de  $g_{22}$  incluant l'approximation de BMCSL et les binodales de référence subsiste. Les interpolations développées à partir de l'expression de Viduna et Smith dans le régime standard conduisent à une « meilleure » estimation de la valeur au contact et de la binodale dans le régime colloïdal, que celles qui sont développées à partir de 'BMCSL'. Cette observation est à corréler avec le fait que l'expression de VS prend mieux en compte la dépendance en  $\eta_2$  dans le domaine intermédiaire  $1 < R < 10$  (cf. tableau IV.2). Une amélioration quantitative de la position de la binodale à forte concentration en grosses sphères est donc plus à rechercher dans la dépendance  $g_{22}-\eta_2$ , ce que suggèrent aussi les approximations MIXA et MIXB. On remarquera que contrairement à l'affirmation d'Henderson et coll.(2005), les simulations à rapport de taille 20 et sans doute au-delà (si elles étaient réalisables) sont indispensables pour affiner l'expression de  $g_{22}$  et sa variation avec la densité.

## IV. Conclusions

### IV.1 Conclusion concernant les mélanges binaires de sphères dures

On a poursuivi une analyse antérieure de la détermination de la binodale du mélange de sphères dures dans le régime colloïdal à partir de l'équation pression-viriel et des expressions analytiques des valeurs au contact des fonctions de corrélation de paire. Par rapport aux études précédentes, on s'est basé sur le fait que la position probable de la binodale du mélange binaire est maintenant déterminée avec une incertitude nettement moindre d'après différents travaux récents. La présente étude présente une possible amélioration des formules *ad hoc* d'Henderson et coll. fondée sur l'interpolation entre les expressions standard de BMCSL et VS à faible rapport de taille et l'estimation du comportement exponentiel de  $g_{22}$  attendu à grand rapport de taille en utilisant le potentiel de force moyenne au contact à dilution infinie. Dans ces conditions, on parvient à mieux reproduire la position des binodales dans le domaine utile

$10 < R < 30$  que dans les études antérieures et l'on montre la sensibilité du résultat des variations de  $g_{22}$  avec la densité pour des valeurs au contact relativement similaires. Cette étude fournit accessoirement une nouvelle équation d'état semi-empirique du mélange binaire de sphères dures décrivant à la fois le régime standard et le régime colloïdal, tant en ce qui concerne les valeurs aux contacts des fonctions de distribution de paire que pour la prédiction d'une transition fluide-fluide. Une amélioration de l'approche nécessiterait, par exemple, une paramétrisation complète en explorant systématiquement le diagramme de phase à partir des équations intégrales de type AA. Ce programme est en lui-même considérable du point de vue numérique, de même sa faisabilité à partir des méthodes de simulation semble également hors de portée.

#### **IV.2 Conclusion concernant de possibles effets de taille dans des alliages métalliques**

Comme il a été souligné dans l'introduction, dans les alliages métalliques, le rapport de taille des atomes n'excède jamais 2, on ne peut donc s'attendre à une démixtion due aux seules interactions stériques sauf si des agrégats de grande taille se forment et peuvent être en équilibre avec des atomes. D'une façon générale, on peut affirmer que des effets purement stériques peuvent contribuer à la démixtion, mais que cette contribution ne sera que faible, sauf situation spécifique avec formation d'agrégats dans l'alliage. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des expressions incluant la limite colloïdale puisque  $R < 2$ . Corrélativement ceci justifie aussi que la structure et les propriétés thermodynamiques des alliages métalliques aient le plus souvent été étudiées en perturbation à partir du système de référence de sphères dures décrit par les expressions de BMCSL ou même de PY. Cependant, comme le mélange de sphères dures ne présente aucune démixtion lorsque  $R < 2$ , la 'mollesse' des cœurs répulsifs des potentiels et leur partie oscillatoire à longue distance bien que n'étant que des corrections aux sphères dures deviennent alors essentielles pour expliquer une démixtion.

## Bibliographie du chapitre IV

- Amokrane S., Ayadim A., and Malherbe J. G., J. Chem. Phys. (2005) **123**, 174508  
Amokrane S., Ayadim A., Germain P., Malherbe J. G. and Regnaut C., Trends in Chemical Physics (2004) **11**, 119  
Ayadim A. and Amokrane S., Phys. Rev. E (2006) **74**, 021106  
Barrio C. and Solana J. R., J. Chem. Phys. (2000) **113**, 10180  
Baxter R. J., J. Chem. Phys. (1968) **49**, 2770  
Biben T. and Hansen J. P., Phys. Rev. Lett. (1991) **66**, 2215  
Biben T. and Hansen J. P., Europhyslett. (1990) **12**, 347  
Biben T. and Hansen J. P., J. Phys. Condensed Matter (1991) **3**, F65  
Boublik T., J. Chem. Phys. **53**, 471-472 (1970)  
Cao D. P., Chan K.Y., Henderson D. and Wang W.C., Molec. Phys. (2000) **98**, 619  
Dijkstra M., van Roij R. and Evans R., Phys. Rev. E (1999) **59**, 5744  
Götzelmann B., Evans R. and Dietrich S., Phys. Rev. E (1998) **57**, 6785  
Henderson D., Boda D., Chan K. Y. and Wasan D. T., Molec. Phys. (1998) **95**, 131  
Henderson D., Trokhymchuk A., Woodcock L.V. and Chan K.Y., Molec. Phys. (2005) **5**, 667  
Heno Y. and Regnaut C., J. Chem. Phys. (1991) **95**, 9204  
Hill T.L., *Statistical mechanics*, Dover publications New York (1987)  
Hoshino K., J. Phys. F: Met. Phys. (1983) **13**, 1981  
Largo J. and Wilding N.B. Phys. Rev. E (2006) **73**, 036115  
Malherbe J.G. and Amokrane S., Molec. Phys. (2001) **99**, 355  
Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E. and Leland T. W. Jr, J. Chem. Phys. (1970) **54**, 1523  
Miller M.A. and Frenkel D., J. Chem. Phys. (2004) **121**, 535  
Regnaut C., Amokrane S., Prog. Colloid Polym. Sci. (2004) **126**, 97  
Regnaut C., Dyan A., Amokrane S., Molec. Phys. (2001) **99**, 2055, *erratum* (2002) **100**, 2907  
Rosenfeld Y., J. Chem. Phys. (1993) **98**, 8126  
Rosenfeld Y., J. Phys. Chem. (1995) **99**, 2857  
Roth R., Evans R. and Louis A.A., Phys. Rev. E (2000) **64**, 051202  
Ruppersberg H. and Egger H., J. Chem. Phys. (1975) **63**, 4098  
Ruppersberg H. and Reiter H., J. Phys. F: Metal. Phys. (1983) **12**, 1311  
Santos A., Yuste S. B. and Lopez de Haro M., J. Chem. Phys. (2002) **117**, 5785  
Singh R. N. and Sommer F., Rep. Prog. Phys. (1997) **60**, 57  
Viduna D. and Smith W.R., Molec. Phys. (2002) **100**, 2815, *ibid.* (2002) **100**, 2903  
Vrabecz A. and Toth G., Molec. Phys. (2006) **104**, 1843

# Chapitre V : Démixtion et interaction effective de paire issues de la théorie des pseudopotentiels

## I. Introduction

Comme il a été annoncé dans l'introduction générale et discuté aux chapitres précédents, l'étude de la démixtion dans les alliages liquides métalliques à partir de principes premiers est ici menée à partir des interactions effectives de paire et non de l'enthalpie libre totale du métal qui inclut, outre des termes d'énergie cinétique, des termes indépendants de la structure du liquide. La prédiction de la démixtion repose donc essentiellement, dans ce cas, sur la détermination des facteurs de structure partiels du liquide aux petits angles, et en particulier sur celle du facteur de structure partiel  $S_{cc}(q)$  des fluctuations de concentration. La divergence en  $q=0$ , qui est la signature d'une instabilité spinodale, s'amorce à des valeurs de  $q$  plus élevées sur cette grandeur que sur les facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth. L'objectif poursuivi est de déterminer, parmi les différents modèles de pseudopotentiels et les potentiels de paire qui leur correspondent, ceux qui sont à même de prédire une démixtion. Cette question est complexe en ce sens que, si le facteur de structure est moyennement sensible aux variations du potentiel de paire dans la région des valeurs de  $q$  correspondant au pic principal et au-delà, il l'est beaucoup plus dans la région près de l'origine (Bretonnet et Regnaut 1985). Ce phénomène peut se comprendre puisque le comportement global du facteur de structure du métal liquide pur est majoritairement dominé par les effets de cœur dur ou de cœur dur équivalent si l'on inclut la mollesse (d'où le modèle des référence des sphères dures), alors que la région des petits angles inclut toutes les contributions : celle de cœur dur équivalent mais aussi l'effet de la partie oscillatoire du potentiel effectif à longue distance. De plus, l'influence de la courbure du potentiel au voisinage du premier minimum est aussi mise en jeu puisque la valeur de  $S(0)$  est directement reliée à la compressibilité du métal. Dans le cas de l'alliage, un effet additionnel peut provenir de la non-additivité des cœurs durs équivalents, cette contribution peut alors être le prélude à des arrangements structuraux spécifiques. De plus même pour des alliages liquides qui ne démixtent pas, il existe une différence marquée en  $q=0$  selon le type de pseudopotentiel envisagé (Hellal et coll. 2007). Par exemple, nous avons déjà montré que les pseudopotentiels *ab initio* à norme conservative de métaux polyvalents ne prédisaient pas mieux la structure aux petits angles que des pseudopotentiels locaux à paramètres ajustables sur des propriétés du métal liquide pur (Hellal et coll. 2007). C'est pourquoi la stratégie que

nous avons développée pour étudier des alliages liquides qui démixtent exige la considération de différentes classes de pseudopotentiels et une systématique de calcul des facteurs de structure. En ce qui concerne les potentiels effectifs, ces derniers ne diffèrent que par le modèle du pseudopotentiel électron-ion, l'écrantage des ions étant systématiquement traité avec la fonction diélectrique basée sur l'approche d'Ortiz–Ballone (1994) selon la procédure définie par Hellal et coll. (2003). Nous avons organisé la présentation de l'étude en considérant d'abord le pseudopotentiel *ab initio* de Bachelet et coll. (1982) qui ne comporte aucun paramètre ajustable, et dans ce cas la réponse à la question de l'existence d'une démixtion relève du constat de l'aptitude du modèle à prédire une divergence du facteur de structure. Ensuite nous considérons le pseudopotentiel de Fiolhais et coll. (1995) qui ne comporte que deux paramètres indépendants. Ceux-ci sont ajustés sur la densité d'équilibre du métal et la densité électronique interstitielle. Dans ce modèle local, les discontinuités du pseudopotentiel ion-électron et de ses premières dérivées ont été éliminées, par construction, ce qui assure une convergence plus rapide du développement en perturbation de l'énergie électronique. Il existe deux variantes du modèle, l'une dite « universelle » détermine les deux paramètres du modèle à partir de l'énergie de cohésion du métal sans prendre en compte sa structure cristalline, l'autre dite « individuelle » prend en compte la structure de la phase solide à travers les valeurs prises par les deux paramètres précédents. Ici encore, la réponse à la question de l'existence d'une démixtion ou non relèvera du constat une fois les paramètres choisis. Notons que le modèle de Fiolhais et coll. a été particulièrement considéré pour l'étude structurale de liquides simples alcalino-terreux, la théorie donne les résultats concluants sur cette série de métaux (Wax et al 2000). Puis nous analyserons les modèles locaux de type standard comme celui d'Ascroft ou de Shaw local et utiliserons la liberté d'ajuster leurs paramètres sur le facteur de structure du métal pur en particulier dans la région des petites valeurs de  $q$ . En dernier lieu nous considérons aussi le cas de modèles spécifiques comme celui défini par Hoshino et Young (HY 1986) pour décrire le lithium ou sa version modifiée par Das et Joarder (1990). Il existe aussi d'autres types de pseudopotentiels et approches du lithium pur que nous ne considérons pas ici (Chihara 1989, Jank et Hafner 1990, Gonzalès et al 1994). Il ne s'agit pas de refaire la série de travaux effectués sur l'alliage Li-Na par Hoshino et coll. (1988, 1989, 1990), mais de considérer leurs résultats pour vérifier nos propres programmes.

Comme il s'agit de faire une comparaison systématique de différents modèles à toute concentration, il n'est pas réaliste d'avoir recours d'emblée à la simulation par dynamique moléculaire, d'autant plus que cette méthode ne permet pas d'avoir une bonne résolution aux petits angles, car l'on doit travailler avec un nombre limité d'atomes dans une « boîte » de

dimension réduite (4 à 5 distances interatomiques en général). Les transformées de Fourier sont donc entachées d'oscillations parasites (non physiques) notamment aux petits angles. Au contraire, les méthodes de perturbation ne limitent presque pas la dimension du système à étudier (en pratique 20 à 40 distances interatomiques peuvent être prises en compte) de sorte que la résolution aux petits angles est quasi- parfaite du point de vue numérique. En ce qui concerne les corps purs, la différence entre la RPA et l'ORPA (présentée au chapitre 2) aux petites valeurs de  $q$  est en général assez faible, pour autant que les potentiels concernés vérifient la condition  $V(r) < k_B T$  au-delà du cœur dur. Si cette condition n'est pas vérifiée, l'ORPA reste performante. Dans le cas des alliages, la situation est plus complexe car ni la RPA ni l'ORPA ne garantissent l'additivité des cœurs dur c'est-à-dire la condition  $d_{ab} = (d_a + d_b)/2$ , nécessaire pour utiliser le système de référence de sphères dures, dont les facteurs de structure sont connus avec une assez bonne précision sous forme analytique. Cette condition d'additivité est presque satisfaite pour nombre de métaux liquides, mais il y a des exceptions notables lorsque les potentiels de cœur sont mous (Rb, Cs). De ce point de vue les alliages  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}$  et  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}$  sont parmi ceux pour lesquels l'additivité des cœurs durs est quasiment satisfaite. Ainsi bien que les méthodes de perturbation RPA et ORPA comportent des imperfections, on peut estimer qu'elles sont suffisantes pour démarrer une systématique et dégager des tendances. La dynamique moléculaire sert alors *in fine* à valider les résultats d'un point de vue quantitatif.

L'étude sera donc menée de la façon suivante : dans un premier temps, on déterminera par ORPA les facteurs de structure des corps purs à partir des pseudopotentiels et l'on s'assurera que les modèles considérés sont capables de prédire globalement le facteur de structure, en particulier dans la région des petits angles jusqu'en  $q=0$ , conformément à la relation structure-compressibilité  $S(0) = \rho k_B T \chi_T$ . Dans le cas contraire, ces modèles ne peuvent pas raisonnablement être envisagés pour l'étude des facteurs de structure partiels de l'alliage en fonction de la concentration puisqu'ils ne prédisent pas la compressibilité du métal liquide pur. Dans une deuxième étape nous étudions, à l'aide de la RPA, l'évolution des facteurs de structure en fonction de la concentration pour déterminer quelle tendance se dessine par rapport aux solutions idéales. Si une tendance à la démixtion est constatée, l'étude par dynamique moléculaire est alors entreprise pour un nombre limité de concentrations afin d'avoir une évaluation quantitative fiable dans l'espace réel et donc de s'affranchir des incertitudes inhérentes à la RPA ou toute autre méthode. Dans la dernière partie, nous discutons de la pertinence des résultats et de leur situation par rapport à ceux obtenus à partir des méthodes de dynamique moléculaire quantique.

## II. Facteurs de structure des métaux liquides purs Li, Na, Al et In, obtenus par différents modèles de pseudopotentiels.

L'objectif de cette section est de définir quels sont, parmi les modèles de pseudopotentiels, rappelés dans l'introduction, ceux qui décrivent le mieux la structure des liquides purs. Cette étude préalable est nécessaire à la considération de l'alliage liquide, elle est présentée ci-dessous métal par métal.

### II.1 Lithium

#### II.1.1 Potentiels interioniques effectifs

Les potentiels présentés ci-dessous sont calculés pour le lithium liquide, sous pression normale, à la température de  $453\text{ K}$  proche du point de fusion du métal (Waseda 1980). Dans le tableau 1, nous indiquons les valeurs des paramètres des quatre pseudopotentiels locaux : Fiolhais et coll. (1995), Shaw local (1972), Das et Joarder (DJ, 1990) et HY (1986). Les données relatives au pseudopotentiel de Bachelet figurent au chapitre I. Rappelons également que dans toute l'étude qui suit, la fonction diélectrique est déterminée avec les corrections de champ local d'Ortiz-Ballone (1994).

Modèle	Paramètres	
Fiolhais et coll.	$\alpha_{ind} = 4.113$	$R_{ind}(u.a.) = 0.342$
Shaw local	$R(u.a.) = 0.71$	$B = 3.7$
Das-Joarder	$\beta = 25.5$	$r_0(u.a.) = 0.41$
Hoshino-Young.	$\alpha = 2.688, \lambda(u.a.) = 0.3456$	$D = 0.317$

Tableau V.1 : Paramètres des pseudopotentiels locaux représentatifs du lithium ( $\lambda$  a la dimension d'une surface ; l'unité atomique de longueur est le rayon de Bohr :  $0.52917 \cdot 10^{-10}\text{ m}$ ) L'indice *ind* indique le choix du jeu de paramètres individuel dans le modèle de Fiolhais et coll.

Nous comparons sur la figure V.1a les potentiels effectifs de paire issus des modèles de Fiolhais et coll., de Shaw local et de Bachelet et coll. La figure V.1b représente ceux issus des pseudopotentiels de DJ et de HY. Ces figures montrent que les parties répulsives des différents potentiels sont relativement similaires, par contre, le premier minimum de potentiel est d'intensité variable. Dans le cas du modèle de HY, celle-ci vaut environ  $0.008\text{ u.a.}$  et donc particulièrement intense devant l'énergie cinétique dans la région des premiers voisins (puisque  $k_B T = 0.0014\text{ u.a.}$  à  $453\text{ K}$ ). Les modèles de DJ, de Fiolhais coll. et de Shaw local conduisent à des profils de potentiel assez semblables, et avec un premier minimum d'intensité comparable à  $k_B T$ . On s'attend donc à une association Li-Li beaucoup plus marquée avec le premier modèle. Le modèle de Bachelet correspond à une situation intermédiaire.

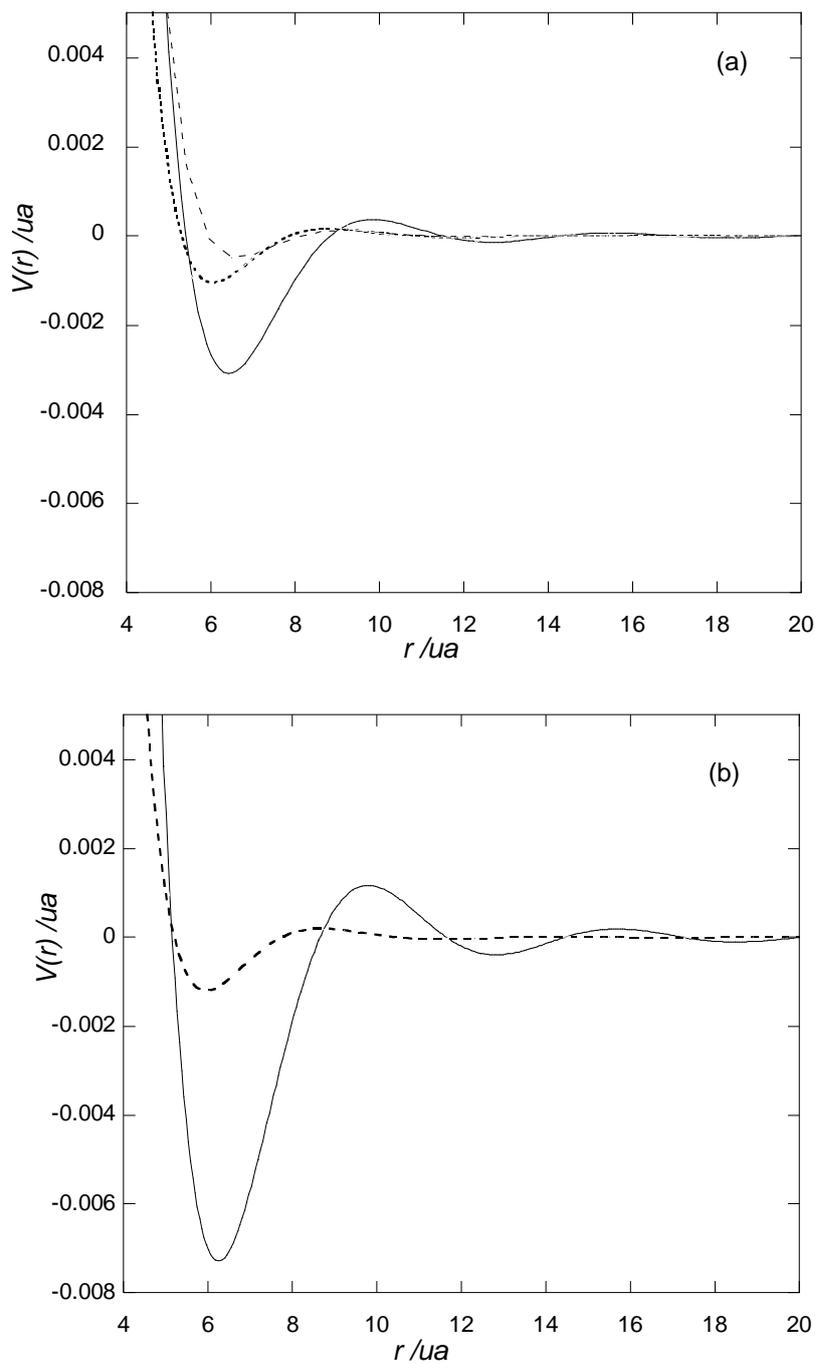


Figure V.1 : Potentiels effectifs du lithium liquide à 453 K selon les différents modèles : (a) Bachelet : ligne continue ; Shaw : pointillé ; Fiolhais et coll. : tirets. (b) Das et Joarder : tirets ; Hoshino et Young : ligne continue. La fonction diélectrique utilisée est celle d'OBVS.

### II.1.2 Facteur de structure

Les figures suivantes V.2a à V.2d montrent les facteurs de structure relatifs aux modèles précédents obtenus par ORPA, et le tableau V.1 fournit les valeurs de  $S(0)$ . Les mesures de  $S(q)$ , par diffusion de neutrons,  $S_N(q)$  (Olbrich et coll. 1983), ou par diffraction de rayons X,  $S_X(q)$  (Waseda 1980) conduisent à des valeurs  $S_X(q)$  de 10% inférieures à  $S_N(q)$  dans la région du premier pic, et au contraire  $S_X(q) > S_N(q)$  dans la région du premier minimum à droite de ce pic. Ces différences proviennent en partie de la valeur du facteur de forme utilisée pour normaliser les données brutes de diffraction X. Plutôt que de spéculer ici sur cette question (Gonzalez et coll. 1994), nous considérerons que la différence entre  $S_X(q)$  et  $S_N(q)$  donne une estimation de la marge d'erreur dans laquelle on peut tester la validité de la théorie.

Il est donc à noter que le modèle de Bachelet apparaît le moins apte à décrire le facteur de structure du liquide pur à faible  $q$  mais aussi au-delà. Les modèles spécifiques de HY et de DJ ainsi que les deux autres modèles conduisent à des valeurs acceptables de  $S(0)$ , cependant l'intensité du pic principal semble mieux prédite par les modèles spécifiques. Notons que Bretonnet et Jakse (1994) ont également considéré le modèle de DJ, mais avec des paramètres un peu différents des nôtres et une autre fonction diélectrique. L'influence de cette dernière sur les valeurs de  $S(0)$  et du pic principal n'est pas négligeable (Wax et Bretonnet 1999). Nous avons admis dans ce travail que la fonction diélectrique la mieux fondée et sans doute la plus précise à l'heure actuelle est celle que nous utilisons dans ce travail. Quoi qu'il en soit les résultats obtenus par Bretonnet et Jakse et nous mêmes ne sont pas excessivement différents.

A ce stade de l'étude, nous voyons donc que des potentiels interatomiques aussi différents que ceux issus du modèle de HY et des pseudopotentiels locaux considérés ici sont relativement à même de décrire le facteur de structure du lithium liquide aux petits angles.

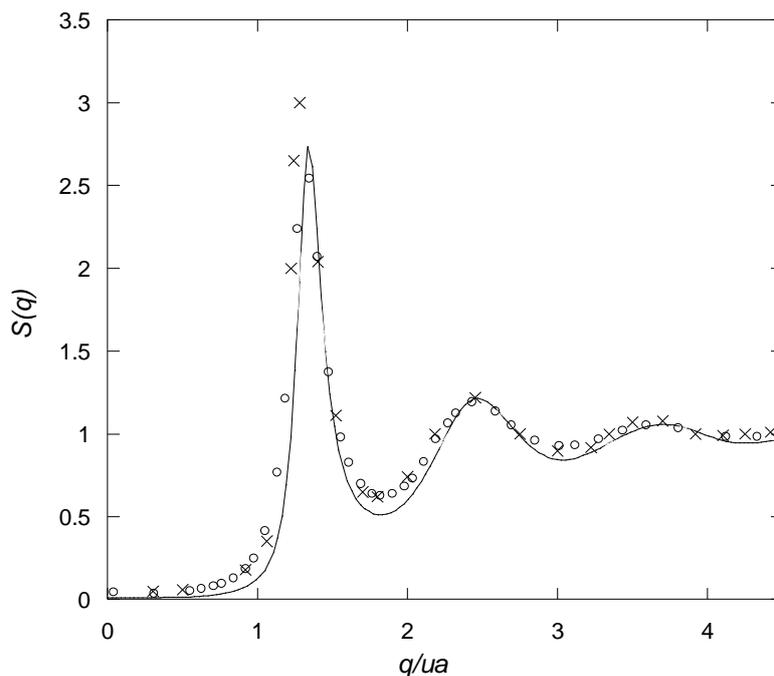


Figure V.2a : Facteur de structure ORPA du lithium liquide sous pression normale à 453K correspondant au pseudopotentiel de Fiolhais et coll.: ligne continue ; expérience (Olbrich et coll. 1983) : croix; expérience (Waseda 1980): disques

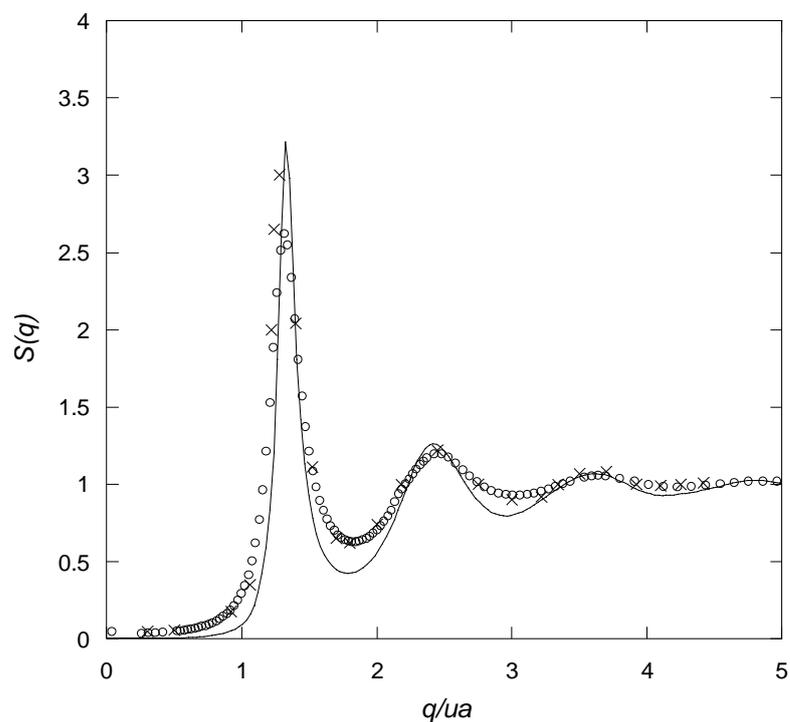


Figure V.2b : Facteur de structure ORPA du lithium liquide sous pression normale à 453 K correspondant au pseudopotentiel de Bachelet et coll. : ligne continue ; expérience (Olbrich et coll. 1983) : croix ; expérience (Waseda 1980) : disques

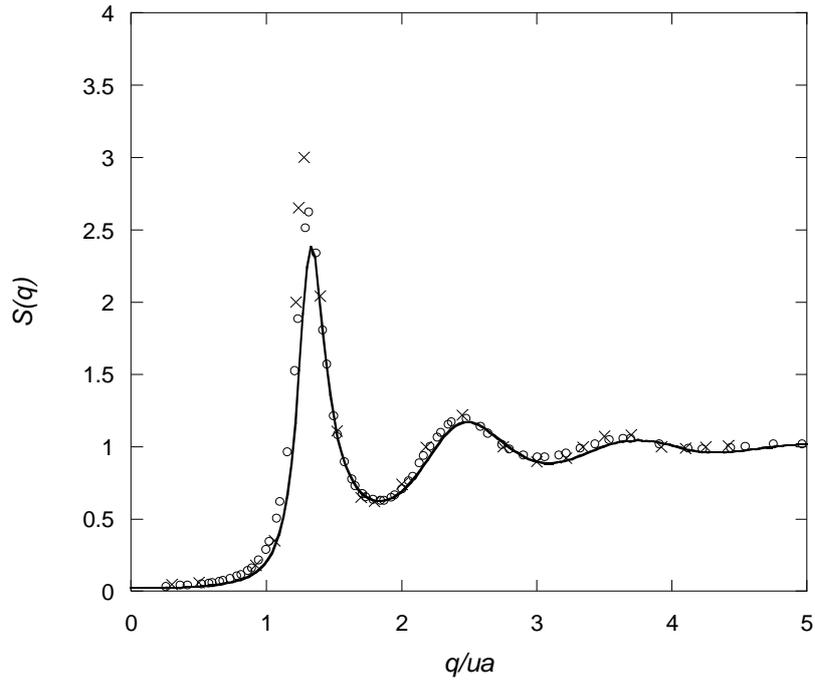


Figure V.2c : Facteur de structure ORPA du lithium liquide sous pression normale à 453 K correspondant au pseudopotentiel de Shaw local : ligne continue ; expérience (Olbrich et coll. 1983) : croix; expérience (Waseda 1980) : disques.

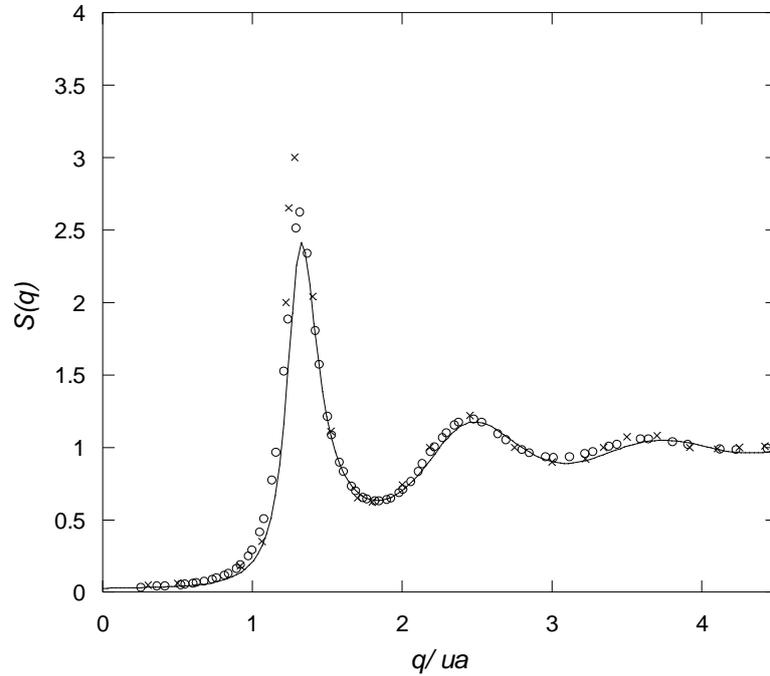


Figure V.2d : Facteur de structure ORPA du lithium liquide sous pression normale à 453 K correspondant au pseudopotentiel de Das et Joarder: ligne continue ; expérience (Olbrich et coll. 1983) : croix ; expérience (Waseda 1980) : disques

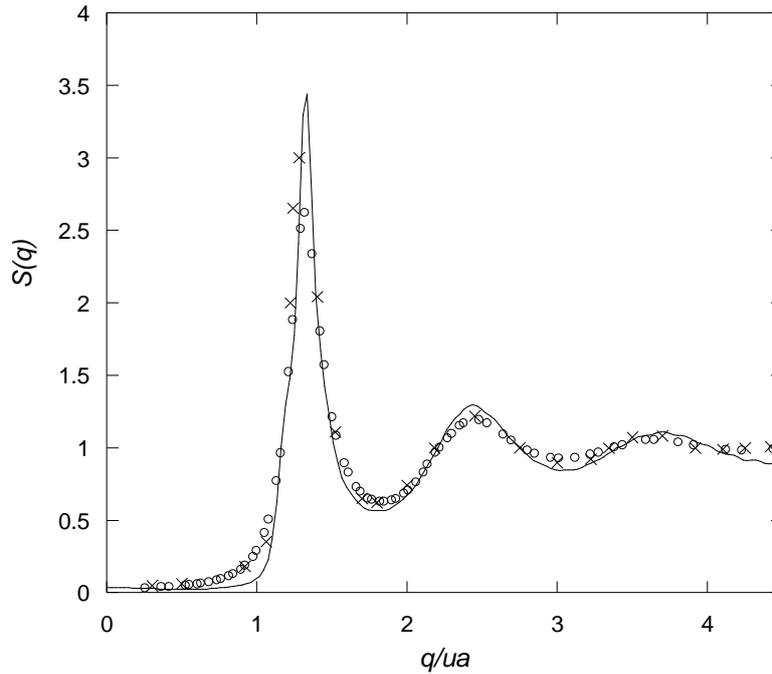


Figure V.2e : Facteur de structure ORPA du lithium liquide sous pression normale à  $453\text{ K}$  correspondants au pseudopotentiel de Hoshino et Young: ligne continue ; expérience (Olbrich et coll. 1983) : croix ; expérience (Waseda1980) : disques

$S(0)$	Lithium	Sodium
Shaw local	$0.026$	$0.025$
Fiolhais et coll.	$0.009^{ind}, 0.013^{univ}$	$0.013^{ind}, 0.017^{univ}$
Das-Joarder et coll., Aschroft	$0.028$	$0.029$
Hoshino-Young, Aschroft	$0.03$	$0.028$
Bachelet et coll.	$0.007$	$0.019$
Valeur expérimentale	$0.026^a, 0.031^b$	$0.024^c$

Tableau V.2 : Valeurs théoriques en  $q = 0$  des différents modèles du facteur de structure pour le lithium liquide à  $453\text{ K}$  et de sodium à  $378\text{ K}$  sous pression normale. Valeurs expérimentales de  $S(0)$  extraites (a) de Ruppertsberg et de Speicher (1976), (b) de Faber (1972) et (c) de Mac Alister et coll. (1974). Les indices *ind* et *univ* indiquent respectivement les choix de jeu de paramètres individuels et universels dans le modèle de Fiolhais et coll.

## II.2 Sodium

### II.2.1 Potentiels interionique effectifs

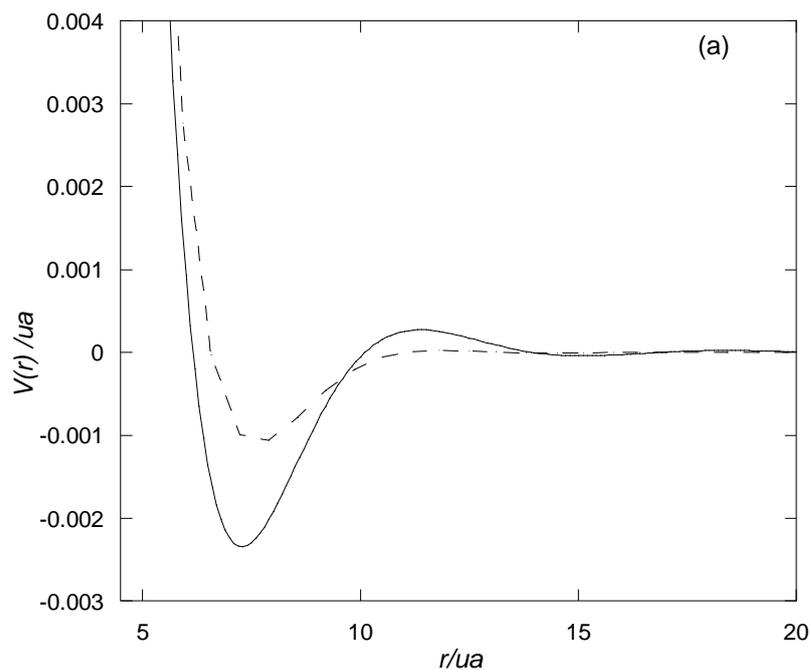
Les potentiels effectifs décrits ci-dessous sont ceux du sodium liquide sous pression normale à la température de  $378\text{ K}$ . Dans le tableau V.3, nous indiquons les valeurs des paramètres des trois pseudopotentiels locaux, Shaw local (1972), Fiolhais et coll. (1995), et Aschroft (1966). Le pseudopotentiel de Bachelet pour le sodium a été défini au chapitre 1. Le

paramètre  $R$  du modèle de Shaw local est ajusté de sorte que les facteurs de forme respectifs aient le même premier zéro.

Modèle	Paramètres	
Shaw local	$R (u.a.) = 2.177$	$B = -0.6$
Fiolhais et coll.	$\alpha_{ind} = 3.499$	$R_{ind} (u.a.) = 0.494$
Aschroft	$r_c (u.a.) = 1.69$	

Tableau V.3 : Paramètres des pseudopotentiels locaux représentatifs du sodium

Nous comparons sur la figure V.3a les potentiels effectifs de paire issus des modèles de Bachelet, et Fiolhais et coll. et sur la figure V.3b, ceux issus des modèles de Shaw local et Aschroft. Il est à remarquer que ces potentiels effectifs sont très semblables, à l'exception du modèle de Bachelet dont les oscillations sont plus marquées. L'énergie cinétique à  $378 K$  est de l'ordre de  $k_B T = 0.0012 u.a.$



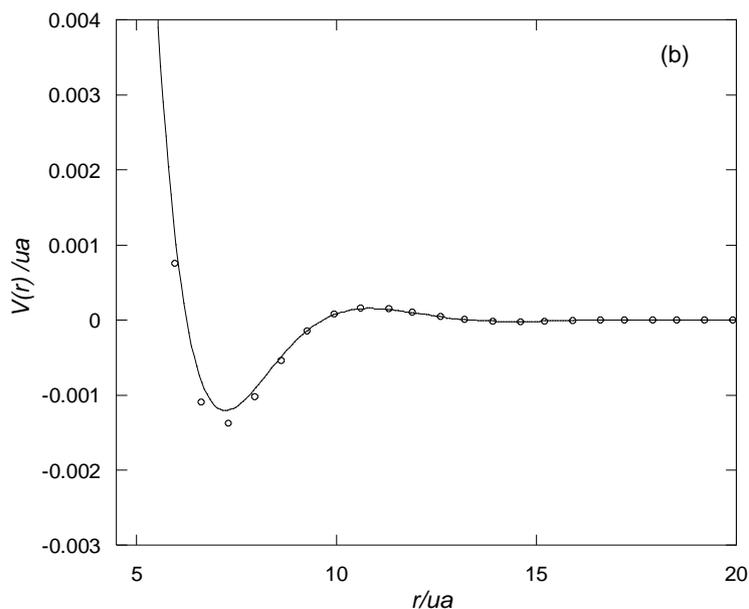


Figure V.3 : Potentiels effectifs de Na liquide à 378 K selon différents modèles : (a) Bachelet : ligne continue ; Fiolhais et coll. : tirets ; (b) Shaw local : ligne continue ; Ashcroft : disques

### II.2.2 Facteur de structure

Les figures V.4a à V.4d montrent que tous les facteurs de structure (ORPA) correspondants aux différents modèles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, et que la dispersion de valeurs théoriques de  $S(0)$  selon le tableau V.2 reste acceptable pour tous ces modèles.

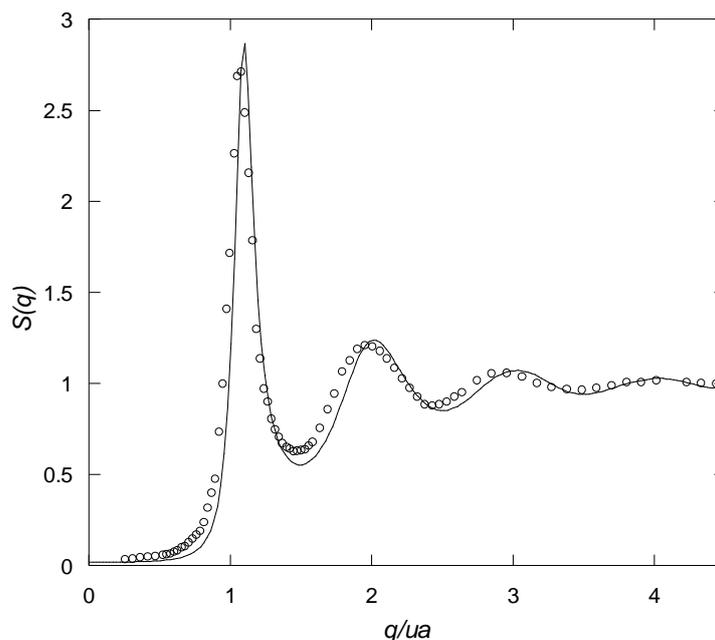


Figure V.4a : Facteur de structure du sodium liquide sous pression normale à 378 K. Résultats ORPA à partir du modèle de Bachelet et coll. : ligne continue ; expérience (Waseda, 1980) : disques.

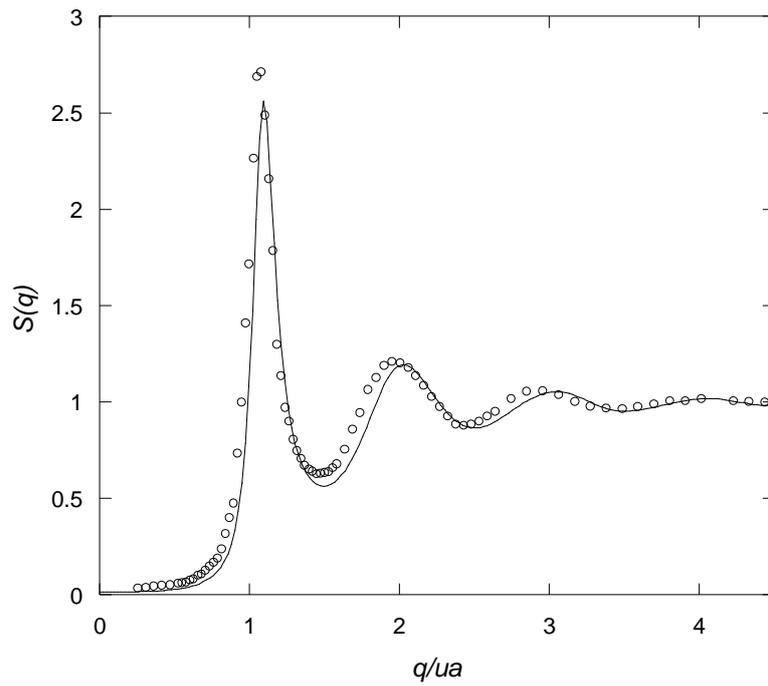


Figure.V.4b : Facteur de structure du sodium liquide sous pression normale à 378 K. Résultats ORPA à partir du modèle de Fiolhais et coll. : ligne continue ; expérience (Waseda 1980) : disques.

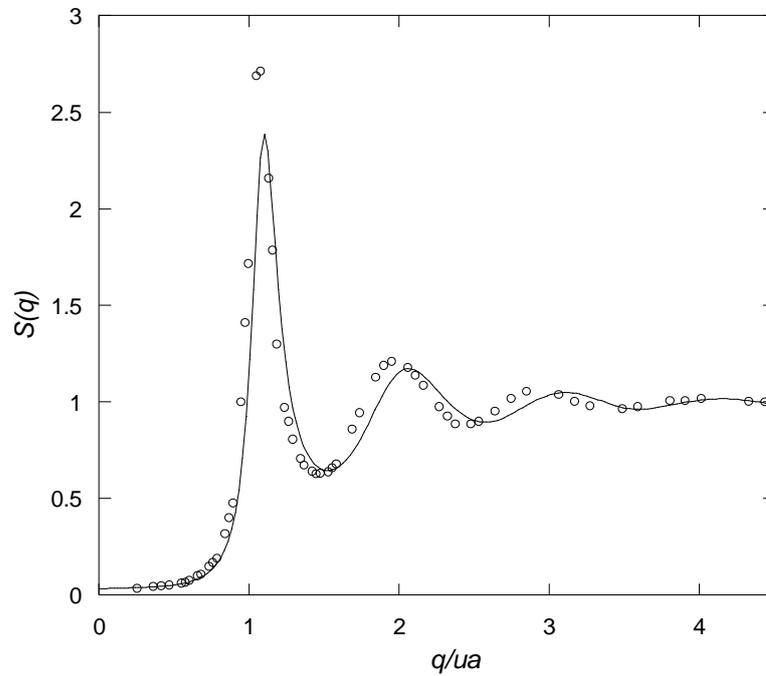


Figure.V.4c : Facteur de structure du sodium liquide sous pression normale à 378 K. continue : Résultats ORPA à partir du modèle d'Aschroft ( $r_c = 1.69 u.a$ ) : ligne continue ; expérience de Waseda (1980) : disques.

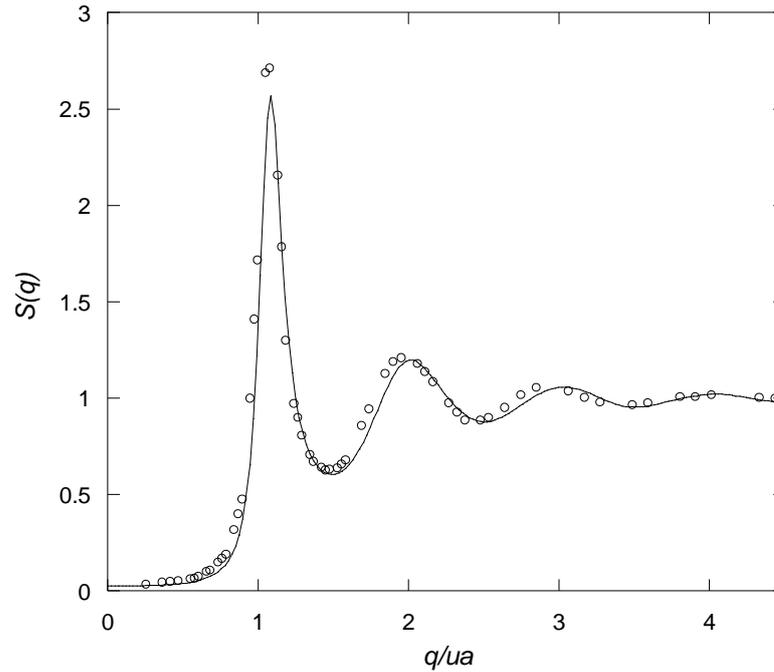


Figure V.4d : Facteur de structure du sodium liquide sous pression normale à 378 K. Résultats ORPA à partir du modèle de Shaw local : ligne continue ; expérience (Waseda, 1980) : disques.

## II.3 Aluminium

### II.3.1 Potentiels interioniques effectifs

Les potentiels effectifs sont ceux de l'aluminium liquide sous pression normale à la température de 943 K. Dans le tableau V.4, nous indiquons les valeurs des paramètres des deux pseudopotentiels locaux. Shaw local et Fiolhais et coll. Les potentiels effectifs de paire issus des deux modèles locaux et de celui de Bachelet et coll. sont comparés sur la figure V.5

Modèle	Paramètres	
Shaw local	$R (u.a.) = 1.13$	$B = -0.05$
Fiolhais et coll. .	$\alpha_{ind} = 3.572$	$R_{ind} (u.a.) = 0.317$

Tableau V.4 : Paramètres des pseudopotentiels locaux représentatifs de l'aluminium.

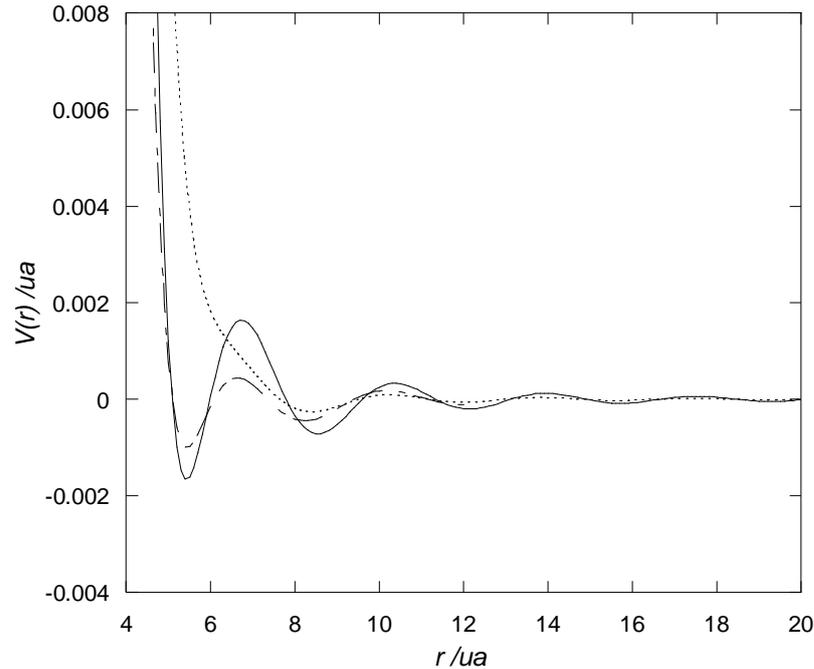


Figure V.5 : Potentiels effectifs de l'aluminium liquide à 943 K selon les différents modèles : Bachelet et coll. : ligne continue ; Shaw local : tirets ; Fiolhais et coll. : pointillé. L'énergie cinétique à 943 K vaut  $k_B T = 0.0030 u. a.$

On remarque ici que les modèles de Bachelet et Shaw local produisent des interactions assez semblables, les oscillations du modèles de Bachelet sont cependant nettement plus marquées. Le modèle de Fiolhais produit, par contre, un potentiel répulsif dans la zone où se situent les atomes premiers voisins, et le cœur répulsif est particulièrement mou. Le facteur de structure calculé par ORPA à partir du système de sphères dures ne peut donc qu'être approximatif pour ce type de potentiel.

### II. 3.2 Facteur de structure

L'examen des facteurs de structure théoriques ORPA figure V.6a à V.6c montre à quel point ces derniers sont sensibles aux pseudopotentiels considérés. Le modèle de Bachelet produit un facteur de structure aux oscillations trop intenses par rapport à la réalité expérimentale. Les calculs de dynamique moléculaire (Hellal 2005), que nous avons aussi refaits sont tout à fait semblables aux résultats obtenus à partir de l'ORPA (Hellal et coll. 2007), ce qui lève l'interrogation sur une possible imprécision de la méthode perturbative ORPA dans ce cas. Il en résulte que ce pseudopotentiel qui conserve la norme est décevant puisqu'il ne prédit pas bien le facteur de structure d'un métal liquide trivalent aussi standard que l'aluminium. Au contraire, le modèle de Shaw local dont les paramètres sont ajustables le reproduit de façon satisfaisante si les paramètres libres sont convenablement ajustés (Hellal et coll. 2007), ce que montre la figure V.6b. En ce qui concerne le pseudopotentiel de Fiolhais et coll., la figure V.6c montre que le facteur de structure est très fortement atténué par rapport à

l'expérience et que le déphasage des oscillations s'accroît avec  $q$ . Cependant, cette conclusion est ici à prendre avec précaution car l'ORPA n'est pas performante quantitativement lorsque la mollesse du potentiel effectif est aussi forte. Avec cette réserve qui ne vaut pas pour les autres potentiels, le modèle de Shaw local à paramètre ajustable apparaît donc comme le plus performant pour décrire la structure de l'aluminium liquide, y compris aux petites valeurs de  $q$  (tableau V.5 et figure.V.6b).

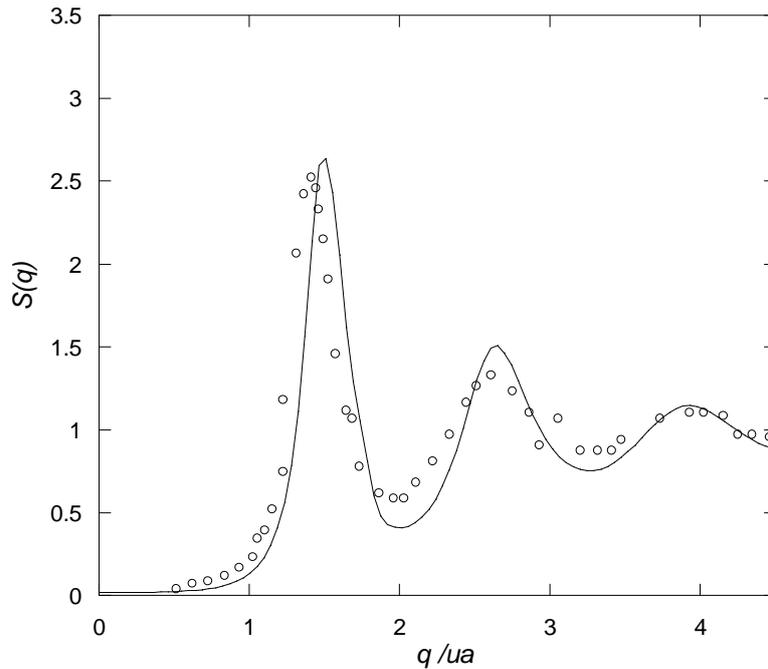


Figure V.6a : Facteur de structure de l'aluminium liquide sous pression normale à 943 K. Résultats ORPA à partir du modèle de Bachelet et coll. : ligne continue (Hellal et coll. 2007); expérience (Waseda 1980) : disques.

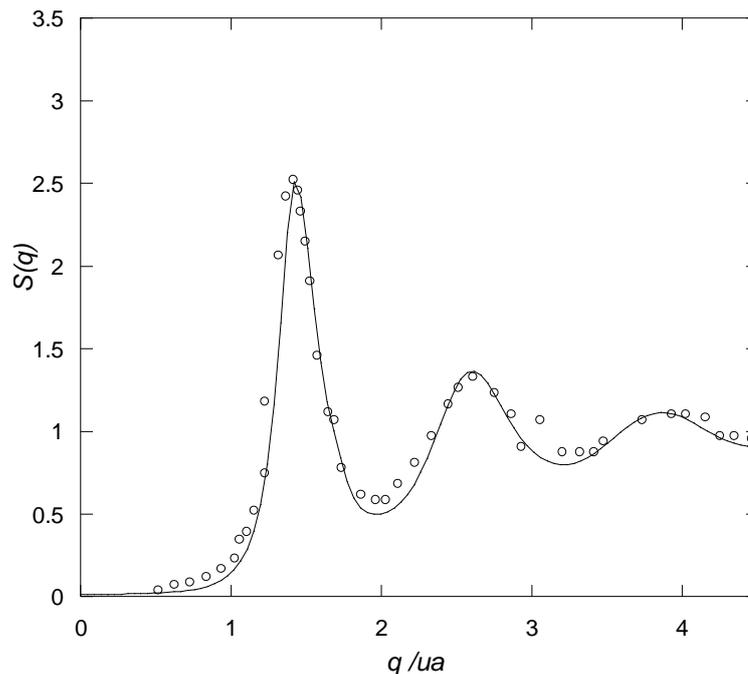


Figure V.6b : Facteur de structure de l'aluminium liquide sous pression normale à 943 K. Résultats ORPA à partir du modèle de Shaw local : ligne continue (Hellal et coll. 2007) ; expérience (Waseda 1980) : disques.

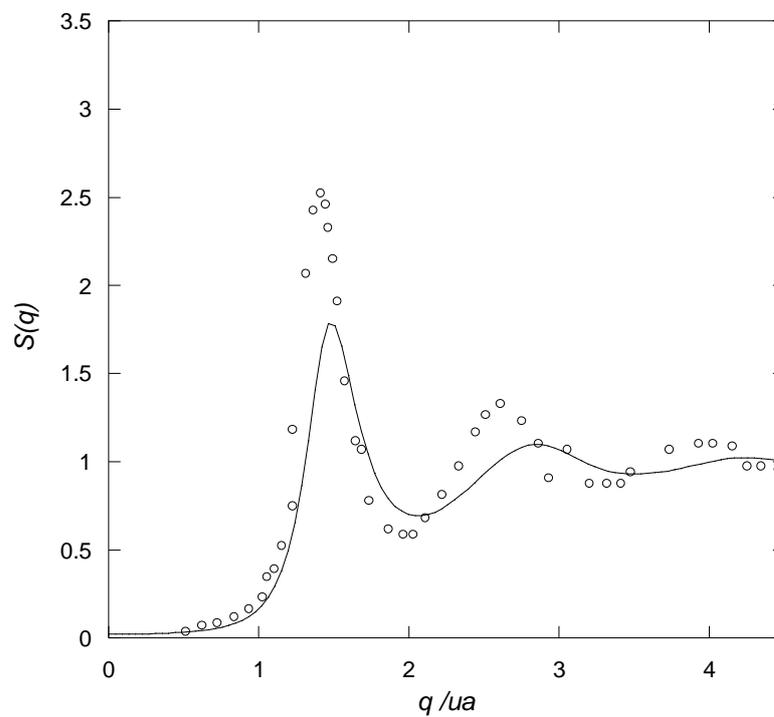


Figure.V.6c : Facteur de structure de l'aluminium liquide sous pression normale à 943 K. Résultats ORPA à partir du modèle de Fiolhais et coll. : ligne continue ; expérience (Waseda 1980) : disques.

$S(0)$	Aluminium	Indium
Shaw local	0.014	0.017
Fiolhais et coll.	0.032	0.012
Bachelet et coll.	0.006	
Valeur expérimentale	0.017 <sup>a</sup> , 0.018 <sup>b</sup>	0.007 <sup>b</sup>

Tableau V.5 : Valeurs théoriques en  $q = 0$  des différents modèles du facteur de structure pour l'aluminium liquide à 943 K et l'indium à 438 K, sous pression normale. Valeurs expérimentales de  $S(0)$  extraites (a) de Weber et Stephens (1968) et (b) de Faber (1972).

## II.4 Indium

### II. 4.1 Potentiels interioniques effectifs

Les potentiels effectifs sont ceux correspondants à l'indium liquide sous pression normale à la température de 438 K (Waseda 1980). Dans le tableau V.6 nous indiquons les valeurs des paramètres des deux pseudopotentiels locaux, Shaw local et Fiolhais et coll.

Modèle	Paramètres	
Shaw local	$R(u.a.) = 1.52$	$B = -0.58$
Fiolhais et coll.	$\alpha_{ind} = 3.150$	$R_{ind}(u.a.) = 0.387$

Tableau V.6 : Paramètres des pseudopotentiels locaux représentatifs de l'indium

Nous comparons sur la figure V.7 les potentiels effectifs de paire issus des modèles de Fiolhais et coll. et de Shaw local. Là encore les potentiels effectifs sont relativement différents puisque ce modèle conduit à un potentiel répulsif à courte distance très mou, alors que celui de Shaw local présente un premier minimum dans la région des premiers voisins.

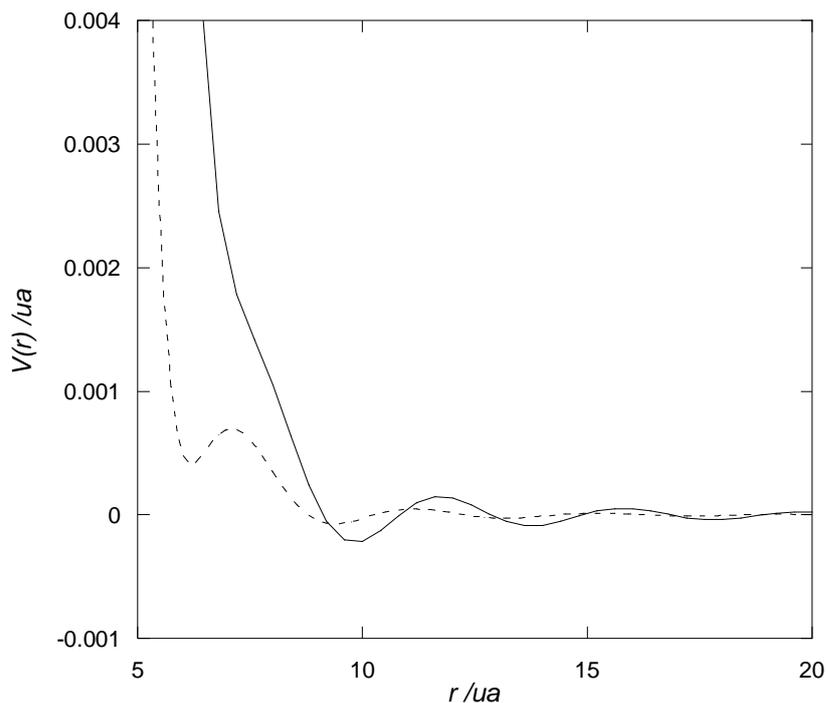


Figure V.7 : Potentiels effectifs de l'indium liquide à 438 K selon les différents modèles. Shaw local : tirets, Fiolhais et coll. : ligne continue. L'énergie cinétique à 438 K vaut  $k_b T = 0.0014 u a$ .

#### II.4.2 Facteur de structure

Les facteurs de structure théoriques ORPA des figures V.8a à V.8b montrent également une sensibilité aux pseudopotentiels de l'indium, mais moindre que dans le cas de l'aluminium. Le modèle de Shaw local reproduit mieux le facteur de structure que celui de Fiolhais (avec cependant la même réserve concernant la mollesse du potentiel qui limite la précision quantitative de l'ORPA). Le tableau V.5 montre que les valeurs de  $S(0)$  théoriques sont plus élevées que la valeur expérimentale déduite de la compressibilité isotherme du liquide.

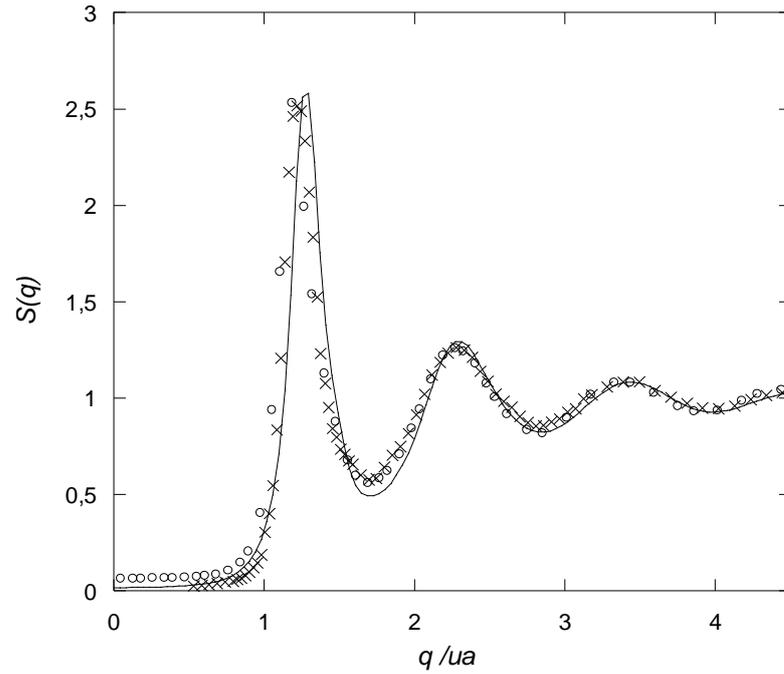


Figure.V.8a : Facteur de structure de l'indium liquide sous pression normale à 438K. Résultats ORPA à partir du modèle de Shaw : ligne continue ; expérience (Halm 2004) : disques, expérience (Waseda 1980) : croix.

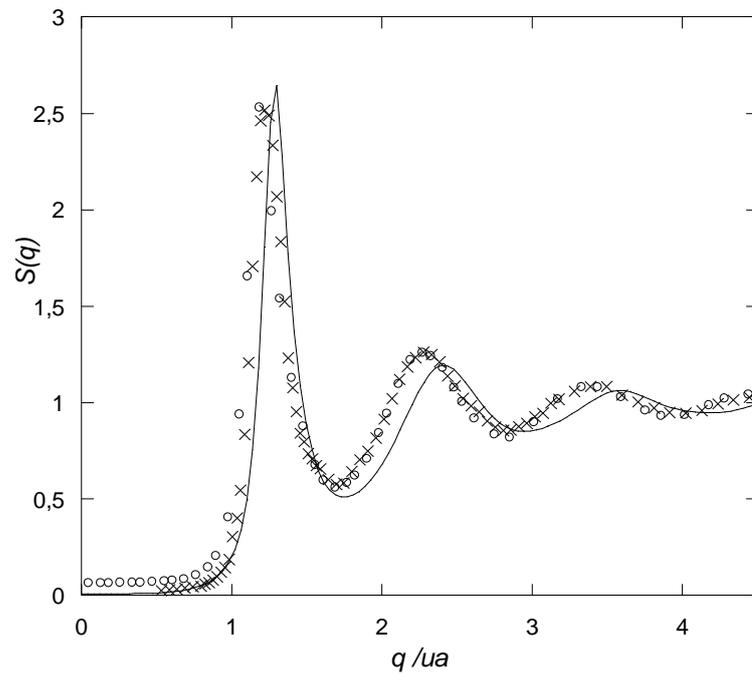


Figure V. 8b : Facteur de structure de l'indium liquide sous pression normale à 438K. Résultats ORPA à partir du modèle de Fiolhais et coll. : ligne continue ; expérience (Halm 2004) : disques, expérience (Waseda 1980) : croix.

### III. Alliages

Comme nous l'avons indiqué précédemment seuls sont étudiés les alliages du lithium avec le sodium et de l'aluminium avec l'indium. L'étude est menée pour chaque alliage de la façon suivante. Nous présentons d'abord les potentiels effectifs associés aux différents modèles au voisinage de la concentration critique correspondant au seuil de démixtion (bien entendu on pourrait présenter ces potentiels sur toute la gamme de concentration). Puis nous calculons les facteurs de structure théoriques issus de la RPA, afin de détecter une signature de la séparation de phase à partir du facteur de structure des corrélations de concentration  $S_{CC}(0)$ . Dans un troisième temps, on construit le diagramme  $S_{CC}^{RPA}(0)$  en fonction de la concentration. Pour terminer les résultats qui, apparaissant comme pertinents, relativement à la démixtion sont comparés à ceux de la dynamique moléculaire.

#### III.1 Potentiels interioniques effectifs

##### III.1.1 Li-Na

Nous présentons dans ce qui suit les potentiels interioniques effectifs ainsi que le potentiel d'ordre de l'alliage lithium-sodium à la température de  $590 K$  et à la composition critique de  $61\%$  en lithium, puisque l'on possède des données expérimentales dans ces conditions (Ruppersberg et Knoll 1977). Nous ne considérons pas ici les potentiels effectifs issus du modèle d'Ashcroft puisque les études antérieures de Young et coll. (Young 1992) ont montré que ce modèle ne permettait pas de rendre compte d'une démixtion de l'alliage Li-Na. Les potentiels effectifs correspondant au modèle de pseudopotentiel de Hoshino et Young, construit spécifiquement pour décrire le lithium et ses alliages, sont rapportés dans leur article (1990). Les figures V.9a à V.9d illustrent successivement les potentiels d'alliage correspondants au modèle de Das et Joarder, Fiolhais et coll., Shaw local (en conservant les paramètres choisis pour chaque métal pur) et de Bachelet et coll.

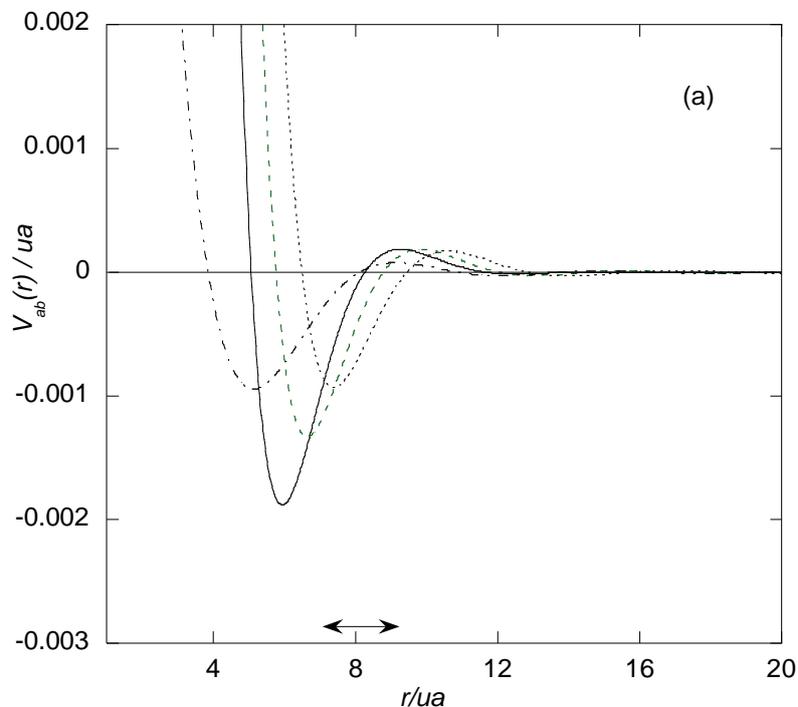
Ces différents modèles montrent des différences qualitatives et quantitatives notables. Ainsi, d'après les modèles de Das et Joarder, de Shaw local et de Bachelet, les potentiels effectifs partiels Li-Li sont d'intensité comparable, mais, les potentiels partiels Li-Na et Na-Na, correspondants aux deux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

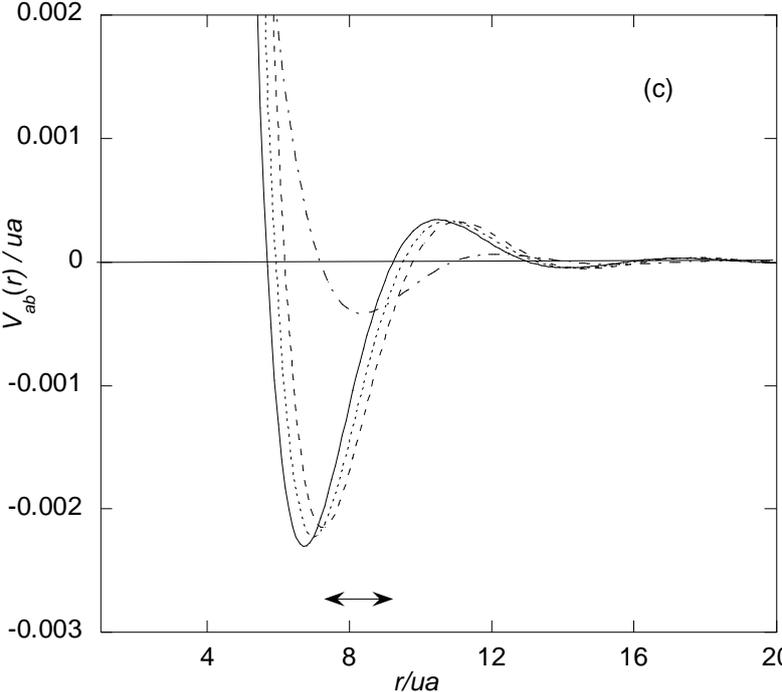
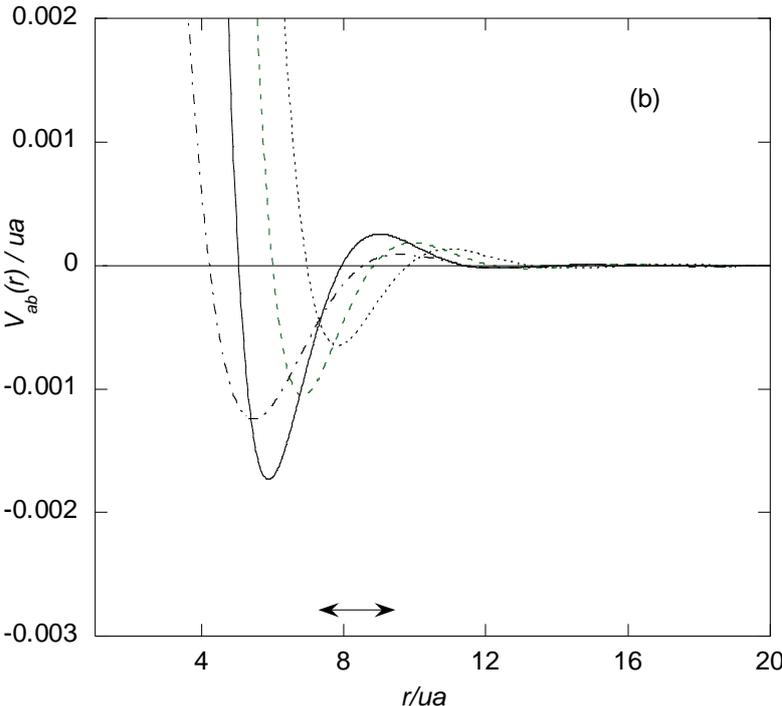
potentiel. Il faut par ailleurs relativiser l'importance des différences d'intensité des oscillations au-delà du premier minimum, car celles-ci sont d'amplitude nettement plus faible que l'énergie cinétique  $k_B T \sim 0.0019 \text{ u.a.}$ , et n'influenceront donc pas drastiquement l'ordre local à courte distance dans le liquide, sauf peut être au voisinage des conditions critiques lorsque les fluctuations de densité à longue distance entrent en jeu.

Il est à noter que l'additivité des diamètres de collision correspondant à l'énergie  $k_B T$  est satisfaite à mieux de 1.5% pour tous ces modèles (tableau V.7). La vérification préalable de ce critère est importante pour justifier l'emploi de la méthode de perturbation RPA, bien commode, mais aussi rudimentaire pour calculer les facteurs de structure. Dans ce cadre, le modèle de Bachelet suggère une faible tendance à l'hétérocoordination.

Modèle	$d_{LiLi} \text{ (ua)}$	$d_{LiNa}$	$d_{NaNa}$	$(d_{LiLi} + d_{NaNa})/2$
Das Joarder	5.06	5.64	6.22	5.64
Shaw local	4.96	5.70	6.49	5.72
Bachelet et coll.	5.75	5.99	6.22	5.90
Fiolhais et coll.	5.17	5.70	6.28	5.72

Tableau V.7 : Diamètres de collision à 590 K (correspondant à l'énergie  $k_B T = 0.0019 \text{ u.a.}$ ), et vérification de l'additivité des diamètres de l'alliage  $\text{Li}_{.61}\text{Na}_{.39}$  à la concentration critique.





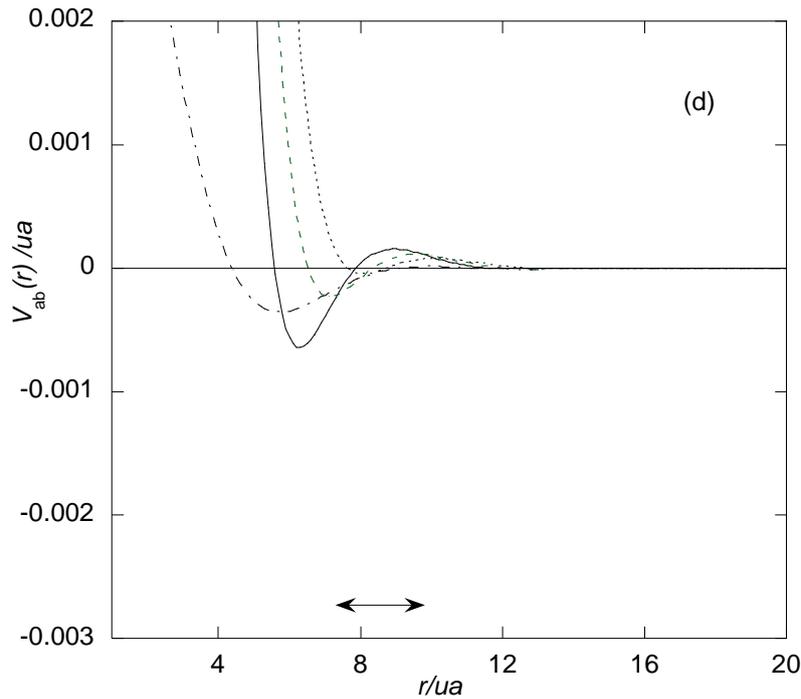


Figure V.9 Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage Li-Na à la composition critique. (a) : Das et Joarder ; (b) Shaw local. ; (c) : Bachelet et coll ; (d) : Fiolhais et coll.  $V_{LiLi}$  : ligne continue,  $V_{LiNa}$  : tirets,  $V_{NaNa}$  : pointillés,  $V_{ordre}$  : point tirets. La double flèche délimite la région où le potentiel d'ordre est trouvé positif d'après le modèle de Hoshino et Young (1988).

On peut également remarquer qu'à l'exception de celui de Bachelet, le potentiel d'ordre (cf. chapitre III) est faiblement positif dans la région des premiers voisins (cf. figures V.9a à V.9d), ce qui est favorable à une homocoordination d'après le critère de Hoshino et Young (1988), qui est par ailleurs vérifié par leur modèle spécifique du lithium dans l'alliage Li-Na.

### III.2. Al-In

Nous présentons ci-dessous les potentiels interioniques effectifs ainsi que le potentiel d'ordre de l'alliage critique  $Al_{60}In_{40}$  à la température de  $1150 K$  (figures a et b). Les potentiels effectifs considérés correspondent aux modèles de pseudopotentiel de Shaw local et Fiolhais. L'additivité des diamètres de collision à l'énergie  $k_B T$  est ici satisfaite à mieux de 0.8% pour les deux modèles. Celle-ci n'apparaît donc pas très dépendante du profil des potentiels puisque ces derniers sont très différents (tableau V. 8 et figures V.10a et V.10b).

Modèle	$d_{AlAl}$ (u. a.)	$d_{AlIn}$	$d_{InIn}$	$(d_{AlAl} + d_{InIn})/2$
Shaw local	5.14	5.087	5.05	5.10
Fiolhais et coll.	5.83	6.22	6.72	6.27

Tableau V.8 : Diamètres de collision à  $1150 K$  correspondant à l'énergie  $k_B T = 0.00363 u.a.$  et vérification de l'additivité des diamètres de l'alliage AlIn à la concentration critique.

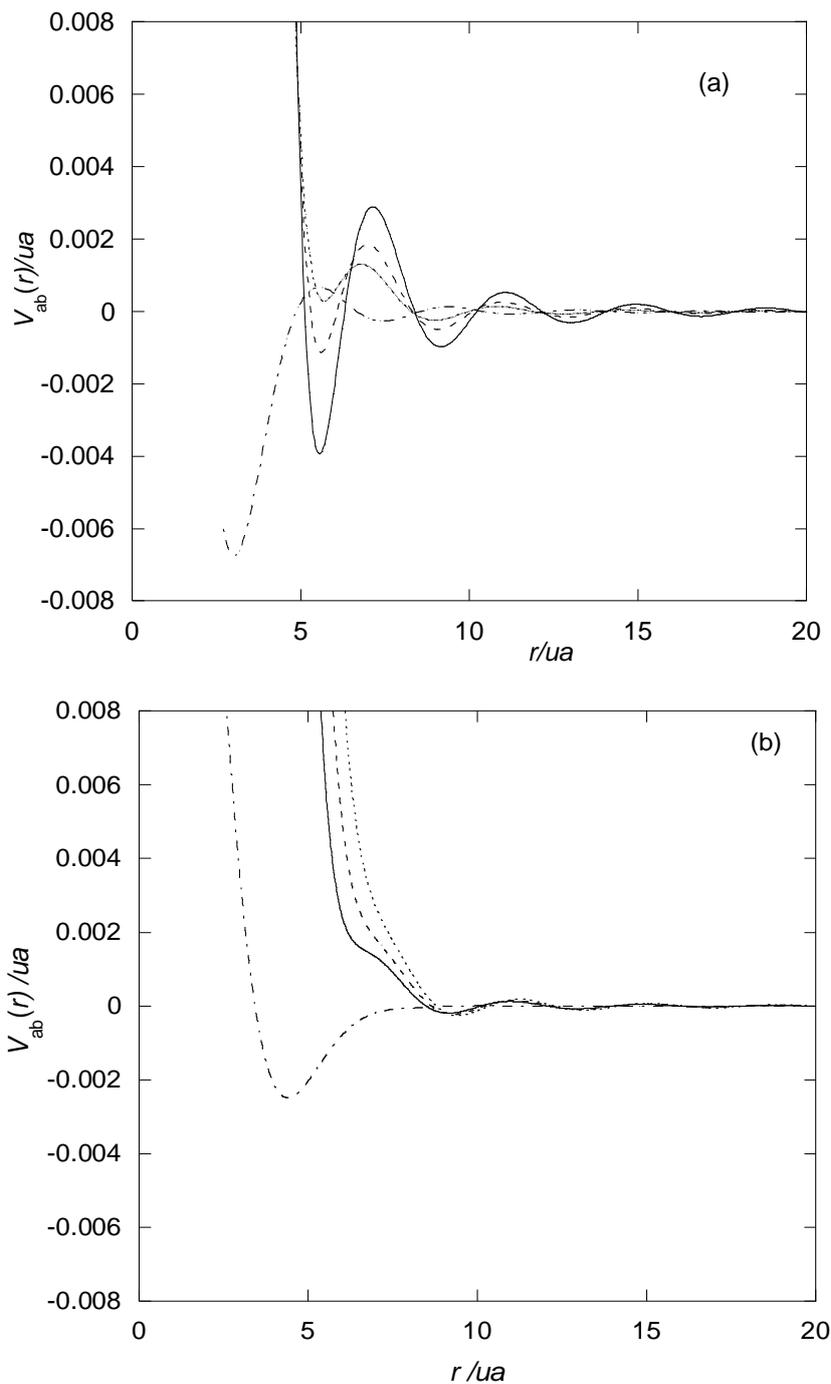


Figure V.10 : Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage  $Al_{60}In_{40}$  à la température de  $1150 K$  (a) Shaw local. ; (b) : Fiolhais et coll.  $V_{AlAl}$  : ligne continue,  $V_{AlIn}$  : tirets,  $V_{InIn}$  : pointillé,  $V_{ordre}$  : points tirets

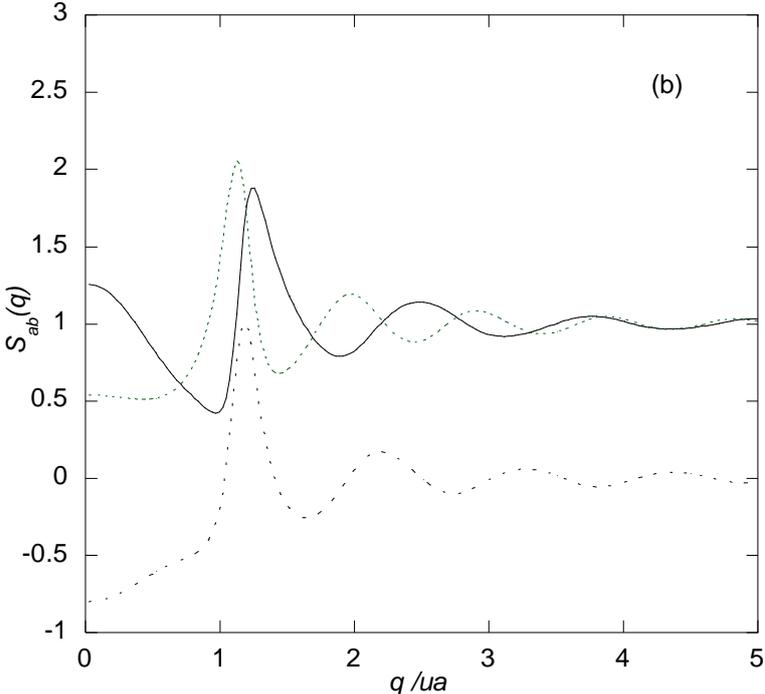
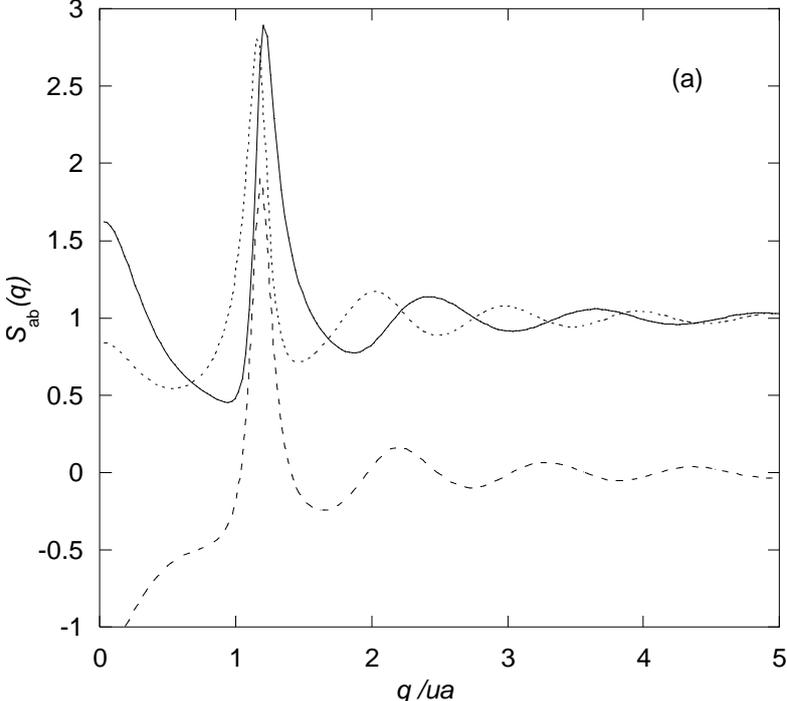
## III.2 Facteurs de structure

### III.2.1 Facteurs de structure partiels AL calculés par la méthode RPA.

Cette méthode peut être considérée en première approche car l'additivité des diamètres est effectivement vérifiée pour les potentiels considérés dans cette étude (tableaux V.7 et V.8), de sorte que l'on peut utiliser le modèle de référence de sphères dures et la solution analytique de l'approximation de Percus-Yevick (Ashcroft et Langreth 1967). Comme il est connu que les mélanges de sphères dures ne démixtent pas lorsque les rapports de taille sont voisins (chapitre IV), toute tendance à la démixtion sera, dans le cadre de ce modèle RPA, attribuable à une combinaison des perturbations de potentiel au delà des cœurs durs (chapitre III, §II.2). Par ailleurs, rappelons que les méthodes de perturbation sont qualitativement fiables si les écarts par rapport aux sphères dures sont raisonnables (potentiels pas trop mous et oscillations modérées devant l'énergie cinétique  $k_B T$ ). La RPA, dans ces conditions, permet une estimation du comportement des facteurs de structure aux petits angles plus crédible que celle des méthodes de simulation aux petits angles.

#### III.2.1.1 Li Na

Les facteurs de structure partiels RPA selon les définitions d'Aschroft-Langreth (Chap. II) :  $S_{LiLi}(q)$ ,  $S_{NaNa}(q)$  et  $S_{LiNa}(q)$  issus des modèles précédents (Das et Joader, Shaw local Fiolhais et coll. et Bachelet et coll.) sont représentés pour l'alliage  $Li_{61}Na_{39}$  sur les (figures V.11a à V.11d). Ces figures montrent que, du point de vue qualitatif, les facteurs de structure partiels correspondants aux différents modèles ont pour caractéristique aux petites valeurs de  $q$  l'augmentation des facteurs de structure partiels  $S_{LiLi}$  et une diminution marquée des facteurs de structure partiels  $S_{LiNa}$ . Cette tendance est cependant moins marquée dans le cas du modèle de Fiolhais et coll. et s'inverse dans celui de Bachelet et coll. On ne peut cependant pas conclure sur ces seules observations que ces tendances traduisent à elles seules l'amorce d'une démixtion. L'analyse des facteurs de structure partiel concentration-concentration permettra de confirmer ou d'infirmer cette tendance. Il est à souligner encore une fois que, compte tenu de l'additivité des diamètres, ces tendances sont alors totalement attribuables à la perturbation du potentiel au delà des cœurs durs, comme le montre les comparaisons faites sur les figures V.12 (a et a', b et b', c et c')



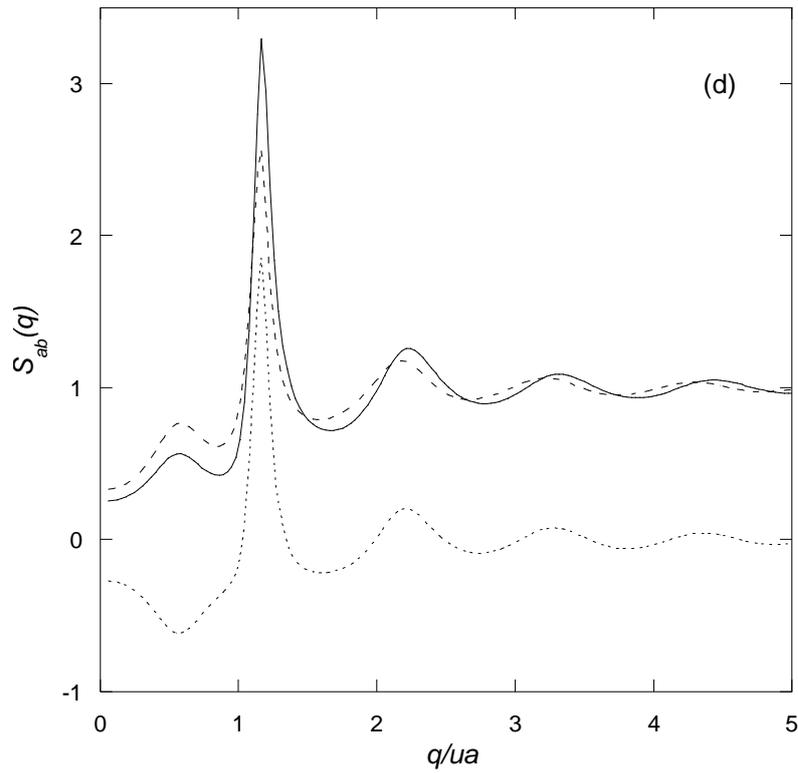
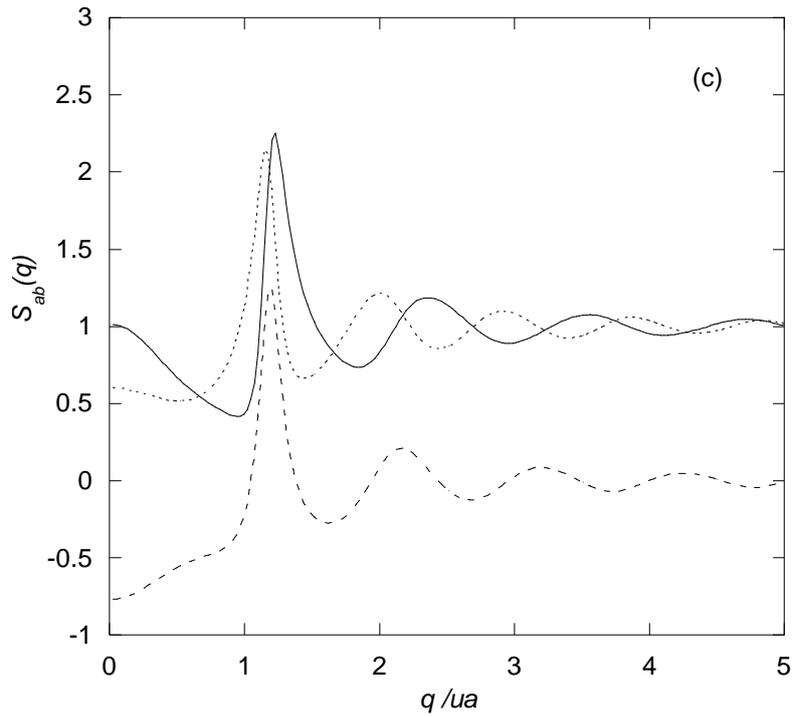


Figure V.11 a-d : Facteurs de structure partiels Ascroft-Langreth  $S_{ab}(q)$  de l'alliage  $\text{Li}_{.61}\text{Na}_{.39}$  près du point critique selon la RPA et pour les différents potentiels. (a) : Das- Joarder ; (b) Shaw local ; (c) Fiolhais et coll. (d) Bachelet et coll.  $S_{\text{LiLi}}$  : ligne continue ;  $S_{\text{LiNa}}$  : tirets ;  $S_{\text{NaNa}}$  : pointillés.

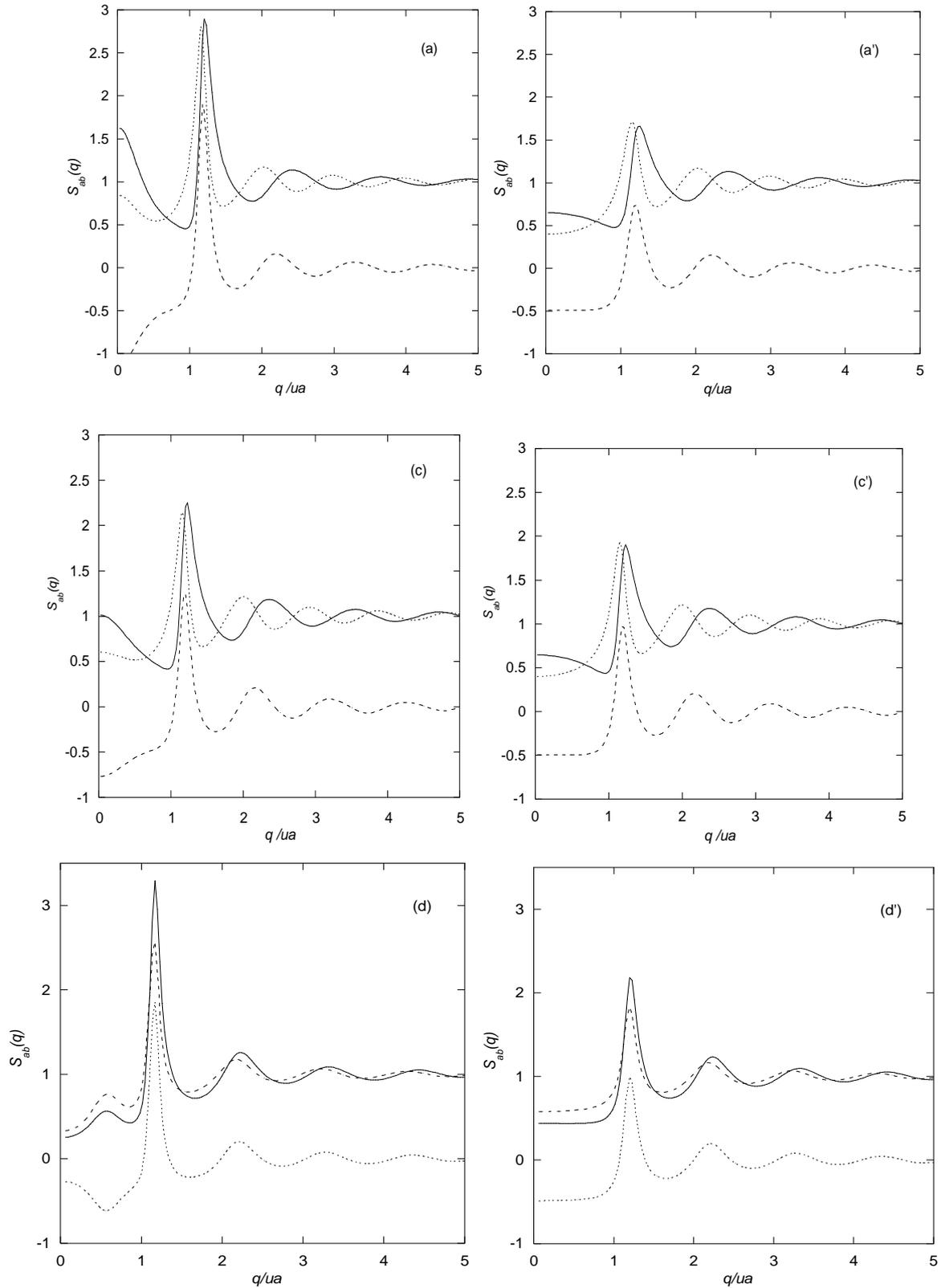


Figure V.12a-c Facteurs de structure partiels Ascroft-Langreth  $S_{ab}(q)$  de l'alliage  $Li_{.61}Na_{.39}$  près du point critique. Comparaison RPA et sphères dures pour différents modèles : Das et Joarder : (a et a') ; Fiolhais et coll. (c et c') ; Bachelet et coll. (d et d')

### III.2.1.2 Al-In

Dans le cas de l'alliage  $\text{Al}_{.60}\text{In}_{.40}$ , les facteurs de structure partiels  $S_{\text{AlAl}}$ ,  $S_{\text{InIn}}$  et  $S_{\text{AlIn}}$  correspondant aux modèles de Shaw local sont représentés sur la figure V.13. Le modèle de Bachelet et coll. n'est finalement pas considéré ici car il donne des résultats déjà peu satisfaisants pour l'aluminium pur (tableau V et figure V.6.a). Les facteurs de structure partiels RPA (figure V.13) montrent, du point de vue qualitatif, des tendances analogues à celles des facteurs de structure partiels de l'alliage critique  $\text{Li}_{.61}\text{Na}_{.39}$ , qu'il sera nécessaire d'analyser à partir des facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton. Nous ne présentons pas pour l'instant le cas du modèle de Fiolhais puisque la RPA est défailante pour les potentiels très mous. Ce point sera réexaminé à partir de la dynamique moléculaire dans la suite de ce travail.

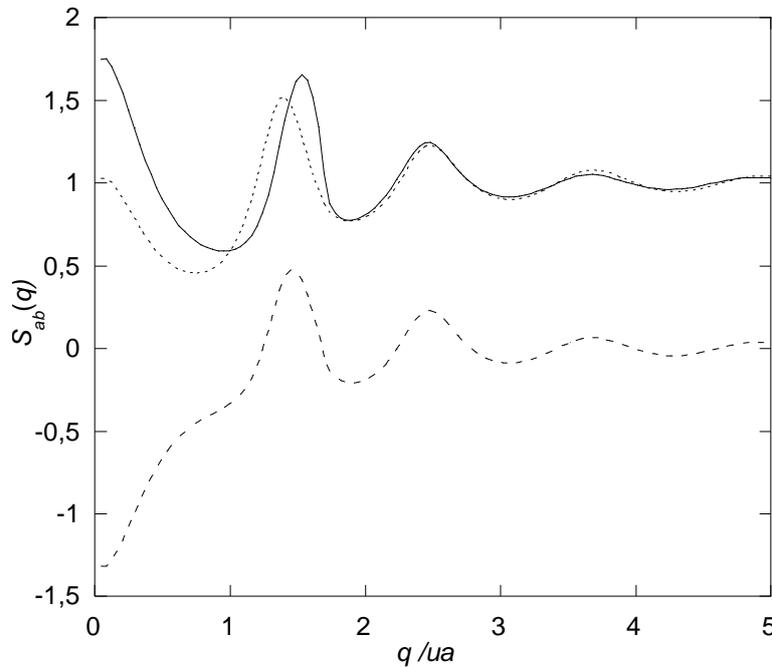


Figure V.13 : Facteurs de structure partiels Ascroft-Langreth  $S_{ab}(q)$  de l'alliage  $\text{Al}_{.60}\text{In}_{.40}$  calculés par RPA près du point critique et selon le modèle de Shaw local.  $S_{\text{Al-AI}}$ : ligne continue;  $S_{\text{Al-In}}$ : tirets;  $S_{\text{In-In}}$ : pointillés

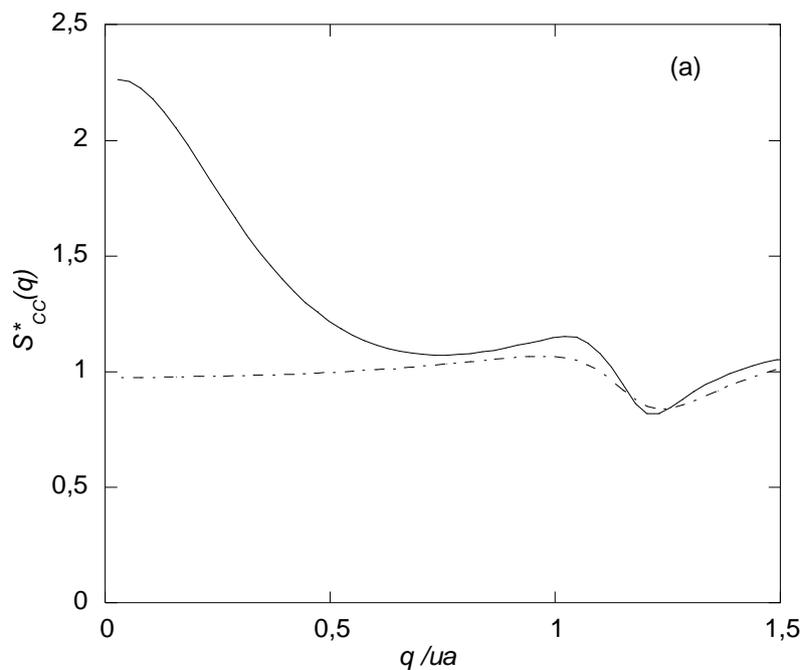
### III.2.2 Facteurs de structure partiels concentration-concentration RPA

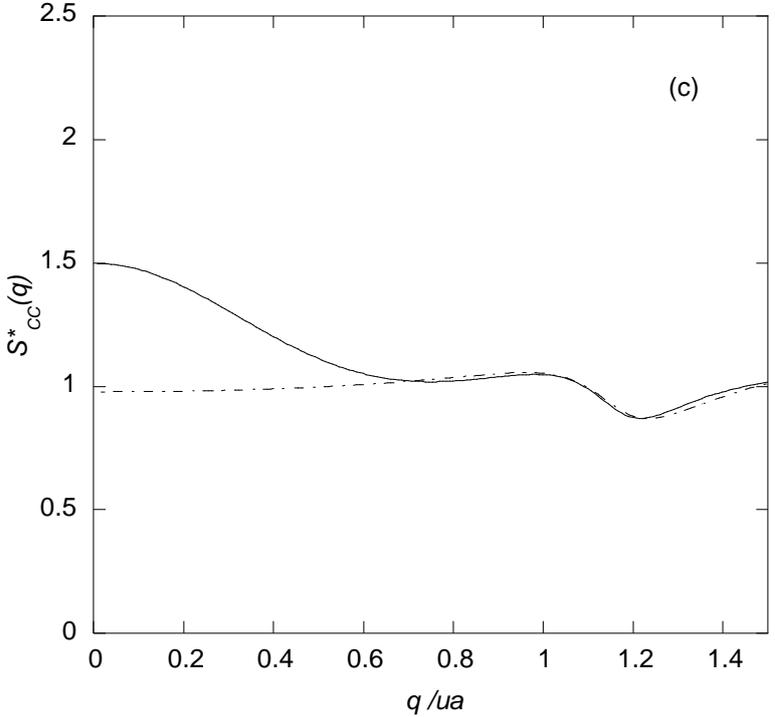
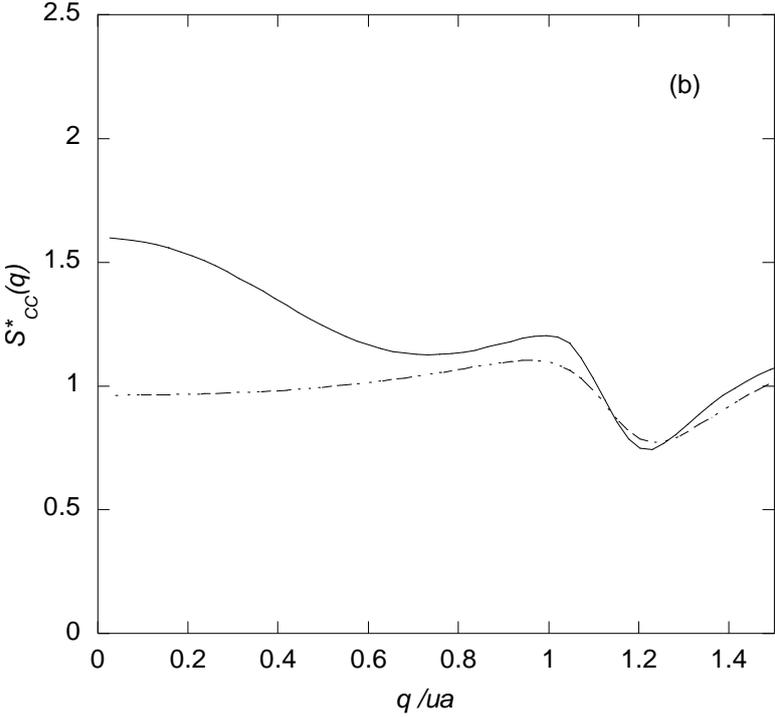
Dans ce paragraphe nous présentons d'abord les résultats analytiques RPA car, bien que cette méthode soit approchée, le comportement aux petits angles (ou faibles  $q$ ) n'est pas entaché des erreurs et des oscillations parasites induites par les dimensions limitées des boîtes de simulation.

### III.2.2.1 Li-Na

Les figures V.14a à V.14d montrent un comportement similaire des facteurs de structure partiels  $S_{CC}^*(q)$  associés aux trois modèles de pseudopotentiels, Das-Joarder, Shaw local et Fiolhais et coll., c'est à dire une augmentation notable de la valeur de  $S_{CC}^*(0)$  par rapport à celle des sphères dures. Le modèle associé au pseudopotentiel de Bachelet montre un effet inverse puisque la valeur de  $S_{CC}^*(0)$  est inférieure à celle du mélange de sphères dures associé.

Il est à noter-ci que Mori et Coll (1991) ont étudié également l'alliage Li-Na dans des conditions similaires et obtiennent une démixtion de cet alliage. Puisque ces auteurs utilisent le potentiel de Bachelet et coll. pour représenter le Lithium, nos résultats (fig V 14d) peuvent donc sembler contradictoires, car ils mettent en cause le modèle de Bachelet. Dans notre étude nous utilisons le potentiel de Bachelet aussi bien pour Li que Na alors que ces auteurs associent des pseudopotentiels construits différemment : Bachelet pour Li et un modèle local pour Na ainsi qu'une fonction diélectrique différente (Ichimaru et Utsumi 1981) de celle qui est considérée ici (Ortiz Ballone 1994). Il en résulte que les potentiels déterminés par Mori et coll. sont notablement différents de ceux que nous obtenons figure V. 9 et sont intermédiaires entre ceux des figures V. b et V.d. Nous en concluons ici que la démixtion est très sensible au choix du modèle. D'où la nécessité de définir des paramètres sur des propriétés génériques.





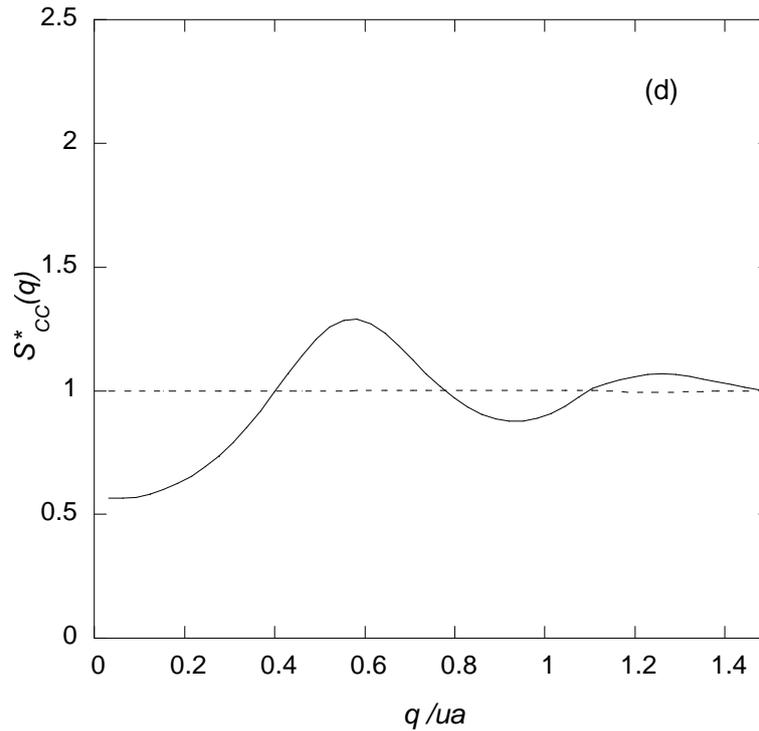


Figure V.14 a-d : Facteurs de structure concentration- concentration Bhatia et Thornton  $S^*_{CC}(0)$  de l'alliage  $\text{Li}_{1.61}\text{Na}_{3.39}$  près du point critique ( $590\text{ K}$ ) calculés selon la RPA: ligne continue, comparés à ceux des sphères dures : point tirets pour différents potentiels : (a) Das-Joarder ; (b) Shaw local ; (c) Fiolhais et coll. (paramètres individuels), (d) Bachelet et coll.

### Estimation de la localisation du point critique de l'alliage Li-Na

En théorie, le facteur de structure diverge en  $q=0$  exactement au point critique. A des températures inférieures, à la valeur critique, le facteur de structure doit diverger aux concentrations correspondant à l'instabilité spinodale du mélange. Nous ne nous attendons pas ici à ce que la RPA permette de prédire avec une grande précision la température critique du mélange dans les différentes théories. La tendance montrée par les figures V.14a à V.14c indique que le modèle de Das et Joarder doit conduire à la température critique la plus élevée puisque :  $S^*_{CC}{}^{\text{Das-Joarder}}(0) > S^*_{CC}{}^{\text{Shaw}}(0) > S^*_{CC}{}^{\text{Fiolhais}}(0)$ . Pour obtenir la température de démixtion à la concentration critique, l'usage de la RPA est aisé puisqu'il suffit de reprendre le même calcul en diminuant la température. On montre, à titre d'exemple, figure V.15, les isothermes de  $S^*_{CC}(q)$  qui permettent, dans cette approximation, une estimation très grossière de la température critique (RPA) prédite par le modèle. Le tableau V.9 indique les températures critiques selon les différents modèles.

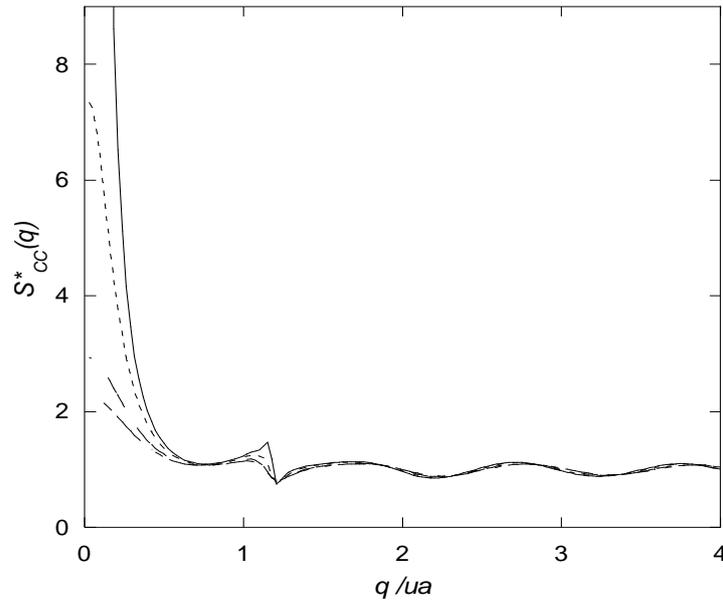


Figure V.15a : Evolution du facteur de structure (RPA) concentration–concentration , volume constant, avec la température dans le cas du modèle de Das-Joarder.  $T=590 K$  : points- tirets ;  $500 K$  : moyens tirets ;  $400 K$  petits tirets ;  $355 K$  : ligne continue.

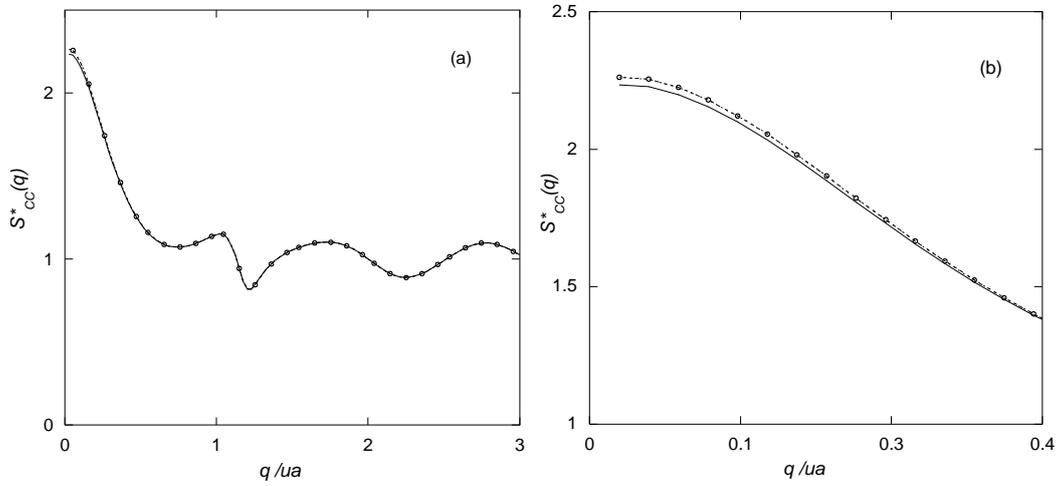
Modèle	$T$ critique (K)
Das Joarder	355
Shaw local	250
Fiolhais et coll.	220
Expérience <sup>a</sup>	578

Tableau V.9 : Température critique de l’alliage  $Li_{.61}Na_{.39}$  selon différents modèles. (a) Ruppertsberg H. and Knoll W. (1977).

L’écart entre la théorie et l’expérience ne doit pas surprendre, il peut être du en partie à l’imprécision de la RPA et en partie aux modèles eux-mêmes. Il est important de souligner que la remontée du facteur de structure en  $q=0$  ne peut pas être due à un quelconque effet de coupure des potentiels effectifs, comme cela peut apparaître en dynamique moléculaire si les échantillons sont trop petits. Ceci est vérifié sur les figures V.16 où nous montrons que  $S_{cc}^*(q)$  à partir d’une certaine distance de coupure  $r_{max}$ , est stable (ici  $r_{max}$  est de l’ordre de 20 fois la distance interatomique moyenne).

Jusqu’à présent, nous avons uniquement présenté des calculs effectués à la concentration critique expérimentale de l’alliage. On peut bien entendu refaire ces mêmes calculs pour les différents modèles sur toute la gamme des concentrations. On obtient les figures V.17a à V.17c qui montrent que la position du maximum de  $S_{cc}^*(0)$  est en bon accord avec la valeur expérimentale (bien que cela puisse être en partie fortuit en raison de la RPA ou du modèle). L’étude indique que le modèle de Das et Joarder semble prévoir les résultats les

plus proches des valeurs expérimentales (avec au demeurant une forte sous estimation de la température critique).



Figures V.16 a-b : Influence de la coupure sur la valeur de  $S_{cc}^*(q)$  RPA : ligne continue coupure  $r_{max} = (2^{10}-1) \Delta r$  ; pointillés :  $rc=2r_{max}$  ; disques  $rc=4r_{max}$ .  $\Delta r$  désigne le pas d'intégration. (b) agrandissement sur la région  $q=0$  à  $0.4 u.a.$  (Modèle de Das et Joarder).

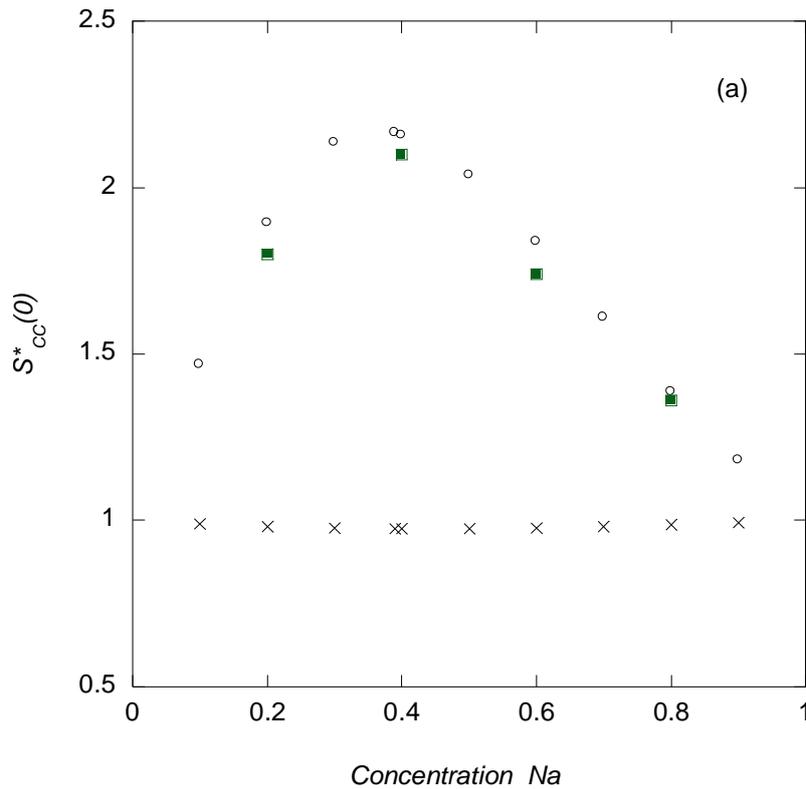


Figure V.17a : Variation théorique de  $S_{cc}^*(0)$  dans l'alliage Li-Na en fonction de la concentration en sodium à  $590 K$  selon le modèle de Das et Joarder. RPA : disques. sphères dures : croix. MHNC et modèle de Mori et coll (1992) : carrés noirs.

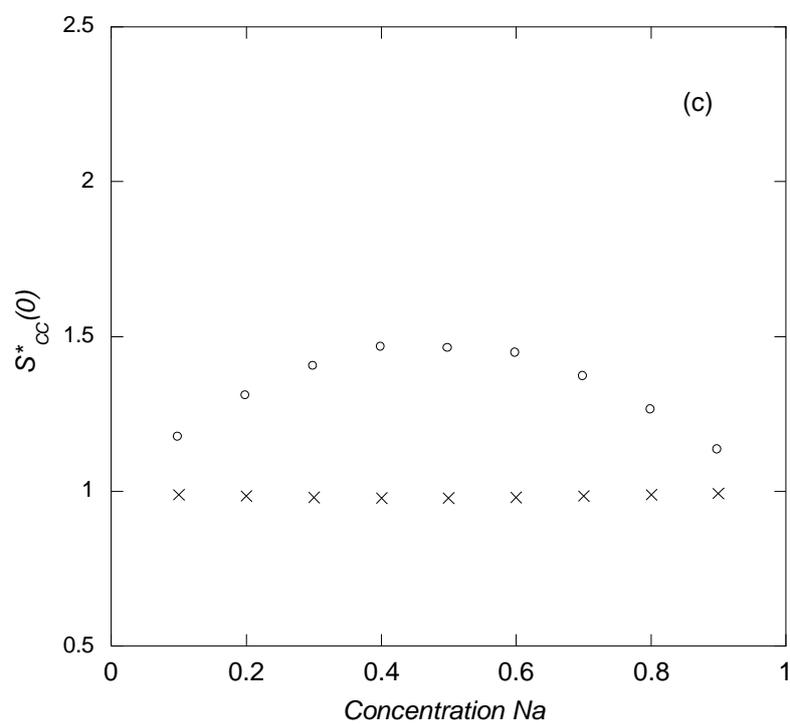
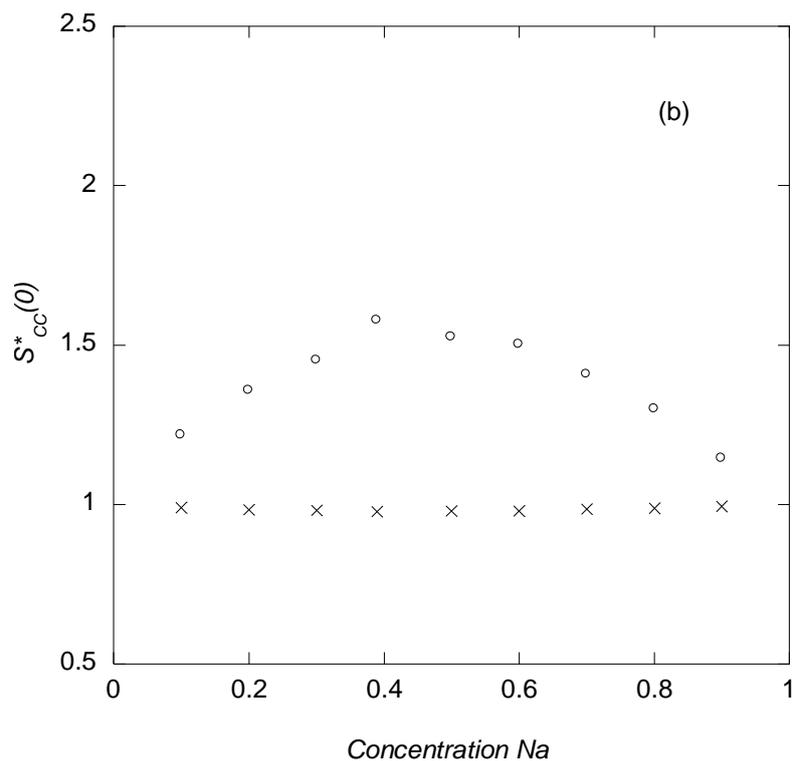


Figure V.17 b-c : Variation théorique( RPA) de  $S^*_{cc}(0)$  dans l'alliage Li-Na en fonction de la concentration en sodium à 590 K selon les modèles. (b) Shaw local ; (c) Fiolhais et coll.  $S^*_{cc}(0)$  RPA : disques.  $S^*_{cc}(0)$  sphères dures : croix.

### III.2.2.3 Al-In

La figure V.18 montre un comportement des facteurs de structure partiels  $S^*_{cc}(q)$  de l'alliage Al-In pour le modèle concerné, (ici Shaw local) proche de celui observé et prévu pour Li-Na. On remarquera que si les tendances sont similaires le facteur de structure  $S^*_{cc}(q)$  apparaît comme sensiblement plus structuré. Dans le cas de ce modèle on estime par RPA une température critique de  $700 K$ , la valeur expérimentale étant de  $1148 K$ .

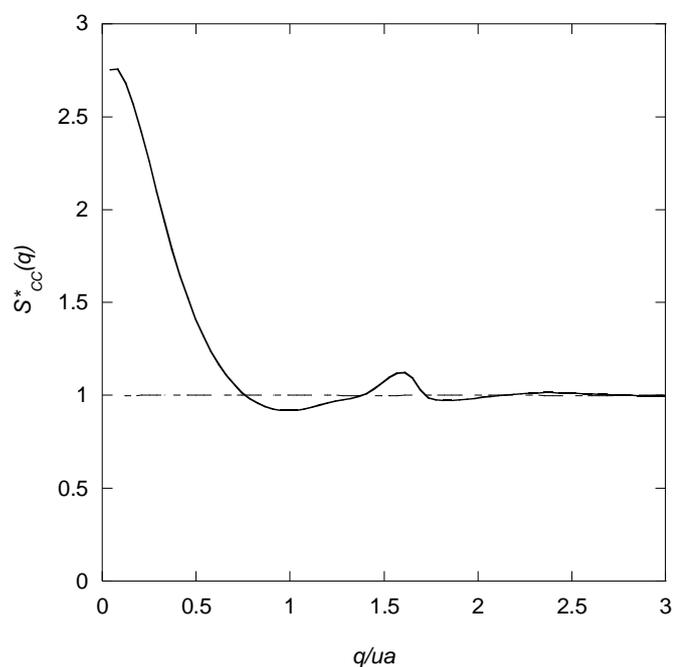


Figure V.18 : Facteurs de structure concentration-concentration Bhatia-Thornton,  $S^*_{cc}(q)$ , de l'alliage  $Al_{.60}In_{.40}$  près du point critique ( $1150 K$ ) selon le pseudopotentiel local de Shaw. RPA : ligne continue,  $S^{*HS}_{cc}(q)$  (sphères dures) : point tirets.

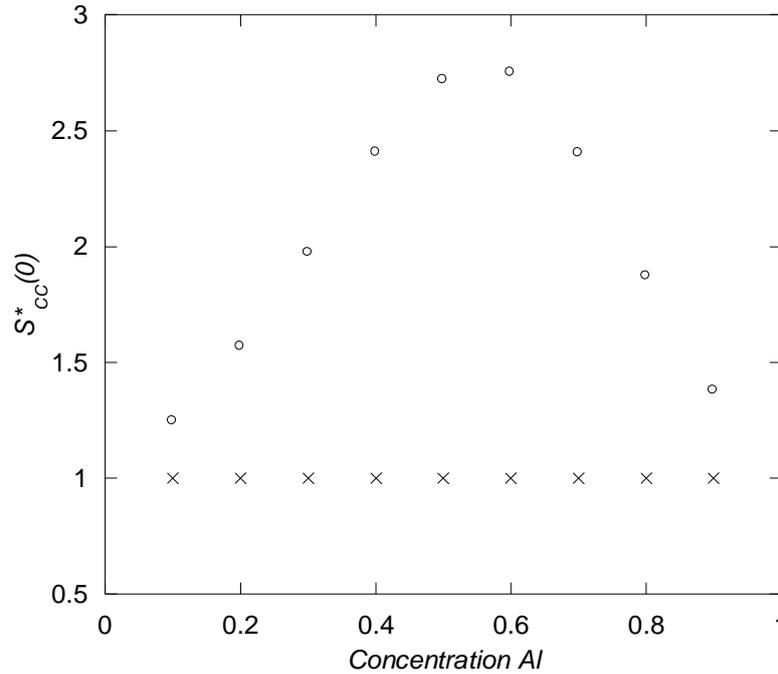


Figure V.19 : Variation théorique de  $S_{cc}^*(0)$  dans l'alliage Al-In en fonction de la concentration en aluminium à 1150 K selon le modèle de Shaw local. RPA : disques, sphères dures : croix.

### III.3 Quelques comparaisons aux calculs par dynamique moléculaire et aux résultats expérimentaux.

#### III.3.1 Li-Na

Les calculs de dynamique moléculaire ont été effectués jusqu'à un nombre maximum d'atomes  $N = 6912$ . Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, la dynamique moléculaire donne de très bons résultats dans l'espace direct mais seulement sur une distance faisant intervenir au mieux 4 à 5 couches de coordinance. De ce fait les fonctions de corrélation de paire doivent être soit tronquées à 4 ou 5 distances interatomiques, soit être éventuellement prolongées artificiellement, ce qui introduit alors des incertitudes artificielles dans l'espace réciproque, lorsque l'on effectue la transformée de Fourier pour obtenir les facteurs de structure notamment dans la région des petits  $q$  (Hellal 2005, Harchaoui 2007). La dimension finie de la boîte de simulation et la troncature de la fonction de corrélation implique que dans la région  $q < 0.25 \text{ u.a.}$  les facteurs de structure peuvent présenter un pic localisé de l'ordre de l'unité suivi d'oscillations parasites qu'il ne faut évidemment pas interpréter comme ayant un sens physique. De ce fait la RPA qui est fiable à grande distance dans l'espace réel, permet, d'une certaine façon, d'avoir une appréciation plus fiable (inférieure à celle de l'ORPA cependant) des phénomènes aux faibles valeurs de  $q$ , au moins pour prédire des tendances qualitatives. De ce point de vue, la DM et la RPA deviennent complémentaires, en ce sens que si la DM valide en partie la RPA aux grandes valeurs de  $q$  (région du pic principal des facteurs

de structure partiels et au-delà), la RPA complète cette dernière aux petites valeurs de  $q$  (si les perturbations de potentiel sont raisonnables). C'est donc avec ces réserves à l'esprit que nous analysons la validité des résultats exposés aux paragraphes précédents.

Nous comparons d'abord sur la figure V.20 les facteurs de structure partiels (formalisme d'Ashcroft-Lekner) à ceux obtenus par DM et RPA dans le cas de l'alliage critique Li-Na décrit par le modèle de Fiolhais et coll. Cette comparaison appelle plusieurs remarques : tout d'abord les tendances globales indiquées par la RPA sont assez bien confirmées. Néanmoins le facteur de structure  $S_{NaNa}$  est celui qui a le moins bon accord quantitatif avec les résultats de la DM. Il est naturel ici de trouver des écarts d'amplitude ou de déphasages aux grandes valeurs de  $q$ , car la mollesse du cœur répulsif du potentiel n'est pas prise en compte dans la RPA. Il n'est donc pas surprenant que le sodium soit le moins bien décrit, puisque qu'il est connu que dans la série des alcalins, à l'exception du lithium, les pseudopotentiels conduisent à des interactions effectives à cœur répulsif mou. Celle-ci nécessite un traitement plus complet par l'ORPA ou d'autres méthodes (Regnaut 1981, Hafner 1986), qui rétablissent en grande partie un accord quantitatif satisfaisant aux grandes valeurs de  $q$ .

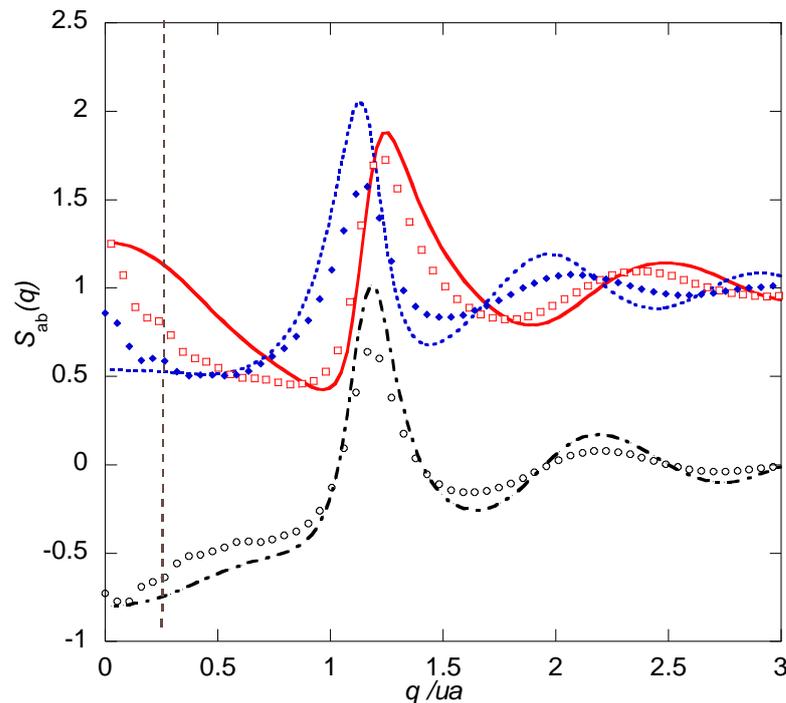
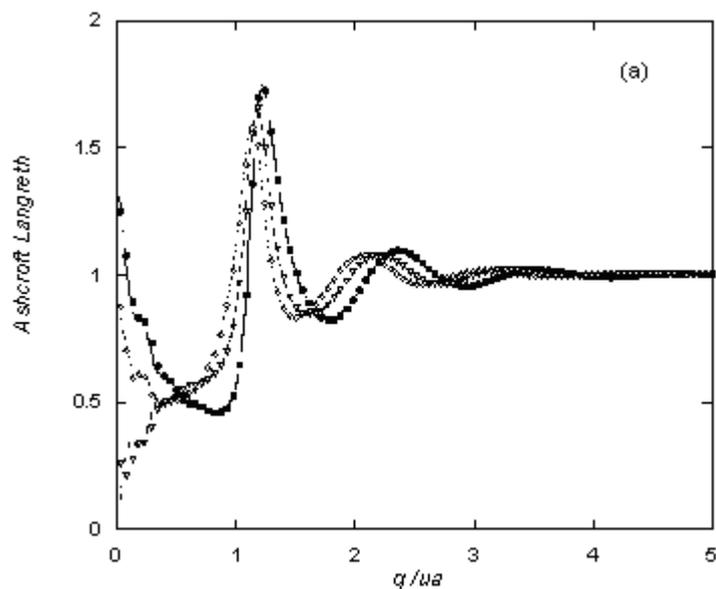
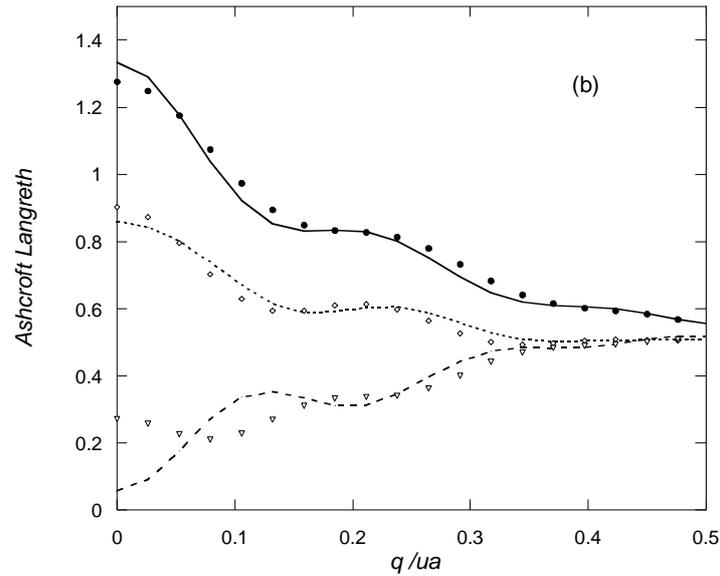


Figure V.20 : Comparaison des facteurs de structure partiels d'Aschroft-Langreth associés au modèle de Fiolhais et coll. calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $Li_{.61}Na_{.39}$  à  $T=590$  K.  $S_{LiLi}$  : ligne continue RPA, carrés : DM ;  $S_{LiNa}$  : point tirets : RPA, disques : DM ;  $S_{NaNa}$  : pointillés : RPA, losanges : DM. La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.25$  u.a. où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

Dans notre étude de la démixtion, comme nous l'avons déjà souligné, c'est surtout la région des petites valeurs de  $q$  qui retient notre attention. En ce qui concerne la DM, si L est la

distance de coupure, on s'attend à ce que la région  $q < 2\pi/L$  soit entachée d'incertitude systématique notable. Dans le cas présent  $L$  est de l'ordre de 4 ou 5 distances interatomiques, ce qui fixe ici la zone d'incertitude à  $q < 0.25 \text{ u.a.}$  pour une étude avec 4000 atomes et  $q < 0.20 \text{ u.a.}$  pour une étude avec 6912 atomes. On montre sur les figures V.21a et V.21b la différence entre les deux simulations par DM, lorsque l'on a augmenté le nombre de d'atomes dans les proportions précédentes. Il faut noter que les distances de coupure varient comme  $V^{1/3}$ , de sorte que la limite d'incertitude dans l'espace  $q$  décroît comme  $V^{-1/3}$ . Il est intéressant de souligner que les résultats sont très similaires : les oscillations parasites sont faiblement modifiées, les valeurs en  $q=0$  peuvent changer significativement, mais ceci est attendu puisque nous sommes dans une région d'imprécision, par contre si  $q > 0.25 \text{ u.a.}$  les facteurs de structure sont très comparables, ce qui suggère que les simulations DM convergent bien dans cette région et que les variations obtenues ont un sens du point de vue numérique (fig. V 21 b).





Figures V.21 a et b : Comparaison des facteurs de structure partiels d'Ascroft-Langreth associés au modèle de Fiolhais et coll. calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  à  $T=590\text{ K}$ , avec 4000 atomes lignes, 6912 atomes : symboles.  $S_{\text{LiLi}}$  : ligne continue et disques ;  $I+S_{\text{LiNa}}$  : pointillés et losanges ;  $S_{\text{NaNa}}$  : tirets et triangles. (b) agrandissement de la région  $q=0$  à  $0.5u.a.$

Les facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton correspondant au même modèle de potentiel effectif (Fiolhais et coll.) obtenus par DM sont représentés sur la figure V.22 ainsi que le facteur de structure total. L'intérêt de considérer le facteur de structure total dans le cas de l'alliage Li-Na critique provient du fait que ce dernier est à la composition critique dans des conditions très proches de celle d'un « alliage zéro » (Feitsma et col. 1975, Ruppertsberg et Knoll 1977), c'est à dire pour lequel la moyenne des longueurs de diffusion cohérente  $\langle b \rangle = 0$

et dont la concentration d'une espèce vérifie  $x_a = \frac{b_b}{(b_b - b_a)}$ . Dans ces conditions

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

de sorte que le facteur de structure total et le facteur de structure partiel concentration - concentration s'identifient à un facteur près, voisin de l'unité. Dans ce cas il est possible par ce biais d'évaluer directement  $S_{CC}^*(q)$ , comme le montre d'ailleurs clairement la figure V.22.

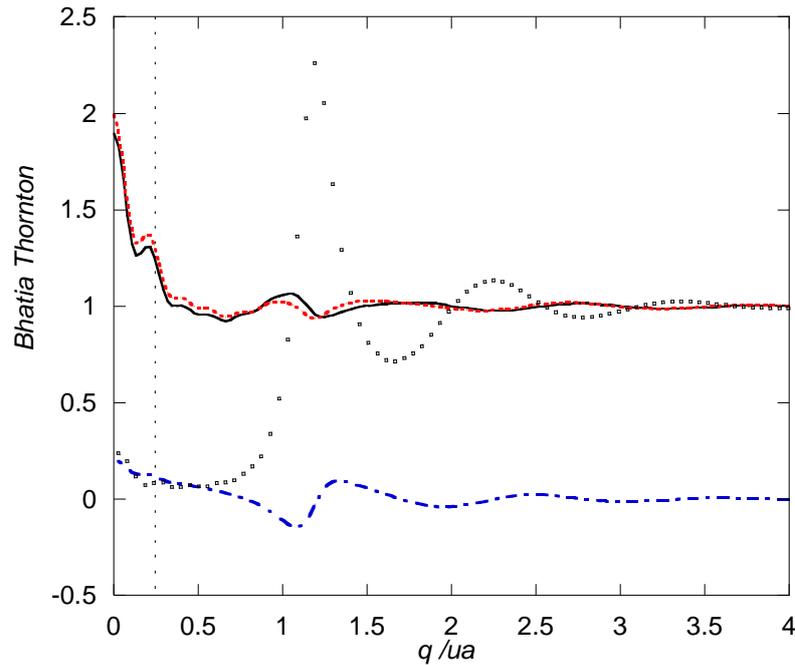


Figure V.22 : Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton associés au modèle de Fiolhais et coll. calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{.61}\text{Na}_{.39}$  à  $T=590\text{ K}$ . carrés :  $S_{NV}$  ; point tirets :  $S_{NC}$  ; pointillés:  $S^*_{CC}$ ; ligne continue :  $S_{total}$ . La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.25\text{ u.a}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

La figure V.23 représente un agrandissement de la figure V.22 concernant le facteur de structure  $S^*_{CC}(q)$ , que nous comparons aussi aux données expérimentales de Ruppertsberg et Knoll (1977). L'ensemble des courbes obtenues montre les mêmes tendances qualitatives, en particulier la remontée du facteur de structure aux petites valeurs de  $q$ . On remarquera que l'expérience montre une ondulation dans la région  $q = 1.25\text{ u.a}$ . reproduite par RPA mais très peu visible en DM. Notons que si ces tendances qualitatives sont observées, il est très difficile de juger du point de vue quantitatif puisque la DM introduit des coupures dans l'espace réel, et la RPA bien qu'elle n'introduise pas d'effet de coupure significatif, englobe aussi des approximations assez grossières.

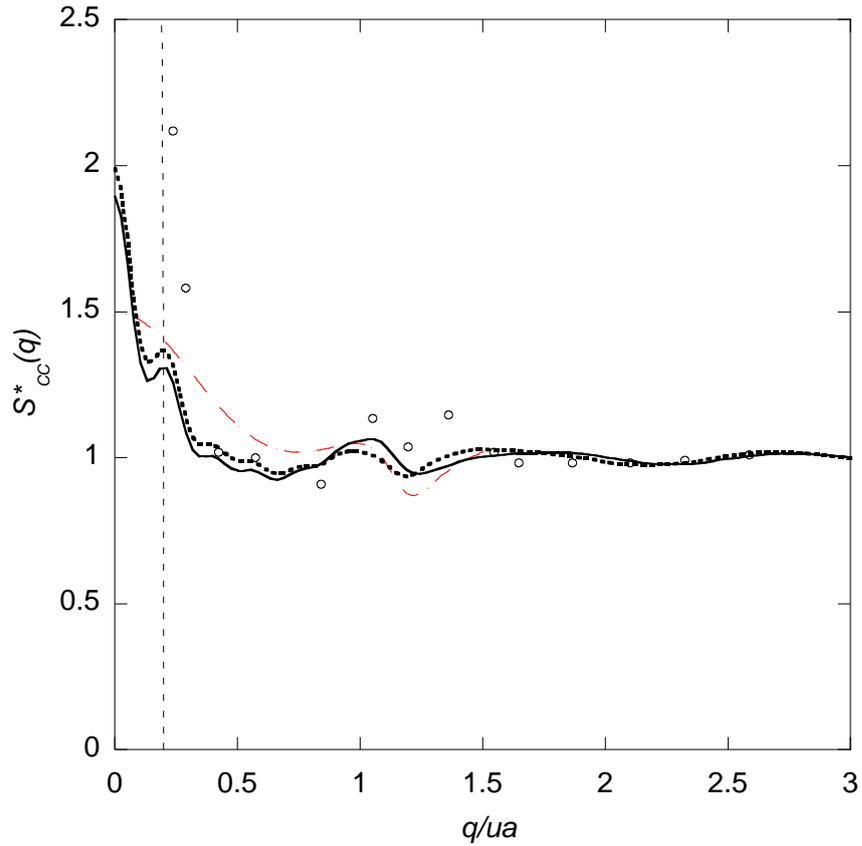


Figure V.22 : Facteurs de structure partiels  $S^*_{CC}$  de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T=590\text{ K}$  correspondant au modèle de Fiolhais et coll. dans la région des faibles valeurs de  $q$ . Pointillés ( $S^*_{CC}$ ) ligne continue ( $S_{total}$ ): DM ; grands tirets : RPA ; disques expérience (Ruppersberg et Knoll (1977)). La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.25u.a.$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

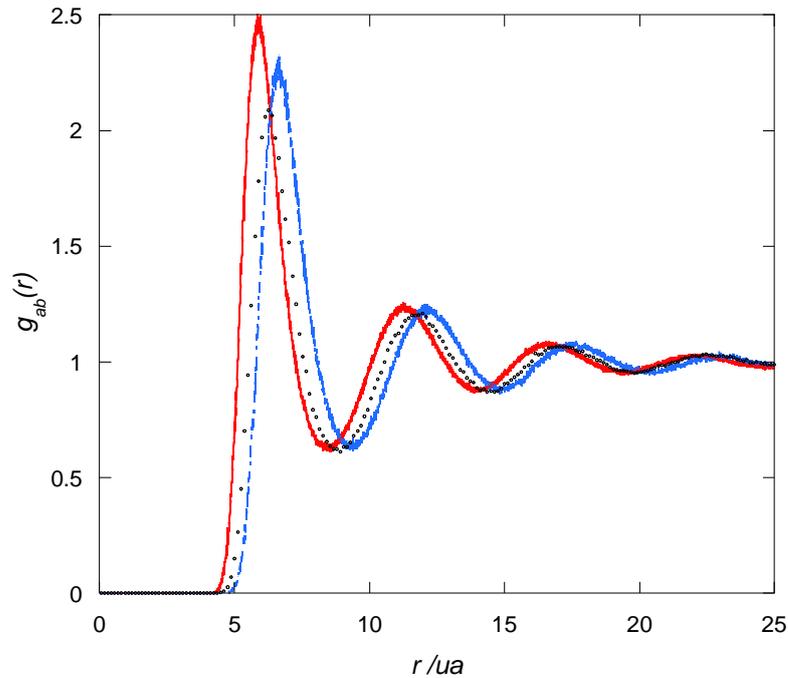


Figure V.24 : Fonctions de corrélation de paire partielles (DM) de l'alliage  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à  $T=590\text{ K}$  correspondant au modèle de Fiolhais et coll.  $g_{LiLi}$  : ligne continue ;  $g_{LiNa}$  : points ;  $g_{NaNa}$  : points tirets.

Une autre façon de confirmer la tendance à la démixtion consiste à comparer les fonctions de corrélation de paire partielles obtenues par DM. La figure V.24 montre des pics d'homocoordination plus intenses que le pic d'hétéocoordination à savoir

$\text{Max}(g_{ab}) < \text{Max}(g_{aa})$  et  $\text{Max}(g_{bb})$ . Ce critère a été invoqué par Hoshino pour expliquer les tendances à la démixtion en l'occurrence une séparation en une phase riche en lithium en équilibre avec une phase riche en sodium.

On peut refaire les mêmes analyses pour les modèles de Das et Joarder et de Shaw local. Les résultats sont indiqués sans commentaires particuliers dans la série de figures suivante qui montre les mêmes tendances.

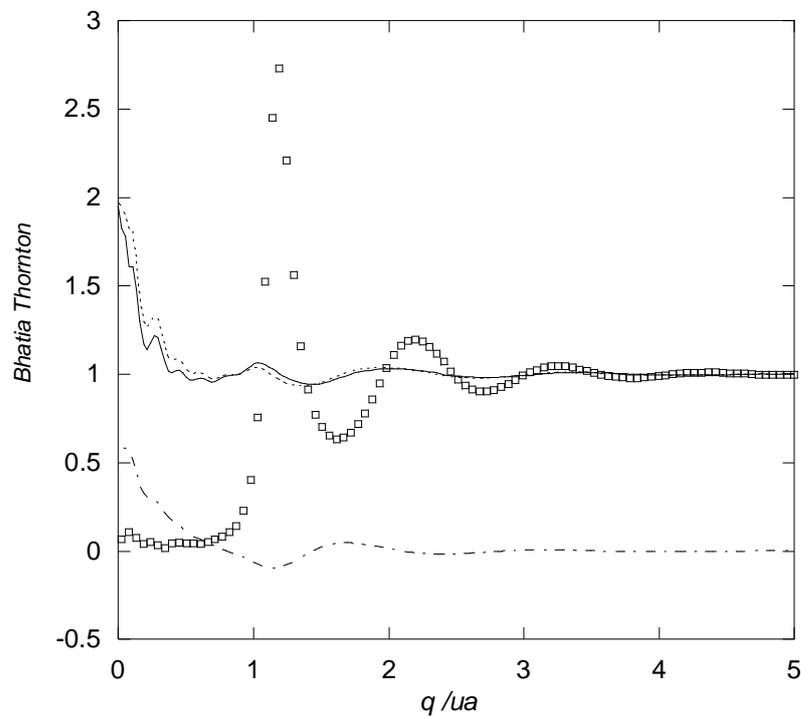


Figure V.25 : Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton associés au modèle de Das Joarder calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{1.61}\text{Na}_{39}$  à  $T=590\text{ K}$ . carrés :  $S_{NN}$  ; point tirets :  $S_{NC}$  ; pointillés:  $S^*_{CC}$  ; ligne continue:  $S_{total}$ . La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.25\text{ u.a.}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

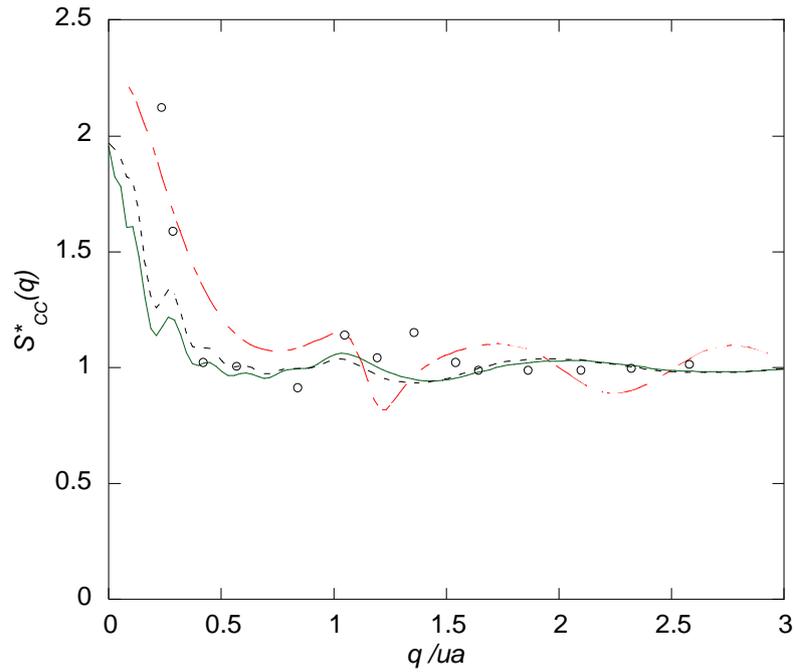


Figure V.26 : Facteurs de structure partiels  $S_{CC}$  de l'alliage  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  à  $T=590\text{K}$  correspondant au modèle de Das et Joarder. dans la région des faibles valeurs de  $q$ . Pointillés ( $S^*_{CC}$ ) et ligne continue ( $S_{total}$ ) : DM ; grands tirets : RPA ; disques expérience (Ruppersberg et Knoll (1977)).

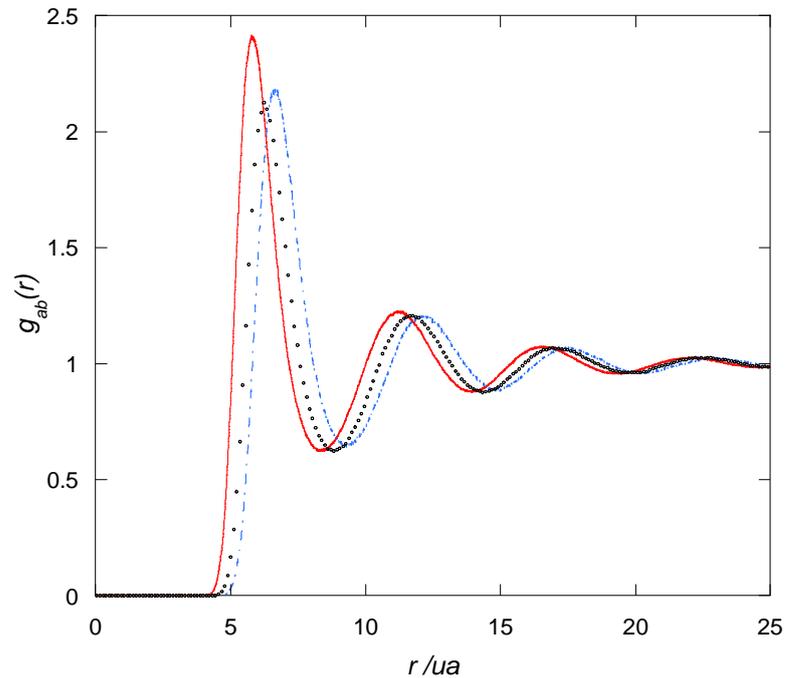


Figure V.27 : Fonctions de corrélation de paire partielles (DM) de l'alliage  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  à  $T=590\text{K}$  correspondant au modèle de Das et Joarder  $g_{LiLi}$  : ligne continue ;  $g_{LiNa}$  : points ;  $g_{NaNa}$  : points-tirets.

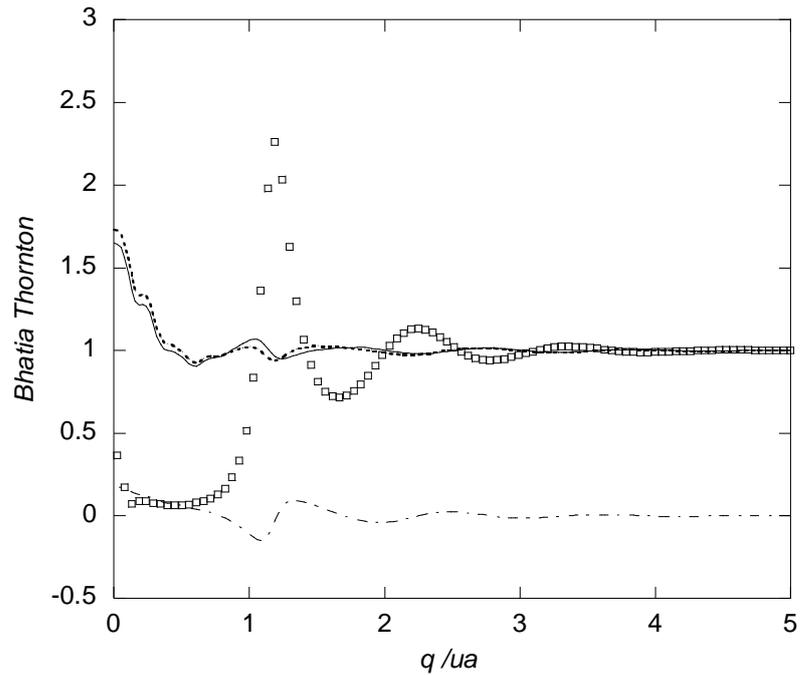


Figure V.28 : Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton associés au modèle de Shaw local calculés par dynamique moléculaire pour l'alliage  $\text{Li}_{.61}\text{Na}_{.39}$  à  $T=590\text{ K}$ . carrés :  $S_{NN}$  ; point tirets :  $S_{NC}$  ; pointillés:  $S^*_{CC}$  ; ligne continue :  $S_{total}$ . La ligne pointillée verticale délimite la région  $q < 0.25\text{ u.a.}$  où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

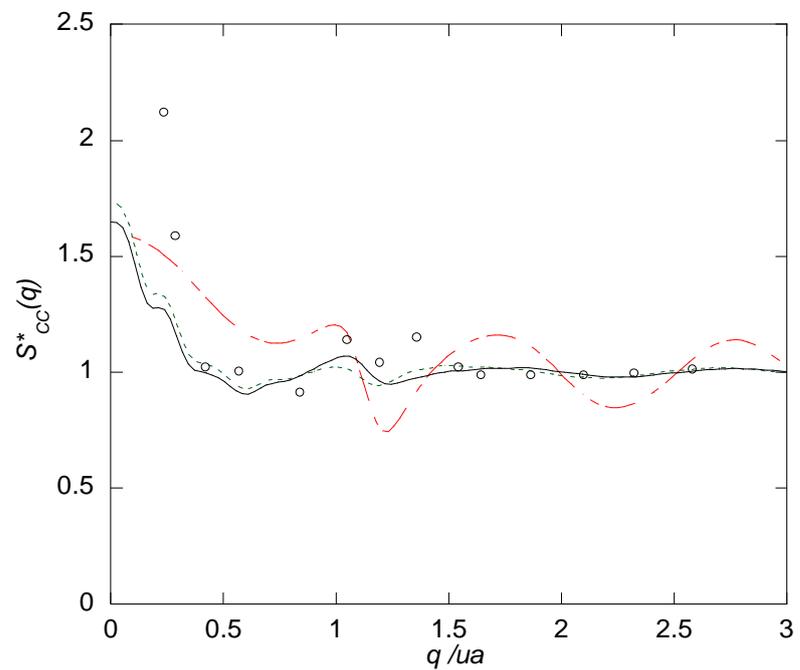


Figure V.29: Facteurs de structure partiels  $S_{CC}$  de l'alliage  $\text{Li}_{.61}\text{Na}_{.39}$  à  $T=590\text{ K}$  correspondant au modèle de Shaw dans la région des faibles valeurs de  $q$ . Pointillés ( $S^*_{CC}$ ) et ligne continue ( $S_{total}$ ) : DM ; grands tirets : RPA ; disques expérience (Ruppersberg et Knoll (1977)).

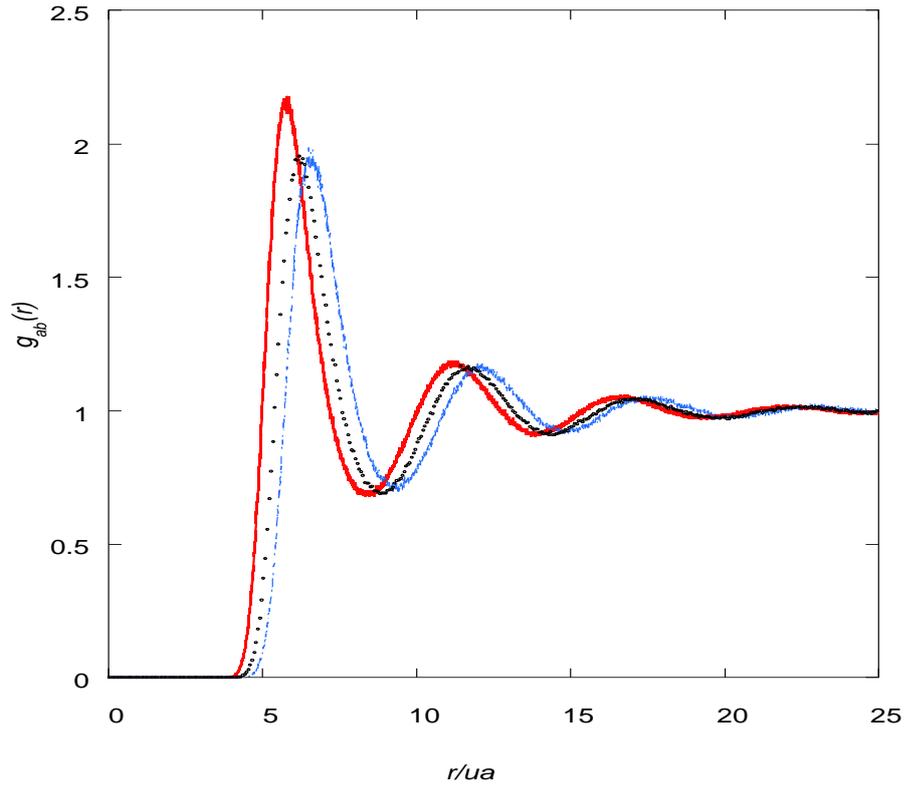


Figure V.30 : Fonction de corrélation de paires partielles (DM) de l'alliage  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  à  $T=590\text{ K}$  correspondant au modèle de Shaw.  $g_{\text{LiLi}}$  : ligne continue ;  $g_{\text{LiNa}}$  : points ;  $g_{\text{NaNa}}$  : points tirets.

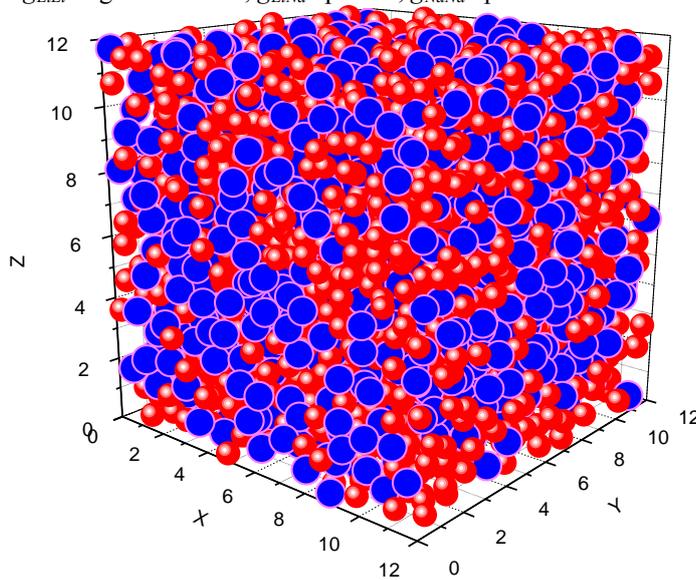


Figure V. 31 : Configuration instantanée de l'alliage  $\text{Li}_{61}\text{Na}_{39}$  (Modèle de Fiolhais) à 590 K. Les dimensions X, Y, Z de la boîte sont en unités réduites ainsi que le diamètre de collision effectif des atomes, boules rouges Lithium, boules bleues (plus foncées si l'impression est en noir et blanc ) Sodium.

On peut également obtenir une représentation tridimensionnelle des positions des atomes de lithium et de sodium dans la boîte de simulation. Une telle configuration est représentée figure 31 et a été obtenue à l'aide du logiciel standard ORIGIN après tri des particules Li et Na dans le fichier de stockage des positions. Dans la représentation donnée dimensions X, Y, Z de la boîte sont en unités réduites  $r/r_{min}$ .  $r_{min}$  désigne ici le minimum de la position du premier minimum du potentiel du sodium. La dimension des diamètres des atomes est sensiblement ajustée sur celles des diamètres de collisions. Les atome de Lithium apparaissent donc plus petits que le sodium rapport de taille (0.84). Cette figure suggère bien la formation d'amas de lithium et d'amas de sodium, avec la réserve qu'il ne s'agit que d'une configuration instantanée la configuration suivante pouvant très différente.

### III. 3.1 Al-In

Dans le cas de Al-In et du modèle de Fiolhais et coll., nous avons vu que la méthode RPA n'était pas applicable en raison de la mollesse du potentiel. Par contre, la dynamique moléculaire produit un facteur de structure concentration-concentration, relativement bruité, mais présentant un accroissement aux petites valeurs de  $q$  (figure V. 32). Il n'y a pas de résultats RPA fiables dans ce cas pour les raisons évoquées plus haut en raison de la mollesse de potentiels interioniques. Ce problème n'existe pas avec les potentiels effectifs déduits du modèle de Shaw local, l'augmentation rapide du facteur de structure est bien observée dans la RPA (Fig. V. 18).

La figure V.34 suggère une forte homocoordination AlAl et des associations Al-In et InIn comparables. La lente convergence des fonctions de corrélation de paire suggère aussi l'approche du point critique. Le critère d'Hoshino évoqué précédemment n'est par contre pas vérifié puisque  $\text{Max}(g_{AlIn}) > \text{Max}(g_{InIn})$ .

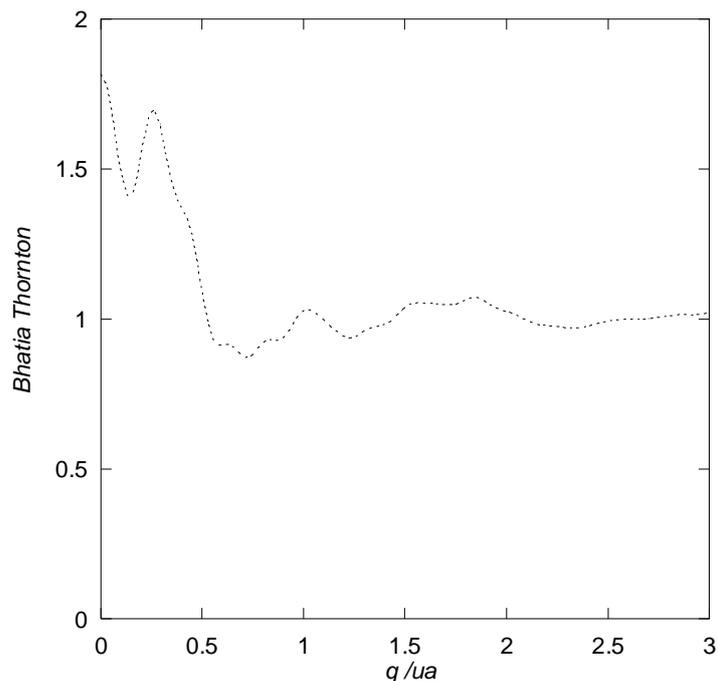


Figure V.32 : Facteur de structure concentration–concentration  $S^*_{CC}$  (obtenu par dynamique moléculaire (2916 particules) de l’alliage  $\text{Al}_{.60}\text{In}_{.40}$  à  $T=1150\text{ K}$  correspondant au modèle de Fiolhais et coll. dans la région des faibles valeurs de  $q$ .

La même étude par DM avec le modèle local de Shaw conduit à des fonctions de corrélation de paires similaires aux précédentes mais un peu moins intenses (fig. V. 34)

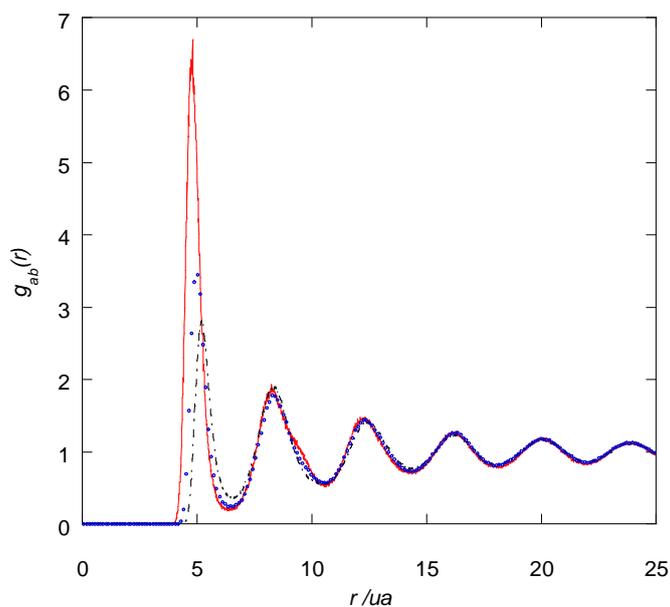


Figure V.33 : Fonction de corrélation de paire partielles (DM) de l’alliage  $\text{Al}_{.60}\text{In}_{.40}$  à  $T=1150\text{ K}$  correspondant au modèle de Fiolhais et coll.  $g_{AlAl}$  : ligne continue ;  $g_{AlIn}$  : points ;  $g_{InIn}$  : points tirets.

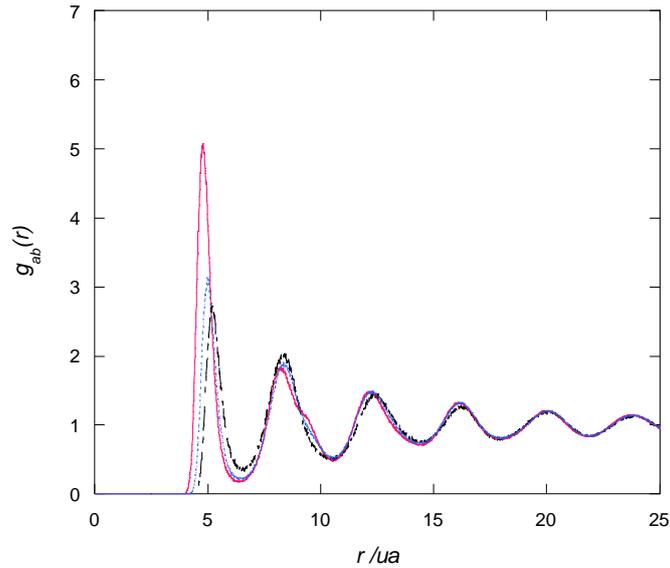


Figure V.34 : Fonctions de corrélation de paire partielles (DM) de l'alliage  $AL_{.60}In_{.40}$  à  $T=1150K$  correspondant au modèle de Shaw local.  $g_{AIAI}$  : ligne continue ;  $g_{AIIn}$  : points ;  $g_{InIn}$  : points tirets.

Par contre le calcul de  $S^*_{CC}(0)$  en fonction de la concentration et effectué par dynamique moléculaire conduit à la figure V.35 qui suggère bien un maximum de divergence à la concentration critique de l'expérience,  $c_{Al} = 60$ . Des résultats similaires sont attendus avec le modèle de Shaw local.

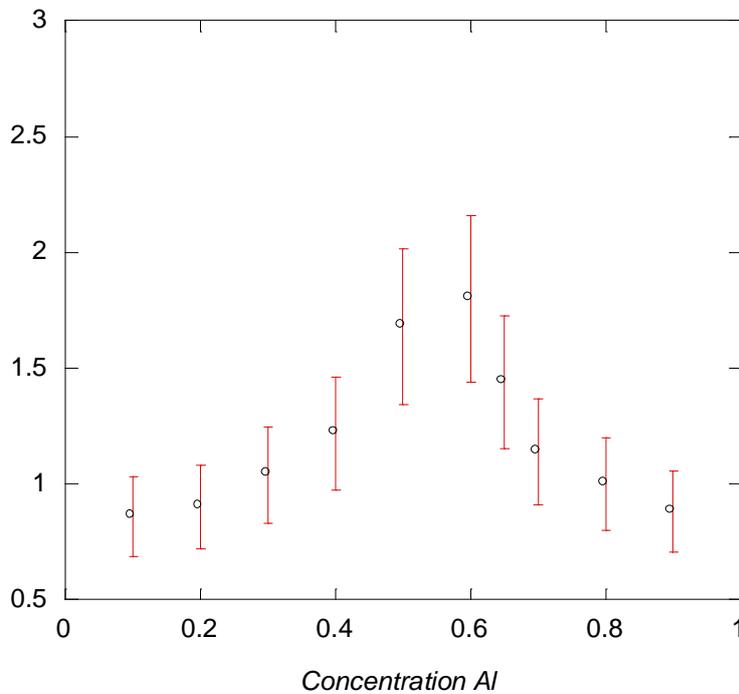


Figure V.35 Variation théorique de  $S^*_{CC}(0)$  dans l'alliage Al-In en  $1150K$  en fonction de la concentration en aluminium. Calcul de dynamique moléculaire et modèle de Fiolhais et coll.

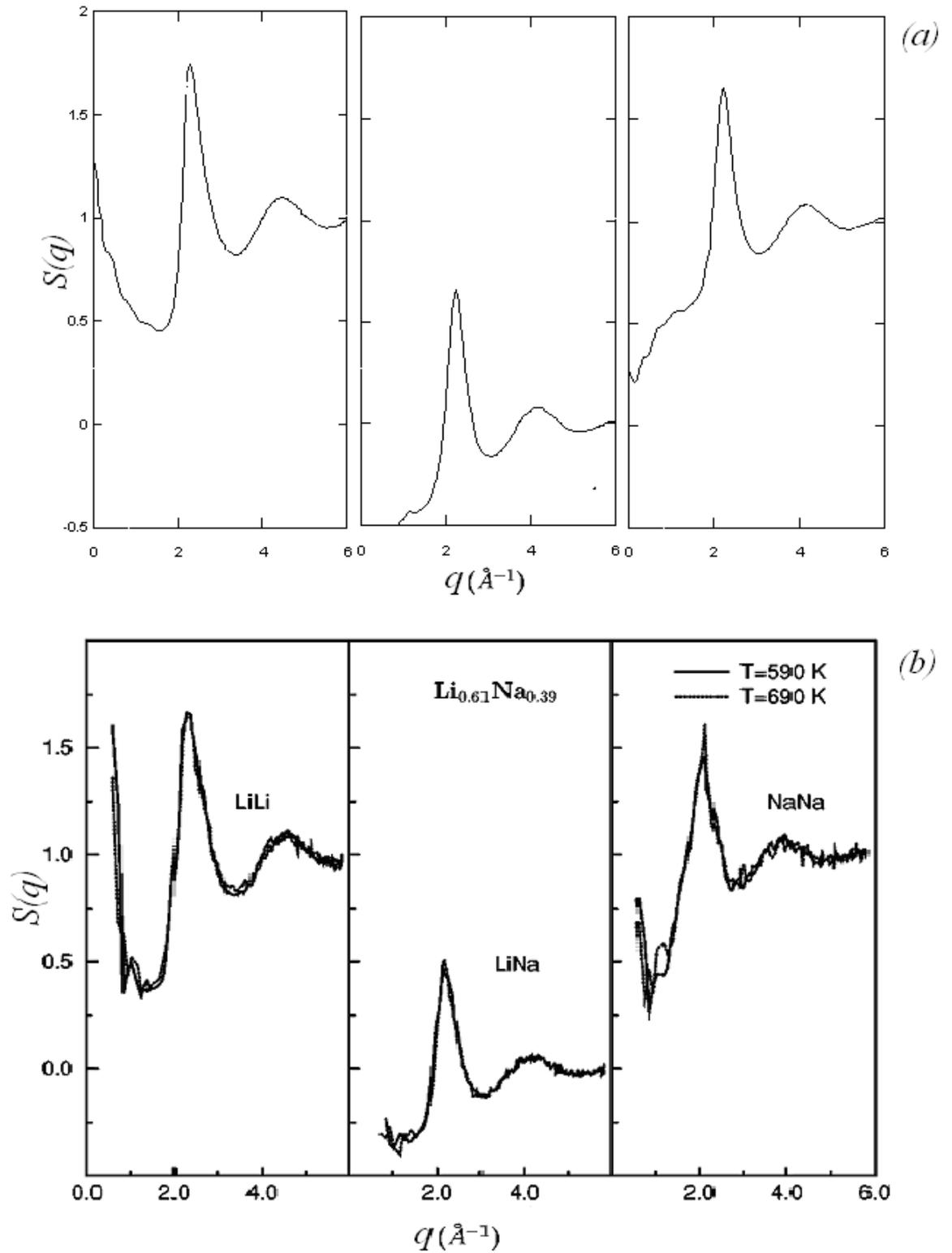


Figure V.36 (a) les facteurs de structure partiels DM classique  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à la température  $T=590\text{ K}$  ligne continue (b)Facteurs de structure partiel  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  à la température  $T=590\text{ K}$  ligne continue et  $T=690\text{ K}$  pointillé, Costa Cabral et coll.(1999).

## IV. Discussion

L'étude menée dans ce chapitre montre que l'on peut prédire la démixtion des alliages métalliques liquides tels que Li-Na et Al-In à partir de la théorie des pseudopotentiels standard et des potentiels de paire associés. Cette problématique n'est pas nouvelle en soi, puisqu'elle s'est posée très tôt avec la théorie des pseudopotentiels et ses applications aux alliages métalliques de métaux simples en particulier. L'étude menée dans ce travail avait pour but de tenir compte des progrès accomplis à la fois dans le traitement théorique des échanges corrélations électroniques (Hellal et coll. 2003) et dans la définition de nouveaux pseudopotentiels. L'incertitude sur les échanges corrélation étant certainement moindre, nous avons donc pu faire une étude comparative et pas à pas de différents modèles de pseudopotentiel connus (il en existe de nombreux autres) afin d'examiner leur aptitude à prédire la démixtion des deux alliages liquides Li-Na et Al-In. De façon décevante, le modèle le plus élaboré du point de vue quantique, celui de Bachelet et coll. ne prédit pas de démixtion. En revanche, des modèles locaux aussi simples que ceux de Fiolhais et coll. et de Shaw local permettent de prédire une démixtion de Li-Na comme Al-In. Le modèle de Das-Joarder spécifique au Lithium prévoit également une démixtion de l'alliage Li-Na, bien que le pseudopotentiel proposé par ces auteurs soit considérablement plus faible que celui de Hoshino et Young. Ce résultat était attendu et a d'ailleurs été beaucoup étudié par Hoshino (1987, 1988, 1990), Gonzales (1994, 1996) et leurs collaborateurs.

Il est remarquable que des pseudopotentiels locaux et très simples (n'ayant que deux paramètres d'ajustement) et aussi différents que celui de Shaw local et de Fiolhais et coll. puissent prévoir tous deux le phénomène de démixtion dans les alliages étudiés ici. Un argument que nous pouvons avancer pour expliquer le succès de ces deux modèles est que tous deux prédisent mieux le facteur de structure du métal pur que le modèle de Bachelet et coll., et si la limite  $S(0)$  reste estimée à un facteur près. Dans le cas du modèle de Shaw il a été possible de jouer sur un seul paramètre pour optimiser son adéquation avec  $S(q)$  aux petits angles tout en maintenant le premier nœud du facteur de forme à la valeur fournie par le modèle optimum non local de Shaw du corps pur. Dans le cas du modèle de Fiolhais et coll. les paramètres sont fixés par les densités électroniques moyennes et interstitielles. Au contraire, le modèle *premiers principes* de Bachelet et coll. est en défaut car au moins un des composants de l'alliage (Li et Al) est très mal décrit à l'état pur, notamment, aux petits angles. Cette remarque étant faite, un autre élément que nous avons pu mettre en avant est que la loi d'additivité des diamètres des cœurs durs est bien vérifiée par les interactions effectives produites par les

modèles de Shaw local et de Fiolhais, de sorte que l'organisation structurale spécifique de l'alliage et sa stabilité sont gouvernées (dans le cadre de ces modèles d'interaction effective à 2-corps ) par la partie attractive et oscillatoire des interactions et leur compétition plutôt que par un effet de non additivité. Cela nous a permis accessoirement d'utiliser la RPA sans ambiguïté et de l'utiliser pour l'analyse aux petits angles. Les deux modèles de Shaw local et de Fiolhais apparaissent donc comme des modèles assez transférables du corps pur à l'alliage (au moins pour les métaux étudiés ici). Le modèle de Fiolhais et coll. a la vertu d'être construit sur des données globales (la paramétrisation que nous avons utilisée inclut implicitement la structure du solide). Au plan quantitatif nous avons vu que les concentrations critiques sont très bien prévues par ces modèles alors les températures critiques semblent fortement sous estimée par un facteur 2 ou 1.5 selon la RPA. Cette estimation est difficile à faire par DM puisque l'appréciation de la divergence de  $S^*_{CC}(0)$  sera d'autant plus délicate par transformée de Fourier que l'on approchera la zone critique, nous ne savons donc pas si ces résultats annoncés pour les  $T_c$  sont quantitativement significatifs.

Il apparaît donc que la théorie de la démixtion puisse s'expliquer par des pseudopotentiels simples et d'un petit nombre de paramètres pertinents ajustés sur le corps pur. Ces résultats vont dans le même sens que ceux effectués très récemment sur l'alliage KCs (Wax et Jakse 2007). A côté de ce point de vue qui permet d'envisager des analyses plus systématiques, il existe des méthodes de dynamique moléculaire quantique extrêmement élaborées (Gonzalès et coll. 2003, Costa Cabral et coll. 1999) qui prennent en compte la modification de la répartition électronique à chaque nouvelle configuration ionique après déplacements. Ces méthodes sont, bien entendu, en elles mêmes plus performantes que celle de la théorie des pseudopotentiels, mais elles se prêtent difficilement à l'étude de gros échantillons. Nous montrons dans la dernière figure V.35 les résultats obtenus par Costa Cabral et coll. (1999) pour l'alliage Li-Na. Ceux-ci sont très comparables à ceux obtenus par Senda et coll.(1998) avec les pseudopotentiels de cette étude.

## Bibliographie du chapitre V

- Bachelet G. B., Hamann D. R. and Schlüter D., Phys. Rev. B (1982) **26**, 4199  
Bhatia A.B. and Thornton D. E., Phys. Rev. B (1970) **2**, 3004  
Bretonnet J. L. and C. Regnaut C., Phys. Rev. B (1985),**31**, 5071  
Bretonnet J. L. and Jakse N., Phys. Rev. B (1994) **50**, 2880  
Costa Cabral B.J. and Martins J. L., J. Chem. Phys. (1999) **111**, 5067  
Chihara J., J. Phys. F : Metal. Phys (1989) **17**, 295  
Chihara J., Phys. Rev. 1 (1989) **40**, 4507  
Das T. and Joarder R. N., J. Non Crystalline Solids (1990) **583**, 586.  
Faber T.E., *Introduction to the theory of liquid metals* (1972) Ed. Woolfson M.H. and Ziman J.M. Cambridge Univ. press  
Feitsma P.D., Hallers J.J., Werf F.V.W. and van der Lugt W., Physica (1975) **79B**, 35  
Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., Mc Laren J. M. and Brajczewska M., Phys. Rev. B (1995) **51** 14001; **53**, 13193 (E) (1996)  
González L. E., González D. J. and Silbert M. J. Non Crystalline Solids(1996) **205-207**, 443  
González L. E., González D. J., Meyer A. and Silbert M. J. Phys. Cond. matter (1996) 4485  
González D. J. , González. L.E., and Hoshino K, J. Phys. Condensed matter (1994) **6**, 3849  
González. D. J., González L. E., Lopèz J. M. and Stott M. J., Europhys lett. (2003) **62**, 42  
González L. E., González D. J., Lopez J. M. and Stott M. J. Phys. Rev. E (2004) **69**, 031205  
Hafner R J., *From Hamiltonians to Phase diagrams*(1986), Ed.Springer Berlin  
Halm Th. , thesis, University of technology of Chemnitz (Germany ) (2004)  
Harchaoui N., Hellal S., Grosdidier B. et Gasser J.G., *13<sup>e</sup> Journées de la simulation numérique 7-8 Juin 2007*. Université de Paris 6 //www.insp.jussieu.fr /jsnum  
Hasegawa M., Hoshino K., Watabe M. and Young W. H., J. Non Crystalline Solids (1990) **117-118**, 300  
Hellal S., Gasser J. G. and Arezki I., Phys. Rev B (2003) **68**, 094204.  
Hellal S., Nigon M., Takhtoukh A., Grosdidier, and C. Regnaut J. Non Crystalline Solids *sous presse* (2007)  
Hoshino K. and van Wering J.J., J. Phys. F : Metal. Phys. (1988) **18**, L23  
Hoshino K. and Young W. H., J. Phys. F : Metal. Phys. (1986) **16**, 1671  
Hoshino K. and Young W. H., J.Non Crystalline Solids (1990) **117-118**, 35  
Hoshino K. and Young W. H., Z. Phys. Chem. Neue Folge ( 1988) **156**, 651  
Hoshino K., Silbert M., Stafford and Young W. H. J. Phys. F : Metal. Phys. (1987) **17**, L49  
651  
Ichimaru S.and Utsumi K., Phys. Rev. B (1981) **2**, 7385  
Jank W. and Hafner J., J. Phys. Condensed matter (1990) **2**, 5065  
Mac Alister S.P.,Crozier E. D. and Cochran J. F., Can J. Phys. (1974) **52**, 1847  
Mori H., Hoshino K. and Watabe M., J. Phys.Soc. Jap.(1992) **4**, 1218  
Olbrich H, Ruppertsberg H. and Steeb S., Z . Naturf. (1983) **38A**,1328  
Ortiz G. and Ballone R., Phys. Rev B (1994) **50**,1391  
Regnaut C., *Thèse de Doctorat d'Etat* (Université Paris 6, 1981).  
Ruppertsberg H. and Knoll W. Z . Naturf. (1977) **32A**,1375  
Ruppertsberg H. and Reiter H., J. Phys. F: Metal. Phys (1983) **12**, 1311  
Ruppertsberg H. and Speicher W., Z . Naturf. (1976) **31a**, 47  
Senda Y. Shimojo F. and Hoshino K. J. Phys.Soc. Jap.(1998) **67**, 2753  
Shaw R. W., Phys. Rev. B (1972) **5**, 4743  
Stroud D. and Aschoft N. W. 1978 *Solid State Physics* (1978) Vol. 33, ed. F Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (New York: Academic)  
Waseda Y. *The structure of non-crystalline material* (1980) New York, Mc Graw Hill

Chapitre V : Démixtion et interaction effective de paire issues de la théorie des pseudopotentiels

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

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

Wax J. F. and Jakse N., J. Non Crystalline Solids (2007) *sous presse*

Wax J. F. and Bretonnet J. L., J. Non Crystalline Solids **250-252**, 30

Young W. H., J. Phys. F : Metal. Phys. (1986) **16**, 1671

## Conclusion générale

Une étude d'alliages à seuil de démixtion à partir des pseudopotentiels et des interactions effectives de paire qui en découlent a été menée ici, pas à pas, en associant à la fois des méthodes de perturbation simples de la théorie des liquides (ORPA, RPA) et la simulation directe par dynamique moléculaire classique (DM). Nous avons aussi expliqué les raisons de l'utilisation de la RPA ou de l'ORPA en complément de la DM pour la détermination des facteurs de structure aux petits angles. De façon annexe, nous avons également présenté, au chapitre IV, le phénomène de démixtion, induite uniquement par l'effet de taille, qui peut exister dans les alliages de métaux liquides sous l'hypothèse de la formation de gros agrégats métalliques en interaction avec les ions au sein du liquide au cours de la nucléation homogène.

Nous avons essayé de montrer qu'il reste une place pour ce type d'étude, qui est contre versée en raison d'une part des limitations connues de la méthode des pseudopotentiels et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais) et la dynamique moléculaire quantique (QMD en anglais). Si les principales limitations invoquées dans la théorie standard sont la non-unicité du pseudopotentiel, électron-ion, le traitement des échanges corrélations dans l'écrantage et la limitation aux interactions de paire, nous pensons que la seconde limitation est désormais mineure compte tenu du développement d'Ortiz-Ballone tel que développé par Hellal et coll. Dans ces conditions, nous avons pu montrer que l'étude des alliages restait avant tout tributaire du choix du pseudopotentiel susceptible de décrire le métal pur. Ainsi, de façon concluante décevante, nous établissons que le pseudopotentiel le plus élaboré, construit sur les orbitales électroniques (pseudopotentiel de Bachelet et coll.) est celui qui décrit le moins bien le lithium et l'aluminium purs, ce qui obère sa transférabilité aux alliages comportant un de ces métaux. En revanche, un modèle local construit *a priori* sur les propriétés globales du métal solide (densités électroniques totale et interstitielle) tel que celui de Fiolhais et coll. décrit assez bien la structure du liquide pur et la démixtion des alliages étudiés. De même le modèle de Shaw local encore plus simple, convenablement ajusté sur le modèle non local *ab initio* correspondant (bien connu pour décrire assez bien la structure du liquide pur) nous amène à la même conclusion.

Il est intéressant de souligner que, d'après notre étude, la prédiction de la démixtion de l'alliage critique LiNa ne nécessite pas la construction d'un pseudopotentiel aussi spécifique du lithium tel que celui de Hoshino et Young remodelé ensuite par Das et Joarder. Nous en

concluons que la démixtion de l'alliage LiNa est relativement générique, à condition que la structure liquide du corps purs soit assez bien prévue par la théorie. Cette conclusion s'étend aussi à l'alliage AlIn, dont la densité électronique est nettement plus élevée. Notre étude théorique par les pseudopotentiels est, à notre connaissance, la seule existante pour cet alliage. Elle montre que le modèle de Fiolhais comme celui de Shaw local prédisent également la démixtion critique de cet alliage, mais il nous faudra approfondir cette étude.

Notre étude de l'alliage LiNa montre essentiellement que l'on obtient des facteurs de structure statiques très comparables à ceux obtenus par la DFT-QMD (il n'existe pas à notre connaissance une telle étude pour AlIn). Ces résultats sont donc encourageants, en ce sens, qu'ils montrent que des pseudopotentiels très simples sont génériques de la démixtion dès lors qu'ils sont intrinsèquement représentatifs de la structure du liquide pur, que ce soit par suite du paramétrage sur des propriétés globales du corps pur dans le cas du modèle de Fiolhais, soit par suite d'un paramétrage optimal sur le facteur de structure dans le cas du modèle de Shaw local. Dans les deux cas, la transférabilité du pseudopotentiel semble alors assurée ou améliorée.

Il en résulte que nous pensons que les études sur des alliages métalliques liquides binaires ou multicomposants qui continuent à faire l'objet de nombreuses études spécialisé en métallurgie peuvent être poursuivies, en utilisant la méthodologie développée dans la présente étude en particulier comme guide pour des approches plus élaborées. La première étape étant l'optimisation de pseudopotentiel locaux pour en améliorer la transférabilité du métal pur à l'alliage.

Parmi les développements possibles de ce travail, on peut considérer l'amélioration méthodologique concernant la détermination des facteurs de structure aux petits angles. Il s'agirait d'utiliser une méthode plus précise et moins restrictive que la RPA (qui est souvent trop rudimentaire lorsque les potentiels attractifs interioniques deviennent trop intenses ou non additifs) mais néanmoins suffisamment rapide et fiable. La résolution d'équations intégrales de type MHNC pour les mélanges est à envisager, bien qu'il ne soit pas certain que la détermination des facteurs de structure aux petits angles soit un problème simple avec cette méthode. De même, les techniques numériques d'amélioration de la résolution de la DM aux petits angles sont à l'étude.

L'étude d'autres alliages à seuil de démixtion, que nous n'avons pas abordée ici, est une voie intéressante à explorer, notamment concernant des alliages à forts enjeux technologiques comme BiPb ou les alliages de métaux de transition. Récemment des pseudopotentiels locaux

## Conclusion générale

bien connus comme celui de Harisson et et Wills ont été reconsidérés (Dubinin et coll. 2007\*)  
La problématique principale est dans les différents cas celle de la détermination d'un pseudopotentiel local représentatif du corps pur.

---

\* Dubinin N. E, Son L.D. and Vatolin N. A. *Wills-Harrison approach to the thermodynamic of binary transition metals alloys*, LAM 13 Int. Conf. Ekaterinburg 2007.

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Interaction effective interionique dans les alliages d'après la théorie des pseudopotentiels.....</b>	<b>6</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>6</b>
<b>II. Description quantique du métal : énergie totale et fonction d'onde.....</b>	<b>6</b>
II.1 Approximation adiabatique.....	7
II.2 Approximation du champ moyen : hamiltonien monoélectronique.....	7
II.3 L'approximation des petits cœurs.....	8
III. Méthode des pseudopotentiels : énergie des électrons de conduction et interaction effective interionique.....	9
III.1 Pseudopotentiels .....	9
III.2 Développement en perturbation de l'énergie des électrons de valence.....	10
III. 3 Facteur de forme individuelécranté.....	11
III. 4 Défaut (ou lacune) de charge.....	12
III.5 Ecrantage du pseudopotentiel .....	13
III.6 Correction de champ local.....	16
III.7 Energie du métal et potentiel effectif interionique.....	18
<b>IV. Modèles de pseudopotentiels.....</b>	<b>19</b>
IV.1 Modèles non locaux du pseudopotentiel électron-ion .....	19
IV.2 Modèles locaux.....	22
IV.3 Extension du formalisme aux alliages.....	26
<b>V. Illustration des facteurs de forme et des interactions effectives utilisés.....</b>	<b>26</b>
V.1 Paramètres des divers modèles.....	27
V.2 Facteur de forme et potentiels effectifs.....	28
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>31</b>
<b>Bibliographie du chapitre I.....</b>	<b>32</b>

<b>Chapitre II : Méthodes de détermination de la structure des liquides et cas des métaux liquides.....</b>	<b>33</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>33</b>
II. Définition des grandeurs structurales.....	34
II.1 Cas d'un liquide monocomposant .....	34
II.2 Cas d'un mélange liquide binaire.....	35
<b>III. Relations entre structure, fonctions et variables thermodynamiques.....</b>	<b>37</b>
<b>IV. Méthodes théoriques de détermination des fonctions de corrélation.....</b>	<b>39</b>
IV.1 Introduction.....	39
IV.2 Equation de Born-Yvon-Green (BYG) .....	39
IV.3 Equation d'Ornstein-Zernike (EOZ).....	40
IV.4 Fermeture de Percus-Yevick (PY) .....	40
IV. 5 Fermetures HNC (Hypernetted chain, HNC), RHNC et MHNC.....	41
IV.6 Approximation sphérique moyenne ou fermeture MSA.....	41
<b>V. Méthodes de perturbation .....</b>	<b>42</b>
V.1 Principe.....	42
V.2 L'approximation de la phase aléatoire ou RPA.....	43
V. 3 L'ORPA .....	44
V.4 Commentaires sur la RPA et l'ORPA .....	46
<b>VI. Méthodes de simulations numériques.....</b>	<b>48</b>
VI.1 Historique de la simulation.....	48
VI. 2 Principe de la dynamique moléculaire.....	49
VI.3 Conduite d'un programme de DM dans le cas des alliages métalliques .....	51
<b>Bibliographie du chapitre II.....</b>	<b>54</b>
<b>Chapitre III : Alliages métalliques à seuil de démixtion .....</b>	<b>55</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>55</b>
<b>II. Méthodes énergétiques et méthodes structurales de détermination de la démixtion... </b>	<b>57</b>
II.1 Allure générale de SCC (0) à partir de considérations énergétiques .....	59
II.2 Relation entre SCC(0) et les interactions effectives interatomiques ou moléculaires.....	63
<b>III. Discussion et conclusion.....</b>	<b>64</b>
<b>Bibliographie du chapitre III.....</b>	<b>67</b>

<b>Chapitre IV : Influence de la dissymétrie de taille des composants sur la stabilité de phase des mélanges .....</b>	<b>68</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>68</b>
<b>II. Recherche d'une équation d'état analytique du mélange de sphères dures selon la méthode d'Henderson et coll. (1998) .....</b>	<b>70</b>
II.1 Choix d'expressions ad hoc et commentaires.....	72
II.2 Résultats et discussion : binodales et $g_{ab}$ .....	74
<b>III. Discussion.....</b>	<b>84</b>
<b>IV. Conclusions.....</b>	<b>85</b>
IV.1 Conclusion concernant les mélanges binaires de sphères dures.....	85
IV.2 Conclusion concernant de possibles effets de taille dans des alliages métalliques.....	86
<b>Bibliographie du chapitre IV.....</b>	<b>87</b>

<b>Chapitre V : Démixtion et interaction effective de paire issues de la théorie des pseudopotentiels.....</b>	<b>88</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>88</b>
<b>II. Facteurs de structure des métaux liquides purs Li, Na, Al et In, obtenus par différents modèles de pseudopotentiels. ....</b>	<b>91</b>
II.1 Lithium .....	91
II.2 Sodium .....	96
II.3 Aluminium .....	100
II.4 Indium .....	104
<b>III. Alliages .....</b>	<b>107</b>
III.1 Potentiels interioniques effectifs.....	107
III.2. AlIn.....	110
III.2 Facteurs de structure.....	112
III.3 Quelques comparaisons aux calculs par dynamique moléculaire et aux résultats expérimentaux.....	124
<b>Discussion.....</b>	<b>138</b>
<b>Bibliographie du chapitre V.....</b>	<b>140</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>142</b>