



**HAL**  
open science

**Etude par dynamique moléculaire de la structure atomique et de la compressibilité isotherme de métaux liquides. Calcul de la diffusion et de la viscosité de soudures sans plomb par le formalisme de Green-Kubo**

Mohamed Mouas

► **To cite this version:**

Mohamed Mouas. Etude par dynamique moléculaire de la structure atomique et de la compressibilité isotherme de métaux liquides. Calcul de la diffusion et de la viscosité de soudures sans plomb par le formalisme de Green-Kubo. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0057 . tel-01749228

**HAL Id: tel-01749228**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749228v1>**

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>

UNIVERSITÉ DE LORRAINE  
U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées (SciFA)  
École Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires (SESAMES)

## THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Lorraine  
*Spécialité : Physique de la Matière Condensée*

par

**Mohamed MOUAS**

*Titre :*

**Étude par dynamique moléculaire de la structure atomique  
et de la compressibilité isotherme de métaux liquides.  
Calcul de la diffusion et de la viscosité de soudures sans  
plomb par le formalisme de Green-Kubo.**

Soutenue publiquement le 17 juillet 2012  
devant le jury composé de :

S. G. FRIES	Docteur, Université de la Ruhr, Bochum, Allemagne	Rapporteur
M. C. REGNAUT	Professeur des Universités, Université Paris Est Créteil	Rapporteur
J.-G. GASSER	Professeur des Universités, Université de Lorraine	Directeur de thèse
S. HELLAL	Professeur des Universités, Université de Tizi-Ouzou, Algérie	Co-directeur de thèse
S. BELOUETTAR	HDR, Centre Henri Tudor, Centre Henri Tudor, Luxembourg	Co-encadrant
A. BEN ABDELLAH	Professeur des Universités, Université d'Abdelmalek Essaadi, Maroc	Examineur
B. GROSDIDIER	Maître de conférences HDR, Université de Lorraine	Examineur
J.-F. WAX	Maître de conférences HDR, Université de Lorraine	Examineur
A. MAKRADI	HDR, Centre Henri Tudor, Centre Henri Tudor, Luxembourg	Invité



*A mes chers parents,  
à mes grands-parents,  
à mes frères et sœurs,  
à Tassa,  
à tous les membres de ma famille,  
à mes amies et amis,  
...*

*« La limite idéale vers laquelle tend la nouvelle organisation du travail est celle où le travail se bornerait à cette seule forme de l'action : l'initiative. »  
[Jean Fourastié] Extrait de *Le grand espoir du XXe siècle.**

## *REMERCIEMENT*

*Ce travail a été réalisé au 'Department of Advanced Materials and Structures (AMS)' : «Modeling and Simulation unit (ModSi)» du Centre de Recherche Public Henri Tudor à Esch-sur-Alzette au Luxembourg et au « Laboratoire de Chimie et Physique, Approche Multiéchelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), de l'Institut de Chimie, Physique et Matériaux, de l'université de Lorraine à Metz, en France. Il doit beaucoup au financement du Fonds National de la Recherche (FNR) du Grand-Duché du Luxembourg (TR-PHD BFR08/106). Qu'il en soit remercié. Ces présents travaux ont pu être menés à bien grâce au cluster de calcul de Pole Messin de modélisation et de simulation (PMMS) de l'Institut de Chimie, de Physique et des Matériaux de Metz.*

*Je souhaite témoigner toute ma reconnaissance à mes responsables, Messieurs S. Belouettar et A. Makradi, qui ont dirigé mes travaux au Luxembourg, qui m'ont accueilli au sein du CRP Henri Tudor et m'ont permis de réaliser cette thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur le professeur J.G. Gasser de l'université de Metz (LCP-A2MC) qui m'a guidé d'une façon que j'ai particulièrement appréciée et qui m'a accordé sa confiance en m'accueillant dans son équipe de recherche. Il a suivi ce travail avec rigueur en prodiguant ses précieux conseils scientifiques et techniques.*

*Ma profonde reconnaissance s'adresse à Monsieur le professeur S. Hellal de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en Algérie qui a aussi suivi et guidé mes travaux tout au long de cette période. Sa rigueur et ses compétences m'ont permis de profiter de ses grandes connaissances. Sa compréhension et sa bonne humeur m'ont été d'une aide appréciable dans la réalisation de ce travail.*

*Un grand merci à B. Grosdidier pour les nombreuses discussions et pour son soutien scientifique, ainsi qu'à I. Kaban et Y. Plevachuk pour m'avoir communiqué leurs données expérimentales.*

*J'exprime également ma reconnaissance à Madame S. G. Fries et à Monsieur M. C. Regnaut pour avoir accepté de rapporter sur ce travail et à J.-F. Wax et A. Ben Abdellah, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à K. Khalouk et C. Perrin-Mozet ainsi qu'à Madame F. Gasser pour leur soutien moral et la bonne ambiance qu'ils ont créés au sein du laboratoire, à qui je souhaite une bonne santé, une heureuse et longue vie.*

*Je remercie également l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation dans le cadre de l'Ecole Doctorale SESAMES.*

*Bien sûr je ne veux pas oublier de remercier D. Es Sbihi et N. Harchaoui pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Ma gratitude va également à tout le personnel du CRP Henri Tudor sans oublier les doctorants Moumnassi, Nasser, Guidoni, Kamel, Yazid, Ho, Yao, Mohamed, Rachid, Duk, Gaston... et à tous ceux qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin, pour la finalisation de ce travail. Je remercie aussi en particulier tous mes amis et collègues du LCP-A2MC à Metz et mes amis footeux avec lesquels j'ai passé des bons moments. Mes amis M. Khaled, K. Lounis, A. Achouri, M. Agouni, K. Fetouhi, L. Abadlia, B. Boussad, S. Smail, A. Darjaoui, M. Mansour, H. Elmandoub, C. Zemori, K. Bennfetoum, D. Berrache, H. Harfoush, N. Remdhane, Z. Marsa, O. Owad, N. Mokrani, H. Igue... sans oublier mon cousin A. Mouas et mes oncles S. Mansour, M. Bellili, M. Khaled et toute leur famille.*

*Enfin, un grand merci à tous mes collègues pour leur soutien moral, amical et leur bonne humeur.*

*Je remercie du plus profond de mon cœur toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes parents et tous les membres de ma famille pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années. Je ne remerciais jamais assez Tassadit pour son soutien moral, pour ses encouragements et pour avoir été toujours à mes côtés.*

*Que les personnes que j'aurais pu oublier dans ces remerciements me pardonnent !*





# Avant-propos

Nos principaux résultats reportés dans cette thèse, ont été réalisés grâce à des outils de calculs théoriques qui pour la plupart ont été développés au laboratoire actuellement de Chimie et Physique Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Institut de Chimie, Physique et Matériaux, de l'université de Lorraine. Ces outils sont de deux sortes :

A/ Les codes de calculs des potentiels d'interactions dans les métaux et alliages liquides

- Potentiel modèle «first principles » de Shaw: Van der Lugt, J. F. Wax, J.G. Gasser, S. Hellal
- Potentiel ab-initio de Bachelet-Hamann-Schlüter : N. Koubaa, J.G. Gasser, S. Hellal
- Potentiel modèle de Fiolhais et al. : N. Harchaoui, M. Mouas
- Potentiel modèle de Shaw (version opérateur local) : M. Nigon, D. Es Sbihi, M. Mouas

B/ Les codes de dynamique moléculaires : B. Grosdidier, J.G. Gasser, S. Hellal

**Résumé :** Les propriétés physiques et thermodynamiques des métaux liquides dépendent de la structure électronique. La structure ionique est décrite soit par la fonction de corrélation de paires dans l'espace réel ou par le facteur de structure dans l'espace réciproque. Celui-ci est directement accessible par diffraction de neutrons ou de rayons X. Le formalisme du pseudopotentiel nous permet de construire le potentiel effectif interionique, ce dernier est utilisé dans la simulation par dynamique moléculaire pour étudier les propriétés statiques comme la structure atomique et les propriétés dynamiques comme la diffusion et la viscosité. Les calculs ont été faits pour l'étain liquide, pour les métaux nobles ainsi que pour leurs alliages constituant les soudures sans plomb.

Nous décrivons dans le premier chapitre les différentes propriétés des métaux liquides. Dans le chapitre II, nous présentons le formalisme du pseudopotentiel et la méthode de simulation par dynamique moléculaire. Dans le chapitre III, nous testons d'abord différents pseudopotentiels sur l'étain liquide et nous prouvons que le pseudopotentiel de Shaw local est le seul qui décrit d'une manière correcte la structure atomique. On utilise ensuite ce potentiel pour déterminer le coefficient de diffusion à partir de la fonction d'autocorrélation de vitesse et de sa transformée de Fourier: la densité spectrale. La viscosité de cisaillement est enfin calculée, pour la première fois à notre connaissance, pour l'étain liquide en utilisant la formule de Green-Kubo par intégration de la fonction d'autocorrélation des contraintes.

Il est aussi particulièrement difficile de décrire correctement les métaux nobles avec la théorie des pseudopotentiels. En effet leur densité d'états est influencée par leur bande d. Pour surmonter cette difficulté, nous associons le concept de valence effective au potentiel de Shaw local. Les facteurs de structure calculés en fonction de la température sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. L'adéquation du choix du pseudopotentiel est confirmée par les résultats des coefficients de diffusion et de viscosités de cisaillement. Les propriétés des métaux purs et des alliages (soudures sans plomb) calculées en fonction de la température sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, prouvant que le pseudopotentiel est transférable aux alliages. Cela confirme notre choix initial du pseudopotentiel local de Shaw et l'introduction du concept de valence effective.

Une bonne connaissance de la diffusion et de la viscosité est très importante d'un point de vue industriel pour comprendre les problèmes technologiques liés au mouillage des substrats par les soudures et à la formation d'intermétalliques entre les soudures et le substrat.

**Mots-clés :** Model de pseudopotentiel, Dynamique Moléculaire, Formalisme de Green-Kubo, Métaux liquides, Structure atomique, Propriétés du transport atomique, Coefficient de diffusion et viscosité, Compressibilité isotherme

**Abstract:** The physical and thermodynamical properties of liquid metals depend on the electronic structure. The ionic structure is described either by the pair correlation function in real space or by the structure factor in reciprocal space which is directly accessible by neutrons or X rays diffraction measurements. Pseudopotential formalism allows us to construct an ionic effective potential. It is used in Molecular Dynamics simulation to study the static properties like the atomic structure and the dynamic ones like diffusion and viscosity. These calculations have been done for liquid tin, for noble metals and for their alloys forming lead-free solders.

We first describe in chapter I the different properties of liquid metals. In chapter II we present the pseudopotential formalism and the Molecular Dynamics method. In chapter III we first test different pseudopotentials on liquid tin and we prove that the Shaw local model potential is the only one able to describe adequately the atomic structure. Then we used it to determine the diffusion coefficient from the velocity autocorrelation function and from its Fourier transform: the spectral density. Finally, we calculated, for the first time to our knowledge, the shear viscosity of liquid tin with Green-Kubo formula by integrating the stress autocorrelation function.

It is also particularly difficult to describe correctly liquid noble metals with pseudopotentials since their density of states is influenced by their d band. To overcome this difficulty we associate the concept of effective valence (determined theoretically) to the Shaw local potential. The calculated structure factors as function of temperature are in a very good agreement with the experimental ones. The adequacy of the choice of our pseudopotential is confirmed by the results of diffusion coefficients and shear viscosities. The properties of pure metals and alloys (lead free solders) as function of temperature are in good agreement with experimental values proving that the Shaw local pseudopotential is transferable to alloys. This confirms our initial choice of pseudopotential and effective valence.

Having a good knowledge of diffusion and viscosity is very important from an industrial point of view. Indeed, we need understanding technological problems linked to the wetting of a solder on a substrate and to the formation of intermetallics between the solder and the substrate.

# Table des matières

<b>Introduction générale.</b>	1
<b>PREMIERE PARTIE</b>	
<b>Fondements théoriques des propriétés statiques et dynamiques des liquides métalliques</b>	
<b><u>Chapitre I : Propriétés statiques et dynamiques des liquides métalliques</u></b>	
<b>I. Introduction.</b>	5
<b>II. Propriétés structurales des métaux liquides.</b>	6
2.1. Fonction de distribution radiale $g(r)$ .	7
2.2. Facteur de structure statique $S(q)$ .	9
2.3. Cas des alliages liquides binaires.	10
2.4. Compressibilité isotherme $\chi_T$ et potentiel d'ordre.	12
<b>III. Propriétés de transport atomique.</b>	15
3.1. Mouvement brownien.	15
3.2. Propriétés individuelles des métaux liquides.	17
3.2.1. L'autodiffusion.	17
3.2.1.1. Déplacement quadratique moyen.	18
3.2.1.2. Fonction d'autocorrélation des vitesses.	19
3.2.1.3. Densité spectrale.	21
3.2.1.4. Fonction mémoire.	23
3.2.3. Extension aux alliages binaires : l'interdiffusion.	25
3.3. Propriétés collectives des métaux liquides.	26
3.3.1. Fonction de diffusion intermédiaire.	27

3.3.2. Facteur de structure dynamique.	28
3.3.3. Viscosité de cisaillement et viscosité de volume.	29
<b>IV. Propriétés de surface : tension superficielle.</b>	<b>33</b>
Bibliographie.	34
<b><u>Chapitre II : Des interactions interatomiques aux propriétés statiques et dynamiques par simulation numérique</u></b>	
<b>I. Introduction.</b>	<b>35</b>
<b>II. L'énergie totale d'un métal : approximations fondamentales.</b>	<b>36</b>
2.1. Approximation des bandes rigides (« frozen-core » approximation).	36
2.2. Approximation adiabatique.	37
2.3. Approximation du champ auto-congruent : hamiltonien selfconsistent.	38
<b>III. Méthode du pseudopotentiel.</b>	<b>40</b>
3.1. Principes de base et construction formelle.	40
3.2. Théorie de la réponse linéaire : écrantage diélectrique.	44
3.2.1. Généralités.	44
3.2.2. Quelques expressions de la correction du champ local.	45
3.3.2 Décomposition du pseudopotentiel dans l'espace réel et dans l'espace réciproque.	47
<b>IV. Familles de pseudopotentiels.</b>	<b>49</b>
4.1. Pseudopotentiels construits à partir d'une approche opérationnelle.	50
4.2. Pseudopotentiels modèles « first principles » de type Heine-Abarenkov.	51
4.3. Pseudopotentiels <i>ab initio</i> dits à norme conservée.	52
4.4. Pseudopotentiels « ultra-soft » de Vanderbilt.	52
4.5. Pseudopotentiels empiriques et semi-empiriques.	53
<b>V. Niveaux d'énergie monoélectronique à l'ordre 2 du développement Rayleigh - Schrödinger.</b>	<b>55</b>
<b>VI. L'énergie totale d'un métal et le potentiel effectif interionique.</b>	<b>56</b>
<b>VII. Extension du formalisme à un alliage binaire.</b>	<b>57</b>

<b>VIII. Modèles de pseudopotentiels choisis.</b>	58
<b>IX. Méthodes de simulations numériques par la dynamique moléculaire.</b>	60
9.1. Les interactions inter atomiques : description par un potentiel de paires.	60
9.2. Méthodes de simulations numériques : historique.	63
9.3. Fondements de la dynamique moléculaire.	64
9.4. Algorithme de Verlet.	65
9.5. Mise en œuvre d'une expérience de simulation numérique.	66
9.6. Les applications de la dynamique moléculaire à la physique des liquides.	67
9.6.1. Calcul de la structure ionique.	68
9.6.2. Calcul de propriétés dynamiques.	68
<b>Bibliographie.</b>	70
<b>DEUXIEME PARTIE</b>	
<b>Résultats des calculs des propriétés statiques et dynamiques des liquides métalliques</b>	
<b>Introduction.</b>	73
<b><u>Chapitre III : Propriétés statiques et dynamiques de l'étain liquide</u></b>	
<b>I. Introduction.</b>	75
<b>II. Conditions des calculs.</b>	75
<b>III. Potentiel effectif interionique par NLOMP, BHS et Fiolhais.</b>	77
<b>IV. Fonction de distribution radiale.</b>	79
<b>V. Densité d'état de l'étain liquide.</b>	81
<b>VI. Potentiel effectif interionique à partir du pseudopotentiel d'Ashcroft.</b>	82
<b>VII. Potentiel effectif interionique à partir du pseudopotentiel de Shaw local.</b>	84
7.1 Effet du paramètre de cœur du modèle non écranté.	84
7.2 Effet de l'écrantage.	84
7.3. Distribution des vitesses et des énergies.	86

7.4 Energie totale et dépendance du volume.	87
<b>VIII. Diffusion et viscosité de l'étain liquide par dynamique moléculaire en utilisant la relation de Green-Kubo.</b>	88
<b>IX. Conclusions.</b>	104
<b>Bibliographie.</b>	105
<b><u>Chapitre IV : Propriétés statiques et dynamiques des métaux nobles liquides</u></b>	
<b>I. Introduction.</b>	107
<b>II. Densité d'états et concept de valence effective.</b>	107
<b>III. Etude de la structure du cuivre liquide.</b>	110
3.1. Potentiels effectifs du cuivre liquide.	110
3.2. Fonction de distribution radiale et facteur de structure.	111
3.3. Comparaison de l'effet des pseudopotentiels LOMP et ECP.	113
<b>IV. Etude de la structure de l'argent et de l'or liquide.</b>	114
<b>V. Propriétés statiques en fonction de la température.</b>	117
5.1. Structure en fonction de la température.	117
5.2. Compressibilité isotherme.	121
5.3. Nombre de coordination.	122
<b>VI. Etude de la diffusion.</b>	123
6.1. Fonction d'autocorrelation des vitesses et densités spectrales.	123
6.2. Coefficient d'autodiffusion des métaux nobles.	127
<b>VII. Etude de la viscosité.</b>	132
7.1. Fonction d'autocorrélation de contraintes et leurs intégrales.	132
7.2. Viscosité des métaux nobles.	136
<b>VII. Conclusions.</b>	140
<b>Bibliographie.</b>	140

<b><u>Chapitre V : Propriétés statiques et dynamiques d'alliages constituant des soudures sans plomb</u></b>	
<b>I. Introduction.</b>	143
<b>II. Etude de la structure de l'alliage Sn-Cu.</b>	144
2.1. Etude de la structure de l'alliage Sn <sub>95,6%</sub> Cu <sub>4,4%</sub> .	145
2.1.1. Potentiels effectifs partiels.	145
2.1.2. Fonctions de distributions radiales partielles.	146
2.1.3. Nombre de coordination.	147
2.1.4. Facteurs de structures partiels.	148
2.1.5. Facteur de structure total.	149
3.2. Etude de la structure de l'alliage eutectique Sn <sub>98,7%</sub> Cu <sub>1,3%</sub> .	150
3.2.1. Potentiels effectifs partiels.	151
3.2.2. Fonctions de distributions radiales partielles.	152
3.2.3. Facteur de structure total.	153
<b>III. Etude de la structure de l'alliage eutectique Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub>.</b>	155
3.1. Potentiels effectifs partiels.	155
3.2. Fonctions de distributions radiales partielles.	157
3.3. Facteur de structure total.	158
<b>IV. Etude de la diffusion.</b>	160
4.1. Diffusion dans l'alliage Sn <sub>95,6%</sub> Cu <sub>4,4%</sub> .	160
4.2. Diffusion dans l'eutectique Sn <sub>98,7%</sub> Cu <sub>1,3%</sub> .	162
4.3. Diffusion dans l'eutectique Sn <sub>96,2%</sub> Ag <sub>3,8%</sub> .	164
<b>V. Etude de la viscosité.</b>	166
5.1. Fonction d'autocorrélation des contraintes des alliages Sn <sub>95,6%</sub> Cu <sub>4,4%</sub> , Sn <sub>98,7%</sub> Cu <sub>1,3%</sub> et Sn <sub>96,2%</sub> Ag <sub>3,8%</sub> .	166
5.2. Viscosité des alliages Sn <sub>95,6%</sub> Cu <sub>4,4%</sub> et Sn <sub>98,7%</sub> Cu <sub>1,3%</sub> en fonction de la température	170

5.3. Viscosité de l'alliage Sn-Cu en fonction de la concentration.	172
5.4. Viscosité de l'alliage $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$ en fonction de la température.	174
<b>VI. Conclusions.</b>	175
<b>Bibliographie.</b>	175
<b>Conclusion générale.</b>	183
<b>ANNEXE.</b>	
<b>Annexe 1 : Constantes physiques et systèmes d'unités utilisés.</b>	187
<b>Annexe 2 : Pseudopotentiels utilisés.</b>	190
<b>Annexe 3 : Une étude préliminaire de la structure des métaux solides.</b>	198



# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

Le processus de solidification des métaux et des alliages liquides, notamment des soudures et brasures, gouverne les propriétés de la phase finale. Ce sont par exemple, les propriétés mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques ou autres. Pour cibler quelques propriétés souhaitées, susceptibles d'avoir un impact industriel, le processus de solidification doit être contrôlé. Ceci demande une compréhension à un niveau fondamental des propriétés physiques de la phase liquide. Les plus importantes sont alors les propriétés structurales et les propriétés dynamiques. La connaissance précise des premières est un préalable aux calculs des grandeurs thermodynamiques ; l'étude théorique des secondes aide à la compréhension des phénomènes de transport atomique : diffusion, viscosité et conductivité thermique. En fin de compte, c'est à partir d'une description à l'échelle microscopique que l'on peut éventuellement prédire son comportement général et ses principales caractéristiques. Dans ce contexte, la tension superficielle ou inter-faciale, l'aptitude à l'étalement et la mouillabilité sont autant de problèmes technologiques importants des soudures et plus particulièrement des "soudures sans plomb". D'un point de vue industriel, nous devons en effet comprendre comment un alliage liquide s'étale sur un substrat solide (le plus souvent en cuivre ou en nickel) et la façon dont les atomes du substrat migrent dans la soudure fondue. Quand une goutte de soudure est déposée sur un substrat, elle s'étale jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint avec un certain angle de mouillage (propriétés interfaciales) à moins qu'elle ne solidifie avant. En raison de la cinétique d'échange de chaleur, le processus pourra être interrompu avant que l'équilibre ne soit atteint. La conductivité thermique, l'échange de chaleur avec l'environnement et la viscosité sont des propriétés concernées par ce processus industriel. Quand une goutte de soudure est déposée sur un substrat, il y a création d'une phase intermétallique due à des phénomènes de diffusion (aussi longtemps que la soudure est liquide) à l'interface entre le substrat et la soudure. Les propriétés mécaniques de l'interface dépendent fortement des phénomènes de diffusion. Ces problèmes technologiques sont liés à des propriétés fondamentales comme la viscosité et la diffusion. Comme précisé ci-dessus, une soudure doit répondre à certains critères physico-chimiques de mouillabilité, d'aptitude à l'étalement et d'adhérence au substrat. Mais il faut aussi prendre en compte l'aspect économique (disponibilité et coût des matériaux) et environnemental (pollution, toxicité).

Récemment, il a été montré expérimentalement [Popel *et al.* J. Non-Cryst. Solids **353**, 3243 (2007) ; Yagodin *et al.* Mater Sci.: **45**, 2035 (2010)] que la température maximale atteinte par un fluide et la durée de maintien à cette température ont une influence sur la nature de l'alliage solide obtenu par solidification. Par ailleurs, des solides très différents peuvent être obtenus selon que les liaisons sont fortement hétérocoordonnées ou qu'elles présentent une préférence à l'homocoordination (alliage homotectique ou à "seuil de démixtion").

Ce travail est essentiellement consacré à des calculs théoriques relatifs à la structure ionique et aux propriétés de transport atomique de l'étain (Sn), de métaux nobles (Cu, Ag, Au) et des alliages à base de ces éléments ( $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$ ,  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$ ,  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$ ). Tous sont en phase liquide. Notre étude théorique s'inscrit dans une thématique plus large que sont les « soudures sans plomb » et les soudures dite « à hautes températures ». L'intérêt, pour des raisons évidentes, pour ce type de soudures est tempéré par des défis technologiques. Ceux-ci sont actuellement pris en charge par une communauté scientifique la plus large. Au niveau européen, le projet « COST 531 » pour les "soudures sans plomb" et le projet « COST MP0602 » pour les soudures à hautes températures, en ont été l'illustration. L'un des problèmes technologiques posés et non le moindre, est l'apparition de composées intermétalliques à l'interface entre la soudure (Sn, Ag, Cu...) et le substrat (Cu, Ni, Au, Pd...).

L'objet du projet COST était d'abord technologique. Il concerne les problèmes des soudures dans les circuits microélectroniques. Une soudure ou brasure est un alliage de deux à cinq composants de concentrations très variées. De ce point de vue, plusieurs milliers de soudures sont possibles et il est vain de supposer qu'elles peuvent être toutes caractérisées par des mesures expérimentales. Une bonne soudure doit adhérer au substrat. Par conséquent il faut qu'il soit bien « mouillé ». La soudure à l'état liquide doit avoir une faible viscosité de manière à s'étaler rapidement sur le substrat, bien conduire l'électricité, résister aux chocs mécaniques. Elle doit aussi être stable d'un point de vue cristallographique (pas de croissance d'aiguilles à partir de la soudure). Ces problèmes ont été étudiés par environ quarante laboratoires de plus de vingt pays européens. Notre laboratoire messin a contribué à ces études en adoptant deux stratégies. La première est l'élaboration de techniques expérimentales pour des mesures de résistivité, du pouvoir thermoélectrique. La seconde est une approche théorique utile pour l'interprétation des

mesures expérimentales. Les points de départ de ces calculs théoriques sont l'emploi des potentiels « muffin-tin » et des pseudopotentiels de type *ab initio* ou de type « first principles ». Les méthodes de simulations numériques (dynamique moléculaire) s'avèrent être alors, de puissants outils de calculs lorsqu'on passe au stade des propriétés structurales et à celui des propriétés dynamiques des métaux liquides. Le cadre théorique que nous avons utilisé pour l'étude du transport atomique est le formalisme de Green-Kubo. Celui-ci, exact, est une expression du théorème dit de « fluctuation-dissipation ».

Dans nos applications aux métaux nobles, à l'étain et à trois alliages à base de ces éléments, ceux-ci constituant une famille de “soudures sans plomb”, nous avons dans une première étape, construit un potentiel effectif de paires qui donne une bonne représentation des interactions interioniques. Outre l'interaction électrostatique directe entre ions, ce potentiel effectif comprend une contribution due aux électrons de conduction. Cette dernière est, pour une très grande part, responsable de la liaison métallique dont le traitement quantique indispensable relève des techniques de résolution des « problèmes à N-corps ». Ceci signifie que les propriétés physiques calculées (thermodynamiques, structurales, dynamiques, etc.) dépendent fortement de la manière dont sont menés les calculs de la structure électronique.

Le formalisme que nous avons développé à l'université de Lorraine est celui des pseudopotentiels modèles pour représenter l'interaction ion-électron de conduction. Il est bien connu que le choix du modèle de pseudopotentiel et la manière de mener les calculs de la structure électroniques (théorie des perturbations, fonction diélectrique, etc.) sont déterminants. Un test extrêmement sensible de la qualité d'un modèle de pseudopotentiel est son aptitude à décrire la structure ionique du liquide étudié. Les premiers modèles développés pour nos applications sont : le pseudopotentiel optimisé de Shaw (**NLOMP**) dans sa version « first principles », le modèle *ab initio* de Bachelet *et al.* (**BHS**) et enfin le modèle de Fiolhais *et al.* Contrairement aux deux premiers, celui-ci est conçu pour l'état solide. Malheureusement, aucun de ces modèles ne décrit correctement la structure ionique des métaux et alliages étudiés.

Nous avons en fin de compte opté pour le modèle de pseudopotentiel de Shaw (**LOMP**) dans sa version « opérateur local », en ayant à l'esprit que son unique paramètre, s'il est correctement ajusté, peut inclure de manière implicite une grande part de la structure électronique complexe des métaux étudiés. Il s'avère que ce modèle conduit à des potentiels effectifs de paires

plus réalistes. Lorsqu'ils sont utilisés dans des « expériences » de simulations numériques par dynamique moléculaire, ils décrivent de manière raisonnable la structure ionique de chacun des métaux et alliages étudiés. C'est avec ce modèle que nos calculs théoriques ont été étendus aux propriétés de transport atomique, à savoir : la diffusion et la viscosité. Pour ces dernières, l'outil d'étude est la mécanique statistique avec comme corolaire l'emploi systématique des fonctions de corrélations temporelles déterminées par la dynamique moléculaire. Pour l'étude de la diffusion la fonction d'autocorrélation de vitesse et sa fonction spectrale jouent un rôle important. La viscosité de cisaillement est enfin calculée, pour la première fois à notre connaissance, pour l'étain liquide en utilisant la formule de Green-Kubo par intégration de la fonction d'autocorrélation des contraintes.

L'ensemble de nos résultats relatifs à la structure ionique ou aux propriétés de transport ont été confrontés aux données expérimentales, lorsqu'elles existent. Ils ont été comparés à d'autres calculs théoriques, ceux-ci étant relativement rares concernant les métaux et alliages étudiés. Il en résulte que le modèle LOMP, construit pour les métaux purs, est transférable à un environnement d'alliage. Dans un travail préliminaire reporté dans l'annexe 3, nous avons envisagé d'étudier la transférabilité du modèle pour un environnement qui est celui de l'état solide. Les résultats sont surprenants et les conséquences prometteuses.

**Première partie**  
**Fondements théoriques des propriétés statiques  
et dynamiques des liquides métalliques**





**Chapitre I**  
**Propriétés statiques et dynamiques des liquides  
métalliques**



## I. Introduction

Les propriétés de la matière dense désordonnée sont intimement liées à la structure atomique qui, à l'échelle microscopique, caractérise l'ordre à courte distance. Celui-ci est le résultat d'un compromis entre deux tendances : l'une concerne le désordre d'origine entropique qui augmente avec la température ; la seconde, gouvernée par les interactions interatomiques, est la tendance à l'ordre qui devient prépondérante à basse température. De ce point de vue, on caractérise trois états de la matière : le solide cristallin pour lequel les positions moyennes des atomes sont celles d'un réseau périodique tridimensionnel, le liquide et le gaz pour lesquels les trajectoires des atomes résultent de mouvements chaotiques induits par des collisions successives. L'état liquide se distingue de l'état gazeux par une densité élevée et une fréquence beaucoup plus grande de ces collisions. D'autres états de la matière existent mais à strictement parler, ce ne sont pas des états thermodynamiques stables ; on peut citer entre autres : l'état amorphe, le liquide en surfusion.

La mécanique statistique appliquée à la matière dense désordonnée est essentiellement fondée sur l'emploi des fonctions de corrélations spatiales. Celles-ci sont une description quantitative de la structure atomique. Pour les fluides simples tels que les métaux liquides, la fonction de distribution radiale  $g(r)$  est une mesure très précise de l'ordre à courte distance. Sa contrepartie dans l'espace réciproque est le facteur de structure statique  $S(q)$  [1-5]. L'intérêt que suscite ce dernier réside dans le fait qu'il est accessible par des expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons. D'un point de vue théorique, le comportement de l'une ou l'autre de ces deux grandeurs structurales, reflète la nature des interactions interatomiques. Les propriétés thermodynamiques d'un liquide pour lequel ces interactions sont modélisées par un potentiel de paires  $V_{\text{eff}}(r)$ , peuvent être calculées à partir de la connaissance précise de ce dernier et de  $g(r)$ .

Les interactions interatomiques sont également à l'origine des propriétés dynamiques de la matière. Le cadre théorique pour les étudier est basé sur l'emploi des fonctions de corrélations spatio-temporelles et sur des résultats importants de la physique statistique notamment le théorème de « fluctuation-dissipation » [1]. Quelques-unes des propriétés dynamiques relatives au transport atomique dans le formalisme de Green-Kubo [2, 6, 7, 8], sont simplement décrites par des fonctions de corrélation temporelles. Ces propriétés concernent principalement le processus de diffusion, la viscosité et la conductivité thermique ionique. Dans notre travail, nous

accordons une importance moindre à cette dernière propriété. En effet, dans le cas des métaux, la contribution électronique à la conductivité thermique est de loin prépondérante. En outre, nous éludons les phénomènes d'influences réciproques entre ces différents processus (effet Soret et effet Dufour [9], etc.). Les études expérimentales les concernant sont pour le moins difficiles et donc rares. En fin de compte, nous nous proposons simplement, dans ce chapitre, de cerner les principaux aspects des propriétés statiques et dynamiques des métaux liquides.

## **II. Propriétés structurales des métaux liquides**

La structure atomique parfaitement ordonnée des solides cristallins est décrite par les lois bien connues de la cristallographie. Par contre, l'étude quantitative de la structure atomique de la matière dense désordonnée a pour fondement les lois de la mécanique statistique. Le concept de fonctions de distributions dans des sous-espaces de phases et celui de fonctions de corrélations sont d'une extrême importance pour décrire le désordre structural. D'un point de vue théorique, ces fonctions obéissent à des équations établies indépendamment par plusieurs auteurs au milieu du XX<sup>e</sup> siècle. Ces équations connues sous le nom de « hiérarchie de Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (BBKGY) » [1] dérivent du théorème de Liouville. Ultérieurement, des hypothèses supplémentaires simplificatrices apportées à ces équations ont été le point de départ de théories statistiques pour le calcul des deux plus importantes grandeurs structurales, suffisantes pour mesurer l'ordre à courte distance des fluides simples : la fonction de distribution radiale  $g(r)$  dans l'espace réel et le facteur de structure  $S(q)$  dans l'espace réciproque [5]. D'autres approches théoriques existent quant à la détermination de ces deux fonctions. On peut citer celles fondées sur l'utilisation de l'équation d'Ornstein-Zernike (OZ) associée à l'équation de Percus-Yevick et celles regroupées sous le nom générique de : « méthodes de perturbations thermodynamiques ». Parmi celles-ci, la méthode ORPA (Optimized Random Phase Approximation) qui est une version plus raffinée de la RPA (Random Phase Approximation), a reçu des développements importants par Regnaut [10] qui l'a appliquée aux métaux liquides. Malgré tout et en dépit de leur élégance et de leur degré de sophistication, ces méthodes s'appuient sur des hypothèses simplificatrices et d'inévitables approximations. Actuellement, avec le développement de l'informatique, elles ont cédé le pas aux méthodes modernes de

simulations numériques telles que la méthode Monte Carlo et la « dynamique moléculaire » (voir chapitre II). Pour peu que les interactions interioniques soient convenablement représentées, les calculs des propriétés de la matière via ces méthodes sont exactes.

### 2.1. Fonction de distribution radiale $g(r)$

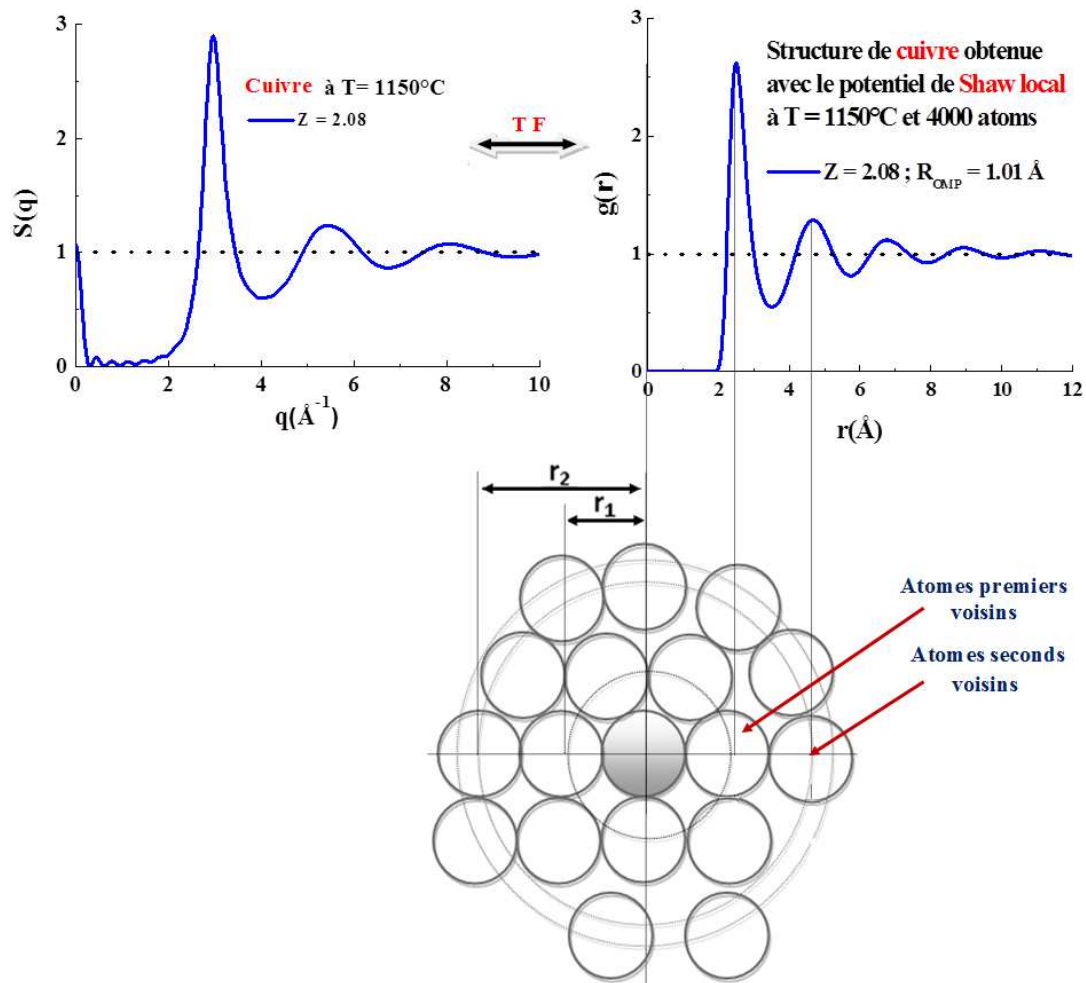
Cette fonction a l'interprétation simple suivante :  $g(r)$  est la probabilité que deux atomes d'un liquide se trouvent à une distance «  $r$  » l'un de l'autre. Si la densité atomique moyenne du liquide supposé homogène est  $\rho = N/\Omega$ , où  $N$  est le nombre d'atomes contenus dans un volume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

$$g(r) = \frac{N!}{\rho^2 (N-2)!} \frac{1}{p_N} \int \dots \int \exp \left[ -U_t / (k_B T) \right] d^3 R_3 \dots d^3 R_N, \quad (1.1)$$

où  $p_N$  désigne la fonction de partition,  $U_t$  est l'énergie potentielle totale et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Pour un fluide simple, c'est-à-dire non moléculaire, la fonction de distribution radiale  $g(r)$  ne dépend que de la distance interatomique  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . La fonction  $g(r)$  peut être définie autrement en considérant le nombre d'atomes  $dn(r)$  présents dans une couche sphérique d'épaisseur  $dr$  située à la distance  $r$  d'un atome pris comme référence :

$$g(r) = \frac{dn(r)}{4\pi r^2 \rho dr}. \quad (1.2)$$

Dans le cas des métaux liquides, la fonction de distribution radiale a l'allure représentée sur la figure (1.1).



**Figure 1.1 :** Facteur de structure théorique  $S(q)$  et fonction de distribution radiale  $g(r)$  du cuivre à  $1150^\circ\text{C}$ . Ces fonctions sont calculées en utilisant le pseudopotentiel de Shaw local LOMP et la simulation numérique dynamique moléculaire (chapitre 2).

La fonction de distribution radiale montre que la fonction de distribution radiale  $g(r)$  est nulle en-dessous d'un diamètre de cœur  $\sigma_C$ . C'est la plus courte distance en dessous de laquelle deux atomes ne peuvent pas s'interpénétrer. A des distances supérieures à  $\sigma_C$ , la courbe présente une suite d'oscillations amorties avec un premier pic d'amplitude maximale. La position de ce pic correspond à la distance moyenne entre proches voisins. Les autres pics secondaires correspondent aux couches d'atomes successives ; leurs amplitudes diminuent et tendent vers

l'unité. Ceci signifie que les mouvements de deux atomes séparés par plusieurs distances interatomiques moyennes ne sont plus corrélés. La fonction de distribution radiale (RDF) définit en moyenne, le nombre de particules  $dn(r)$  comprises dans l'intervalle  $r$  à  $r+dr$  d'une particule de référence :

$$dn(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) dr . \quad (1.3)$$

Il peut être intégré de façon à estimer le nombre moyen d'atomes proches voisins d'un autre atome pris comme référence : c'est le nombre de coordination ou la coordinence  $N_C$  :

$$N_C = \int_{r_1}^{r_2} n(r) dr . \quad (1.4)$$

Les bornes d'intégration  $r_1$  et  $r_2$  dans l'équation (1.4) sont définies de plusieurs manières par Waseda [5]. Dans nos calculs de la coordinence, nous avons choisi celle la plus utilisée dans la littérature et pour laquelle  $r_2$  indique la position du premier minimum de la fonction RDF .

## 2.2. Facteur de structure statique $S(q)$

Le facteur de structure statique  $S(q)$  est obtenu par transformation de Fourier de la fonction de corrélation  $h(r) = g(r) - 1$  [5] :

$$S(q) - 1 = \rho \int_0^{\infty} d^3\vec{r} [g(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) . \quad (1.5)$$

Pour un système homogène et isotrope, la fonction  $g(r)$  a une symétrie sphérique de sorte que l'équation (1.4) devient :

$$S(q) - 1 = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr . \quad (1.6)$$

D'un autre côté, la connaissance de  $S(q)$  permet d'accéder à la fonction  $g(r)$  par une transformation de Fourier inverse :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi \rho} \int_0^{\infty} q^2 [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dq . \quad (1.7)$$

Le comportement du facteur de structure statique d'un élément chimique selon sa position dans le tableau périodique a été discuté par Waseda [5]. La figure (1.1) montre son comportement : un premier pic intense localisé à  $q = q_p$  qui, pour un liquide simple, est caractéristique d'une distance interatomique moyenne  $d \approx 2\pi/q_p$  ; ce pic est suivi d'oscillations d'amplitudes décroissantes autour de la valeur unité ; une valeur de  $S(0)$  relativement petite mais non nulle. Cette dernière valeur mesure les corrélations interatomiques pour des distances élevées ; elle est étroitement liée à la compressibilité isotherme du liquide (voir plus loin son expression (1.15)).

### 2.3. Cas des alliages liquides binaires

Un alliage binaire constitué de  $N$  atomes dont  $N_1$  sont de la première espèce chimique et  $N_2$  sont de la seconde, est caractérisé par les concentrations molaires partielles de ses constituants :  $\{c_\alpha = N_\alpha/N ; \alpha = 1, 2\}$ . Les densités particulières relatives à chacune des espèces sont alors :  $\{\rho_\alpha = \rho c_\alpha ; \alpha = 1, 2\}$ . Pour un alliage, les interactions sont décrites par trois potentiels effectifs correspondant aux trois paires d'atomes de natures différentes. De la même manière, la structure atomique de l'alliage est représentée par trois fonctions de distribution radiales :  $\{g_{\alpha\beta}(r) ; \alpha \text{ et } \beta = 1, 2\}$ . Le comportement de ces fonctions de corrélation partielles est intimement lié à la nature des interactions interatomiques. La fonction  $g_{\alpha\beta}(r)$  a une interprétation analogue à celle donnée pour un liquide pur. En effet, si  $dn_{\alpha\beta}(r)$  est le nombre d'atomes de type  $\beta$  présents dans une couche sphérique d'épaisseur «  $dr$  » située à une distance  $r$  d'un autre atome de type  $\alpha$ , alors :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 \rho_\beta dr} \quad (1.8)$$

Pour un alliage binaire homogène, les fonctions de corrélations partielles ne dépendront que de la distance «  $r$  » entre deux particules.

Historiquement, trois formalismes ont été développés pour définir les facteurs de structures partiels associés aux fonctions de distribution radiales précédentes. Deux sont en fait



équivalents : celui donné par Ashcroft et Langreth (AL, 1967) [5] et celui proposée par Faber et Ziman (FZ, 1972) [5] pour l'étude des propriétés de transport électronique des alliages métalliques. Dans le troisième formalisme proposé par Bhatia et Thornton (1970) [5], la signification des composantes partielles est totalement différente. Dans la représentation d'Ashcroft-Langreth, les facteurs de structure partiels sont calculés à partir de  $g_{\alpha\beta}(r)$  comme suit :

$$S_{\alpha\beta}^{AL}(q) = \delta_{\alpha\beta} + (c_{\alpha}c_{\beta})^{1/2} \rho \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (1.9)$$

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

$$S_{\text{total}}(q) = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 (c_{\alpha}c_{\beta})^{1/2} \frac{f_{\alpha}f_{\beta}}{\langle f^2 \rangle} S_{\alpha\beta}^{AL}(q), \quad (1.10)$$

telle que les  $f_{\alpha}$  sont les amplitudes des facteurs de diffusion atomiques mesurés et rapportés dans la littérature. On définit les moyennes pondérées :  $\langle f \rangle = \sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} f_{\alpha}$  et  $\langle f^2 \rangle = \sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} f_{\alpha}^2$ .

Les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman sont définis de manière légèrement différente :

$$S_{\alpha\beta}^{FZ}(q) = 1 + \rho \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (1.11)$$

Le facteur de structure total de Faber-Ziman est alors calculé par l'équation suivante :

$$S_{\text{total}}(q) = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 c_{\alpha}c_{\beta} \frac{f_{\alpha}f_{\beta}}{\langle f \rangle^2} S_{\alpha\beta}^{FZ}(q) \quad (1.12)$$

Le dernier formalisme est celui de Bhatia-Thornton. Les facteurs de structure partiels sont généralement notés  $S_{nn}(q)$ ,  $S_{cc}(q)$  et  $S_{nc}(q)$ . Pour les alliages binaires, leurs expressions sont des combinaisons linéaires des facteurs de structures partiels d'Ashcroft-Langreth ou de Faber et Ziman [5]:

Ashcroft - Langreth  $\rightarrow$  Bhatia - Thornton

$$S_{nn}(\mathbf{q}) = c_1 S_{11}^{AL}(\mathbf{q}) + c_2 S_{22}^{AL}(\mathbf{q}) + 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}^{AL}(\mathbf{q}), \quad (1.13a)$$

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = c_1 c_2 [c_2 S_{11}^{AL}(\mathbf{q}) + c_1 S_{22}^{AL}(\mathbf{q}) - 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}^{AL}(\mathbf{q})], \quad (1.13b)$$

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = c_1 c_2 [S_{11}^{AL}(\mathbf{q}) - S_{22}^{AL}(\mathbf{q}) + (c_2 - c_1) S_{12}^{AL}(\mathbf{q}) / (c_1 c_2)^{1/2}]. \quad (1.13c)$$

Faber - Ziman → Bhatia - Thornton

$$S_{nn}(\mathbf{q}) = c_1^2 S_{11}^{FZ}(\mathbf{q}) + c_2^2 S_{22}^{FZ}(\mathbf{q}) + 2c_1 c_2 S_{12}^{FZ}(\mathbf{q}), \quad (1.14a)$$

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = c_1 c_2 [1 + c_1 c_2 (S_{11}^{FZ}(\mathbf{q}) + S_{22}^{FZ}(\mathbf{q}) - 2S_{12}^{FZ}(\mathbf{q}))], \quad (1.14b)$$

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = c_1 c_2 [c_1 (S_{11}^{FZ}(\mathbf{q}) - S_{12}^{FZ}(\mathbf{q})) - c_2 (S_{22}^{FZ}(\mathbf{q}) - S_{12}^{FZ}(\mathbf{q}))]. \quad (1.14c)$$

Les facteurs de structure partiels traduisent respectivement les corrélations entre les fluctuations de densité (ordre topologique) et les corrélations entre les fluctuations de concentration (ordre chimique). Le terme croisé  $S_{nc}(\mathbf{q})$  qui décrit les corrélations entre les fluctuations de densité et les fluctuations de concentrations renseigne sur ce qui est communément appelé l'«effet de taille».

#### 2.4. Compressibilité isotherme $\chi_T$ et potentiel d'ordre

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

$$\chi_T = -\frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_T, \quad (1.15.a)$$

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

$$S(0) = \chi_T \rho k_B T, \quad (1.15.b)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $m$  est la masse de la particule et  $T$ , la température de calcul.

Une expression plus précise est la suivante [11]:

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T(\rho, T) = 1 + \rho \int dr [g(r, \rho, T) - 1], \quad (1.15.c)$$

C'est cette dernière équation qu'il faut prendre en compte si le potentiel dépend de la densité  $\rho$ .

D'autres expressions relatives aux calculs des grandeurs thermodynamiques sont données dans la littérature lorsque l'énergie potentielle totale est exprimée au moyen d'une somme d'interactions de  $U(r)$ . Pour un liquide pur, on peut rappeler les expressions bien connues [1] de :

- l'énergie interne par atome :

$$U = \frac{3}{2} k_B T + E_v + 2\pi \rho \int_0^{\infty} g(r) u(r) r^2 dr . \quad (1.16)$$

- l'équation d'état :

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial E_v}{\partial \rho} - \frac{2\pi \rho^2}{3} \int_0^{\infty} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr . \quad (1.17)$$

Les équations précédentes peuvent être étendues aux alliages :

$$U = \frac{3}{2} k_B T + E_v + 2\pi \rho \sum_{\alpha, \beta} c_\alpha c_\beta \int_0^{\infty} u_{\alpha\beta}(r) g_{\alpha\beta}(r) r^3 dr . \quad (1.18)$$

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial E_v}{\partial \rho} - \frac{2\pi}{3} \sum_{\alpha, \beta} \rho_\alpha \rho_\beta \int_0^{\infty} g_{\alpha\beta}(r) \frac{du_{\alpha\beta}(r)}{dr} r^3 dr . \quad (1.19)$$

Dans ces équations  $E_v$  désigne la contribution, rapportée à un atome, à l'énergie interne qui est indépendant de la structure : c'est le terme de volume. Enfin, le formalisme de Bhatia-Thornton [5] permet de préciser certaines limites thermodynamiques utiles. Ainsi,

$$S_{CC}(0) = \frac{N}{k_B T} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c_1^2} \right)_{T,P,N}^{-1} , \quad S_{nc}(0) = -\delta S_{CC}(0) \text{ et } S_{nn}(0) = \rho k_B T \chi_T + \delta^2 S_{CC}(0) \quad (1.20)$$

où  $G$ , et  $\delta$  et  $\chi_T$  sont respectivement, l'enthalpie libre de Gibbs, le facteur de dilatation

volumique  $\delta = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial c_1} \right)_{T,P,N}$  et la compressibilité isotherme  $\chi_T$  de l'alliage.

En utilisant les facteurs de structures partiels d'Ashcroft-Langreth, on obtient :

$$\chi_T \rho k_B T = \frac{S_{11}^{AL}(0) S_{22}^{AL}(0) - (S_{12}^{AL}(0))^2}{c_1 S_{11}^{AL}(0) + c_2 S_{22}^{AL}(0) - 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}^{AL}(0)} , \quad (1.21)$$

ou à partir de ceux de Faber-Ziman :

$$\chi_{T\rho} k_B T = \frac{(c_1 S_{11}^{FZ}(0) + c_2)(c_2 S_{22}^{FZ}(0) + c_1) - c_1 c_2 (S_{12}^{FZ}(0) - 1)^2}{1 + c_1 c_2 (S_{11}^{FZ}(0) + S_{22}^{FZ}(0) - 2S_{12}^{FZ}(0))}. \quad (1.22)$$

L'étude des fluctuations thermodynamiques dans un alliage à seuil de démixtion (ou homocoordonné) montre que la valeur de  $S_{cc}(0)$  diverge aux conditions critiques de la séparation de phases. De manière générale, une tendance à une séparation de phases est constatée si la condition  $S_{cc}(0) > c_1 c_2$  est vérifiée. Par contre, si  $S_{cc}(0) \approx c_1 c_2$ , l'alliage est idéal ou de substitution. Si  $S_{cc}(0) < c_1 c_2$  le système montre une tendance à l'hétérocoordination. La transformée de Fourier de  $S_{cc}(q)/c_1 c_2 - 1$  est donnée par (Bhatia et Thornton 1970) :

$$\frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{\rho r} \frac{1}{c_1 c_2} \int_0^\infty q \left\{ \frac{S_{cc}(q)}{c_1 c_2} - 1 \right\} \sin(qr) dq = \frac{g_{cc}(r)}{(c_1 c_2)^2} = g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r). \quad (1.23)$$

L'équation précédente définit la fonction de distribution radiale concentration-concentration  $g_{cc}(r)$ . Cette fonction est utile en ce qu'elle indique la nature de l'alliage : système homocoordonné ou hétéroordonné. Le facteur de structure partiel  $S_{cc}(q)$  nous permet d'accéder approximativement au potentiel d'ordre de l'alliage [5] de la manière suivante :

$$V_{ord}(r) \cong \frac{k_B T}{4\pi^3 \rho} \int_0^\infty \left( \frac{1}{c_1 c_2} - \frac{1}{S_{cc}(q)} \right) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq. \quad (1.24)$$

Ce potentiel d'ordre s'exprime en termes de potentiels effectifs de paires comme suit [12] :

$$V_{ord}(r) = V_{12}(r) - \frac{V_{11}(r) + V_{22}(r)}{2}. \quad (1.25)$$

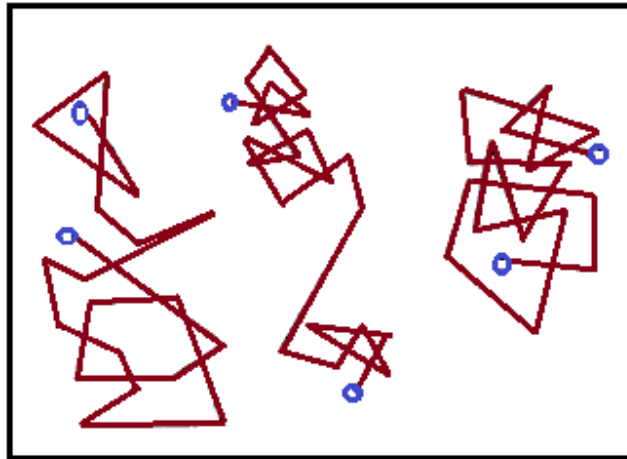
La tendance à la démixtion apparaît lorsque  $V_{ord}(r)$  est positif.

### **III. Propriétés de transport atomique**

Dans un fluide, les atomes subissent de fréquentes collisions au cours desquelles se produisent des transferts d'énergie et de quantité de mouvement : leurs trajectoires chaotiques sont celles d'un mouvement brownien. Leur dynamique est correctement décrite par l'équation de Boltzmann lorsque la densité du fluide est relativement petite (cas d'un gaz). Concernant les fluides denses tels que les métaux liquides, ce sont les fonctions de corrélations temporelles ou spatiotemporelles qui offrent le cadre théorique pour étudier à l'échelle microscopique les propriétés dynamiques.

#### **3.1. Mouvement brownien**

Les mouvements chaotiques des atomes dans un métal liquide s'effectuent sous l'effet de l'agitation thermique. Au cours de ces mouvements, les atomes entrent en collision les uns avec les autres ainsi qu'avec les parois de l'enceinte de confinement, en exerçant une pression. Dans un liquide, la trajectoire en zig-zag d'un atome (figure 1.2) résulte d'une combinaison d'un mouvement vibratoire dû aux collisions aléatoires successives (à une fréquence de l'ordre de  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz) avec des atomes voisins immédiats (c'est l'effet de cage) et d'un mouvement diffusif. En un sens et de manière imagée, le mouvement d'un atome dans un liquide est analogue à celui d'une petite particule de dimension typique de  $1\mu\text{m}$  en suspension dans un liquide, ce mouvement est appelé «mouvement brownien».



**Figure 1.2 :** mouvement brownien « type » de trois particules dans un liquide.

En 1908, Langevin décrit ce type mouvement diffusif en supposant que la particule en question est soumise à une force de « frottement visqueux » caractérisée par un coefficient de friction  $f$  et à une force de nature stochastique. L'équation du mouvement de la particule de masse  $m$  est depuis lors appelée « équation de Langevin ». Cette équation combinée avec la relation d'Einstein donnant la moyenne quadratique du déplacement de la particule, montre que le coefficient de diffusion  $D$  et le coefficient de friction  $f$  sont liés par la relation :

$$D = \frac{k_B T}{mf} . \quad (1.26)$$

Dans le cadre de l'hydrodynamique, il peut être établi également des relations plus ou moins exactes entre le coefficient de friction  $f$  et la viscosité de cisaillement  $\eta$  (viscosité dynamique). Les plus montrées dans la littérature sont la relation de Stokes-Einstein et celle de Sutherland-Einstein mieux adaptée pour les métaux liquides (voir plus loin). La relation de Nernst-Einstein suivante définit la mobilité  $\mu$  des particules :

$$D = k_B T \mu . \quad (1.27)$$

### **3.2. Propriétés individuelles des métaux liquides**

En physique statistique, la fonction de partition est d'une extrême importance pour calculer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques d'un système en équilibre thermique. En revanche, ce sont les fonctions de corrélation spatiales ou spatiotemporelles qui sont à la base des théories statistiques conduisant aux propriétés physiques statiques ou dynamiques. Les phénomènes associés, notamment le transport atomique, constituent une classe importante de ces propriétés dynamiques.

Dans le cas des métaux liquides, ce sont les fonctions de corrélation qui jouent le rôle de la fonction de partition pour les processus équilibrés, ces fonctions de corrélation dépendantes du temps nous permettent de connaître et de comprendre les propriétés statiques et dynamiques des métaux liquides comme la diffusion, la conductivité thermique et la viscosité. Dans un fluide, à l'inverse des solides cristallins pour lesquels les atomes vibrent autour de positions d'équilibre, les atomes parcourent des distances suivant des trajectoires chaotiques, d'autant plus grandes que le temps considéré est important. Le phénomène de diffusion des atomes, des molécules et autres entités décrit la migration des atomes au sein d'un système donné. Il détermine la cinétique d'un grand nombre de transformations de phases [8, 13]. La diffusion peut décrire plusieurs phénomènes. Quand il s'agit des atomes de même espèce, on a affaire à l'autodiffusion, c'est le cas des métaux purs. Quand il s'agit des atomes d'espèces différentes, on a affaire à l'interdiffusion. Un troisième cas est l'hétérodiffusion: il s'agit de sauts effectués par une impureté sous l'effet de l'agitation thermique dans une espèce constituée par des atomes différents.

#### **3.2.1. L'autodiffusion**

Les idées de base sur la diffusion à l'état liquide furent émises par Fick en 1855 [14], elles ont été généralisées par la suite aux cas des gaz et des solides. La diffusion est liée directement au mouvement des molécules, ions ou atomes, par l'agitation thermique. Cette propriété est observée à l'échelle macroscopique à chaque fois qu'il existe une différence de concentration non compensée par une action extérieure telle qu'une force de gravitation, une force centrifuge ou un champ électrique (s'il s'agit de particules chargées telles que des ions). Les liquides ont une capacité à former une surface libre qui les distingue des gaz qui occupent tout le volume accessible par le système. La diffusion apparaît comme un transport de matière ayant pour effet

de supprimer tout gradient de concentration, elle ne prend pas la même importance suivant les différents états de la matière : dans le cas des gaz, elle est définie par le libre parcours moyen, distance moyenne parcourue par les molécules entre deux collisions, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est de  $0,5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  environ. Dans le cas des liquides, le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de la distance entre particules. Son coefficient de diffusion est de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  environ. Dans le cas des solides, il y a très peu de diffusion. La température induit une vibration des atomes autour d'une position d'équilibre. Dans quelques rares cas, l'énergie cinétique permet à une particule de se déplacer. Le coefficient de diffusion des solides est de l'ordre de  $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Dans la littérature, les valeurs de diffusion sont très dispersées, toute comparaison est une tâche très complexe. Ceci est notamment dû à des phénomènes importants qui faussent les mesures. Différents protocoles expérimentaux ont été décrits dans la littérature [15-22]. Itami et al. [15] notent qu'une différence de 800% peut être observée entre les différentes mesures, qu'elles soient réalisées sur terre ou en microgravité. La convection et les vibrations ont été citées comme éléments susceptibles d'expliquer ces différences. Plus récemment, plusieurs auteurs ont mesuré le coefficient de diffusion avec une technique à capillaire long [15, 23] ou avec une cellule à cisaillement [19, 20] en microgravité. Avec ces techniques récentes, les résultats sont moins dispersés. Pour éviter d'être dépendant des mesures très imprécises, plusieurs méthodes ont été utilisées pour calculer le transport atomique des métaux liquides. La diffusion est caractérisée par le coefficient d'autodiffusion  $D$  calculé en prenant la limite à grand temps du déplacement quadratique moyen par la formule d'Einstein. Ce calcul est brouillé par le bruit statistique. Il nécessite des simulations sur un intervalle de temps très long pour atteindre la valeur asymptotique de la courbe du déplacement quadratique moyen afin de calculer la pente qui définit le coefficient de diffusion suivant la relation d'Einstein. Le coefficient d'autodiffusion peut aussi être calculé par la fonction d'autocorrélation des vitesses, connues sous la relation de Green-Kubo (GK). Le coefficient de diffusion est l'intégrale de cette fonction qui diminue rapidement avec le temps pour atteindre la valeur zéro.

### **3.2.1.1. Déplacement quadratique moyen**

Les trajectoires des particules sont générées par la Dynamique Moléculaire (DM), elles nous permettent d'examiner les propriétés de transport atomique. On peut calculer le coefficient



d'autodiffusion  $D$  au moyen du déplacement quadratique moyen d'une particule  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  à l'instant  $t$  par la relation d'Einstein [1, 6]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle \Delta r^2(t) \rangle. \quad (1.28)$$

$$\text{Où } \langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle$$

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

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \equiv \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle, \quad (1.29)$$

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

$$0 \leq t \leq t_1 \quad \Rightarrow \quad \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{M} \cdot t^2. \quad (1.30.a)$$

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

$$t_1 \leq t \leq t_2 \quad \Rightarrow \quad \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(t_1)\|^2 \rangle \approx \text{constant}, \quad (1.30.b)$$

$$t_2 \leq t \quad \Rightarrow \quad \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(t_2)\|^2 \rangle \approx 6D \cdot t, \quad (1.30.c)$$

Cette dernière relation est en accord avec la relation d'Einstein (1.28).

### 3.2.1.2. Fonction d'autocorrélation des vitesses

Le coefficient de diffusion  $D$  peut être calculé de manière très simple en utilisant la fonction d'autocorrélation des vitesses (VAF)  $Z(t)$  de la particule  $a$ . Pour un fluide en équilibre, on peut tirer profit de l'invariance par translation dans le temps de la fonction VAF, pour écrire :

$$\langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle \equiv \langle \vec{v}(t' - t'') \cdot \vec{v}(0) \rangle \equiv \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle. \quad (1.31)$$

En faisant le changement de variable  $\tau = t' - t''$  dans l'intégrale de (1.31), celle-ci devient :

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \equiv \int_0^t dt' \int_{t'-\tau}^{t'} d\tau \langle \vec{v}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle. \quad (1.32)$$

Le coefficient d'autodiffusion  $D$  est calculé au temps  $t$  pour chaque particule «a» par l'intégrale sur la VAF [1, 6]  $Z(t)$  à trois dimensions. La VAF est définie comme suit :

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle. \quad (1.33)$$

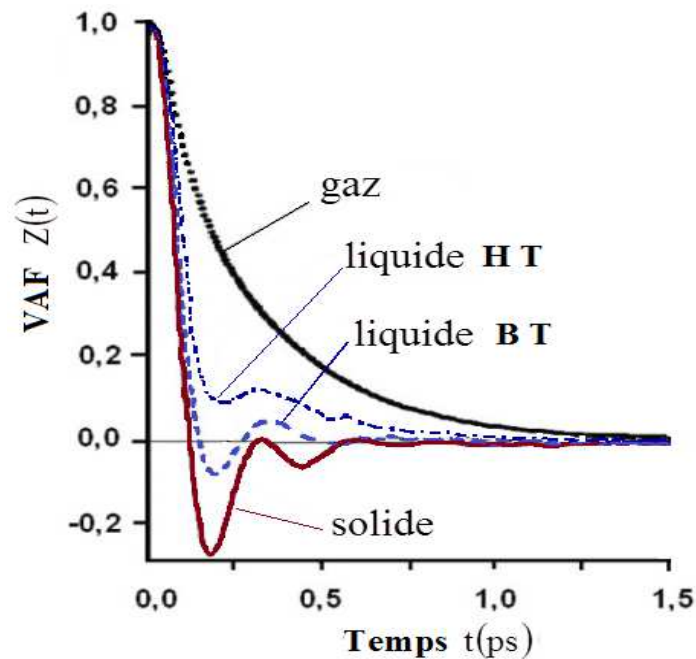
La VAF normalisée correspond à :  $Z_N(t) = Z(t)/Z(0)$

où  $Z(0) = \frac{3k_B T}{m}$ . Le coefficient d'autodiffusion est relié à la VAF par la relation d'Einstein suivante :

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt. \quad (1.34)$$

La fonction d'autocorrélation des vitesses  $Z(t)$  donne une description appropriée du mouvement aléatoire d'une particule dans un liquide. Cette description est parfois mieux appréhendée par sa fonction spectrale  $\psi(\omega)$  définie au paragraphe § 3.2.1.3. Sur la figure (1.3), on présente la fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes associée aux trois états : gaz, liquide et solide, en distinguant les basses et les hautes températures.

L'amortissement de cette fonction signifie que les particules ne sont plus corrélées cinétiquement après un laps de temps. Les particules ne sont pas corrélées dans le cas des gaz [24]. Les parties négatives sont dues aux effets de rétrodiffusion des particules en raison de leur réflexion dans une « cage ».



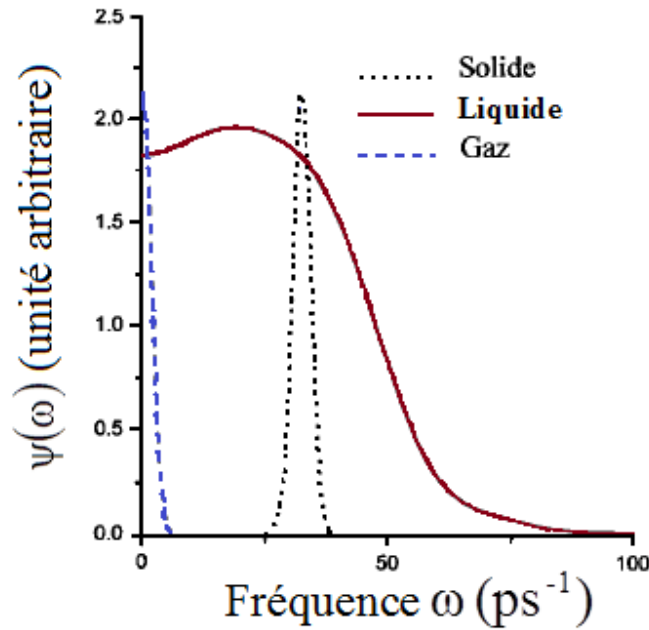
**Figure 1.3 :** Fonction d'autocorrelation des vitesses des atomes dans les trois cas de la matière en distinguant les basses et les hautes températures (BT et HT) [24].

### 3.2.1.3. Densité spectrale

La densité spectrale  $\psi(\omega)$  est une fonction mathématique définie par une analyse de Fourier d'une fonction aléatoire  $X(t)$  [25]. La moyenne du produit de cette dernière fonction à 0 et à  $t$  nous permet de calculer la fonction d'autocorrelation  $Z(t)$  donnée sous la forme suivante :

$$Z(t) = \langle x(t)x(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(\tau)x(t+\tau) d\tau. \quad (1.35)$$

Sur la figure (1.4), on présente la densité spectrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules dans les différents états de la matière.



**Figure 1.4:** Densité spectrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules définie pour les gaz, solides et liquides [25].

Des fréquences caractéristiques de leurs mouvements dans les trois états de la matière sont mises en évidence. La densité spectrale  $\psi(\omega)$  est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $Z(t)$  :

$$\psi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.36)$$

Il s'en suit :  $\psi(0) = D/\pi$

Il est à noter que la densité spectrale est l'analogue de la densité d'état des phonons dans l'espace des fréquences pour un solide. Il a été montré que pour des temps suffisamment longs, la fonction VAF suit un comportement asymptotique en  $\sim t^{-3/2}$  [26-30]. De ce fait on peut obtenir le développement suivant de la fonction spectrale [8]:

$$\psi(\omega) \approx \frac{D}{\pi} + a_1 \omega^{1/2} + a_2 \omega + a_3 \omega^{3/2} + \dots \quad (1.37)$$

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

où  $\eta$  est la viscosité. Dans un liquide, on s'attend à ce que le mouvement des particules soit à la fois diffusif et vibrationnel. Le caractère vibrationnel est une réminiscence de l'état solide (cage) à basse température.

#### 3.2.1.4. Fonction mémoire

Toute fonction de corrélation  $C(t)$  est liée à une fonction mémoire  $M(t)$ , qui est très utile pour la compréhension des phénomènes dynamiques qui se déroulent dans des systèmes de particules en interactions. Le formalisme de la fonction mémoire est une extension de l'équation de Langevin pour étudier le mouvement brownien des particules dans un liquide, ce formalisme est introduit par Zwanzig [31] et Mori [32] pour comprendre le comportement dynamique d'un liquide en tenant compte de l'effet retardé des forces de frottement dans le système étudié. La fonction  $M(t)$  peut être calculée à partir de la fonction d'autocorrelation des vitesses en utilisant soit la transformée de Laplace, soit la discrétisation et la résolution de l'équation de Volterra pour construire la solution par approximations successives [24, 25] :

$$\frac{\partial Z(t)}{\partial t} = - \int_0^t M(t - \tau) Z(\tau) d\tau \quad , \quad (1.38)$$

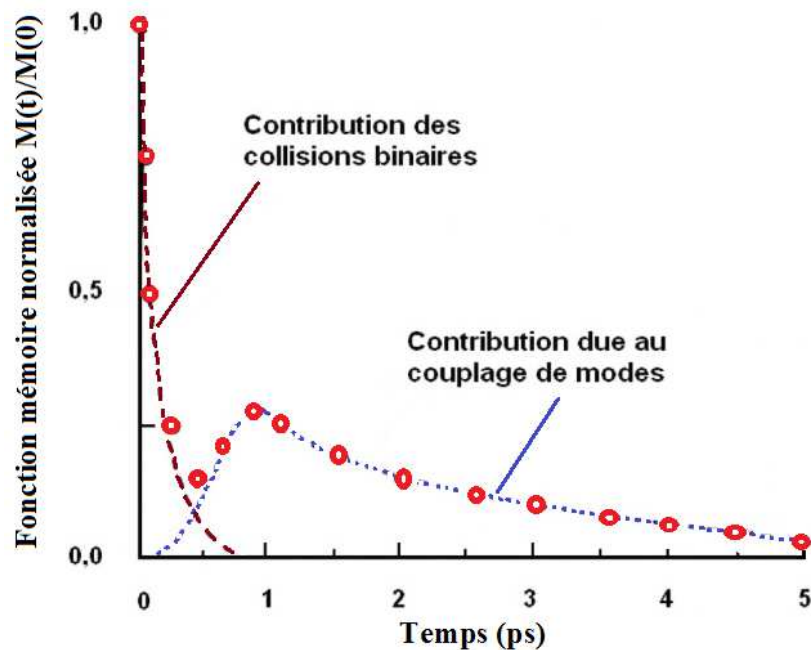
où  $M(t)$  et  $Z(t)$  sont respectivement la fonction mémoire et la fonction d'autocorrelation de vitesse. Il faut noter que le passage de  $Z(t)$  vers  $M(t)$  n'est pas simple. Albaki dans sa thèse [25], a utilisé deux méthodes : l'une consiste simultanément à combiner les transformées de Laplace et de Fourier (qui est un calcul instable), la deuxième méthode est fondée sur l'utilisation de la dérivée de l'équation de Volterra avant de réaliser l'intégration numérique par la formule de Gregory [25]. Par contre, le passage de  $M(t)$  vers  $Z(t)$  est réalisé par l'utilisation de la transformée de Laplace directe et inverse ou par une discrétisation en utilisant la méthode des trapèzes (qui est suffisante). La fonction mémoire peut être calculée par simulation numérique en utilisant plusieurs fonctions analytiques. La fonction  $M(t)$  qui s'ajuste le mieux sur les résultats de simulation a pour expression [24, 32]:

$$M(t) = \Omega_0^2 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) + \beta t^4 \exp(-\gamma t) \quad , \quad (1.39)$$

où  $\tau$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont ici des paramètres d'ajustement. La valeur  $M(0) = \Omega_0^2$  est calculée par la théorie microscopique [24]. Cette fonction peut être écrite en fonction de deux termes : un terme dû aux collisions binaires atome-atome  $M_B(t)$  et un terme de couplage des modes dû à l'influence des contraintes collectivement imposées par les atomes voisins :

$$M(t) = M_B(t) + M_C(t) . \quad (1.40)$$

La première contribution d'après Bretonnet [24] est fortement localisée dans le temps et l'espace, elle s'amortit rapidement vers zéro. Par contre la deuxième contribution présente un faible maximum et un temps de relaxation d'un ordre de grandeur supérieur à celui dû au mécanisme des collisions binaires (figure 1.5).



**Figure 1.5** : Fonction mémoire du rubidium surfondu. Les points correspondent aux résultats de simulation numérique [24].

### 3.2.2. Extension aux alliages binaires : l'interdiffusion

Dans le cas de la diffusion dans un alliage binaire, les différents coefficients de diffusion sont définis par plusieurs fonctions de corrélations des vitesses [1, 2, 33] caractérisant chaque interaction :

$$Z_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{3} c_{\alpha} c_{\beta} N \langle [\bar{u}_{\alpha}(t) - \bar{u}_{\beta}(t)] \cdot [\bar{u}_{\alpha}(0) - \bar{u}_{\beta}(0)] \rangle \quad (1.41)$$

où  $N$  est le nombre total d'atomes,  $c_{\alpha} = N_{\alpha}/N$  est la concentration molaire de l'espèce chimique  $\alpha$ . Dans cette équation, on considère les centres d'inertie de chaque espèce d'atomes, ainsi, la vitesse à l'instant  $t$  du centre d'inertie des atomes de type  $\alpha$  est :

$$\bar{u}_{\alpha}(t) = \frac{1}{c_{\alpha} N} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \bar{u}_{\alpha}^i(t) \quad (1.42)$$

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

- une partie « self » ou « auto » :  $Z_{\alpha\beta}^{\text{Self}}(t) = c_{\beta} Z_{\alpha}^{\text{Self}}(t) + c_{\alpha} Z_{\beta}^{\text{Self}}(t) \quad (1.43)$

Les  $Z_{\alpha\beta}^{\text{Self}}(t)$  sont des fonctions d'autocorrélation des vitesses relatives à chacune des espèces chimiques. Elles sont définies par (1.33) comme pour les substances pures.

- une contribution « distincte »  $Z_{\alpha\beta}^{\text{d}}(t)$  qui caractérise l'interaction de atomes différents ; de sorte que :

$$Z_{\alpha\beta}(t) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) Z_{\alpha\beta}^{\text{Self}}(t) + c_{\alpha} c_{\beta} Z_{\alpha\beta}^{\text{d}}(t) \quad (1.44)$$

$\delta_{\alpha\beta}$  est le Symbole de Kronecker.

Les intégrales par rapport aux temps, en utilisant la relation (1.34) de :  $Z_{\alpha\beta}(t)$ ,  $Z_{\alpha\beta}^{\text{Self}}(t)$ ,  $Z_{\alpha\beta}^{\text{d}}(t)$  et  $Z_{\alpha}^{\text{s}}(t)$ , donnent respectivement les coefficients de diffusion associés :  $D_{\alpha\beta}$ ,  $D_{\alpha\beta}^{\text{Self}}$ ,  $D_{\alpha\beta}^{\text{d}}$  et  $D_{\alpha}^{\text{Self}}$ .

Les coefficients  $D_a^{\text{Self}}$  sont les coefficients d'autodiffusion standard. Pour un mélange binaire, on peut écrire :

$$D_{12} = D_{12}^{\text{Self}} + c_1 c_2 D_{12}^d \quad \text{ou bien} \quad D_{12} = D_{12}^{\text{Self}} (1 + \gamma_{12}) \quad (1.45)$$

avec  $D_{12}^{\text{Self}} = c_2 D_1^{\text{Self}} + c_1 D_2^{\text{Self}}$  et  $\gamma_{12}$  est une mesure du comportement du mélange par rapport à une solution idéale pour laquelle  $\gamma_{12} = 0$ . On notera enfin de compte que le coefficient d'interdiffusion  $D_{\text{int}}$  s'écrit :

$$D_{\text{int}} = \theta D_{12} = \theta D_{12}^{\text{Self}} (1 + \gamma_{12}) \quad (1.46)$$

$$\text{où :} \quad \theta = \frac{c_1 c_2}{S_{cc}(0)} \quad (1.47)$$

Le calcul du coefficient d'interdiffusion (grandeur accessible par l'expérience) nécessite la détermination du facteur de structure concentration-concentration de Bhatia-Thornton [5] à  $q=0$ , à savoir :  $S_{cc}(0)$ . Cependant l'obtention par la dynamique moléculaire d'une valeur précise de  $S_{cc}(q \rightarrow 0)$  même par extrapolation, nécessite de faire une simulation longue pour un échantillon constitué d'un grand nombre de particules (plus de 200000 itérations avec 4000 particules).

### 3.3. Propriétés collectives des métaux liquides

Les propriétés de la matière sont dites collectives lorsque, à l'échelle microscopique, elles ne peuvent pas être décrites autrement que par l'ensemble des variables dynamiques des atomes ou des molécules qui constituent la substance. Ces variables sont les positions, les vitesses, les forces, les énergies etc. Plus précisément, une grandeur collective ne peut pas être associée à un atome seul ou à une molécule seule, elle n'a de sens que pour un milieu macroscopique. Avec cette précision, il existe une autre catégorie de grandeurs collectives pour lesquelles la dépendance avec les variables dynamiques est seulement implicite ; c'est le cas de la vitesse de propagation du son. D'un point de vue théorique, les fonctions de corrélations temporelles ou spatio-temporelles [1] sont des outils indispensables d'analyse de ces propriétés. Elles peuvent être déterminées avec précision dans des expériences de simulations numériques par la



dynamique moléculaire. Dans ce paragraphe, nous présentons trois exemples importants de grandeurs collectives en indiquant simplement quelques-unes de leurs caractéristiques.

### 3.3.1. Fonction de diffusion intermédiaire

Soit un échantillon de matière composé de  $N$  particules dont les positions instantanées sont  $\{\vec{r}_i(t), i=1, \dots, N\}$ . Un exemple de grandeur collective est la densité locale qui s'exprime en termes de distributions de Dirac comme suit :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] . \quad (1.48)$$

Sa transformée de Fourier est donnée par l'équation suivante :

$$\rho(\vec{q}, t) = \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)] . \quad (1.49)$$

La fonction d'autocorrélation spatio-temporelle qui est associée à la densité locale, est la fonction de Van Hove (1954) [1] :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r}, t) \rho(0, 0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle . \quad (1.50)$$

La fonction de diffusion intermédiaire  $F(\vec{q}, t)$  obtenue par une transformation de Fourier spatiale

$$G(\vec{r}, t), \text{ s'écrit : } \quad F(\vec{q}, t) = \int G(\vec{r}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} . \quad (1.51)$$

Plus précisément :

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0)]) \right\rangle = \frac{1}{N} \langle \rho(-\vec{q}, 0) \rho(\vec{q}, t) \rangle . \quad (1.52)$$

Le facteur de structure statique  $S(q)$  est égal à la fonction de diffusion intermédiaire à l'instant origine :

$$S(q) = F(\vec{q}, 0) . \quad (1.53)$$

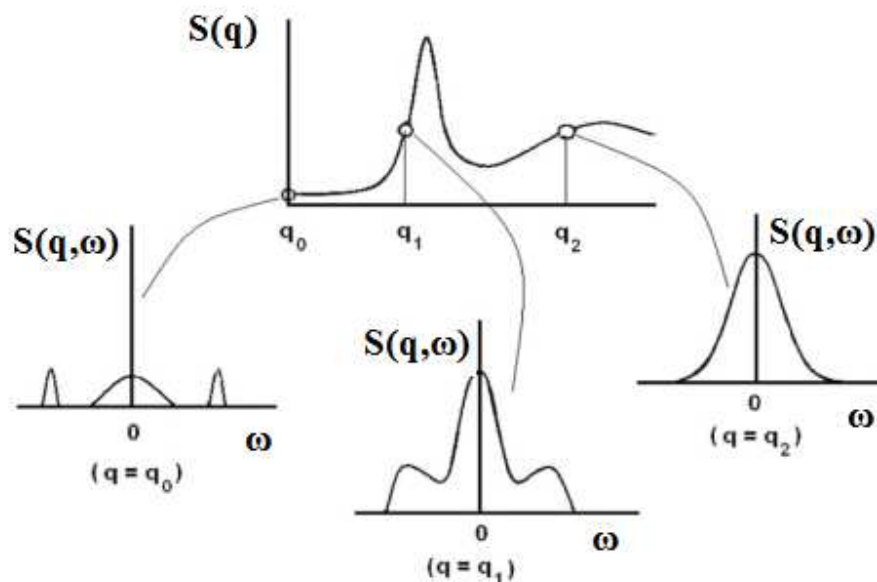
Nous avons utilisé ce formalisme pour étudier le comportement du facteur de structure aux petits angles (petits  $q$ ). Le calcul direct de  $S(q)$  via (1.53) permet d'éviter les oscillations non physiques obtenues lorsque le facteur de structure est déduit par transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale.

### 3.3.2. Facteur de structure dynamique

Le facteur de structure dynamique  $S(\vec{q}, \omega)$  est la transformée de Fourier temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\vec{q}, t)$  :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\vec{q}, t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (1.54)$$

Le facteur de structure dynamique nous renseigne sur le mouvement collectif des atomes, il a un comportement différent suivant la valeur de  $q$ . Bretonnet [23] distingue trois régions différentes correspondant à trois valeurs de  $q$  particulières  $q_0$ ,  $q_1$  et  $q_2$  (figure 1.6).



**Figure 1.6 :** Facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  en fonction de  $\omega$  pour trois valeurs particulières de  $q$  [24].

En analysant les différents spectres, la position des pics satellites  $\omega_p$  nous fournit la vitesse du son  $V_s$  :  $\omega = \pm V_s q$ . Les régions de faibles valeurs de  $q$  sont très sensibles aux mouvements collectifs des atomes tandis que les régions correspondant aux grandes valeurs de  $q$  sont très sensibles aux mouvements individuels des atomes [1, 8, 24].

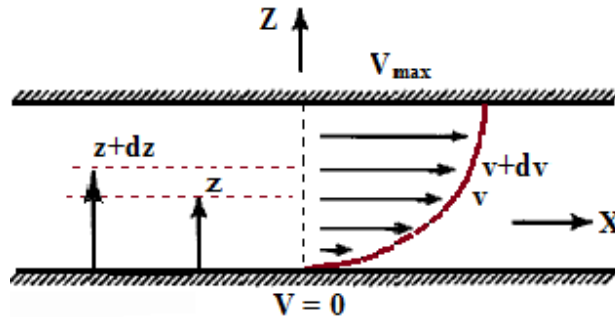
Il existe deux types d'expériences de diffusion de neutrons dans les liquides. La première nous permet de mesurer le facteur de structure statique, elle correspond à la diffusion élastique. La deuxième correspond à la diffusion inélastique, elle nous renseigne sur le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$ . On choisit l'angle (ou le vecteur d'onde  $q$ ) et on mesure le nombre de particules arrivant sur un détecteur en fonction des énergies  $\hbar\omega$  (autour de l'énergie du neutron incident). Cette expérience est extrêmement difficile et longue notamment aux petites valeurs de  $q$  où l'intensité diffusée est faible. D'autres expériences de mesure de la vitesse du son, sont utilisées pour étudier des valeurs particulières de  $S(q, \omega)$  aux faibles valeurs de  $q$  et de  $\omega$ .

Le comportement du facteur de structure dynamique peut aussi être déterminé par des modèles théoriques tels que le modèle viscoélastique. Il peut être déduit également par des expériences de simulations numériques par la dynamique moléculaire. Celles-ci sont en principe plus exactes.

### 3.3.3. Viscosité de cisaillement et viscosité de volume

La viscosité est une autre propriété dynamique de type collective. Intimement liée au phénomène de transport atomique, la viscosité de cisaillement (viscosité dynamique) est une mesure du taux de transfert d'impulsion d'une couche à une autre [8] dans un fluide. Dans le cas des liquides métalliques, sa valeur est petite (de l'ordre de 1 mPa.s) par rapport à celle des fluides moléculaires (pour le glycérol  $\eta = 934$  mPa.s).

Dans un système donné, si le gradient de vitesse entre deux plans voisins est  $dv_x/dz$ , la force par unité de surface (figure 1.7) pour surmonter la résistance visqueuse sera :  $F_{xz} = \eta \frac{dv_x}{dz}$ , où le paramètre  $\eta$  est défini comme la viscosité de cisaillement. La force  $F_{xz}$  est la contrainte de cisaillement nécessaire pour maintenir le gradient de vitesse dans un état stable [8].



**Figure 1.7 :** Illustration du gradient des vitesses entre différents plans dans un fluide visqueux.

La mesure de la viscosité implique de mettre le système hors d'équilibre thermodynamique. La viscosité de cisaillement (shear viscosity) peut être mesurée par plusieurs méthodes [13] en utilisant plusieurs types de viscosimètre: à tube capillaire, à corps oscillant, à corps vibrant, à corps chutant ou roulant ou un viscosimètre à rotation. Les méthodes les plus utilisées et les plus fiables sont celles des oscillations amorties et celles qui utilisent le viscosimètre à oscillation de torsion. Iida et Guthrie [13] dans leur livre « The physical properties of liquid metals », expliquent les différentes équations empiriques utilisées pour calculer la viscosité (§ 6.4) [34].

La viscosité est étroitement liée à la diffusion, l'expérience montre que l'augmentation du coefficient d'autodiffusion est associée à une diminution de la viscosité (Eq.1.57). Ceci peut être prouvé simplement en considérant le mouvement brownien des particules sphériques microscopiques dans un fluide visqueux. Une estimation de la viscosité de cisaillement peut être obtenue à partir du coefficient de diffusion (et réciproquement) en utilisant la relation Sutherland-Einstein (SE) [13, 35-37]. Celle-ci est utilisée dans le cas des métaux liquides pour des particules de tailles identiques (Iida et Guthrie § 7-7) [13] plutôt que la relation de Stokes-Einstein utilisée pour des particules de tailles très différentes. Certains auteurs font une confusion entre les deux relations. Dans ce travail, la relation de SE identifie le paramètre  $d$  (diamètre apparent) qui est défini comme la position du premier pic de la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Certains auteurs utilisent le diamètre atomique de Goldschmidt ou le diamètre ionique de Pauling [13]. Dans le contexte du mouvement d'une particule de diamètre apparent  $d$ , le coefficient de diffusion  $D$  peut être relié à la viscosité de cisaillement par la relation Sutherland-Einstein [13,

$$D = \frac{k_B T}{2 \pi \eta d} \quad (1.55)$$

En vertu de l'équation (1.26), pour ce modèle, le coefficient de friction est  $f = 2\pi d \eta/m$ . L'étroite relation entre la diffusion et la viscosité peut aussi être établie par le développement du spectre de la fonction d'autocorrélation des vitesses (1.37). Cette évolution à basses fréquences offre un moyen possible d'extraire la viscosité de cisaillement. Toutefois, une meilleure compréhension de la viscosité est fournie par une description microscopique au moyen du tenseur des contraintes. Ses composantes sont :

$$\Pi^{\mu\nu} = -\frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N \left[ p_i^\mu p_i^\nu / m_i + R_{ij}^\mu f_{ij}^\nu \right], \quad (1.56a)$$

Ou bien, pour les interactions de paires:

$$\Pi^{\mu\nu} = -\frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N \left[ p_i^\mu p_i^\nu / m_i + \sum_{j>i}^N R_{ij}^\mu f_{ij}^\nu \right]. \quad (1.56b),$$

Dans cette relation,  $p_i^\mu$  est la composante  $\mu$  du vecteur quantité de mouvement de la particule  $i$  dont la masse est  $m_i$ ,  $R_{ij}^\mu$  est la composante cartésienne  $\mu$  du vecteur séparation des particules  $i$  et  $j$ ; c'est-à-dire du vecteur  $\vec{R}_i - \vec{R}_j$ . La quantité notée  $f_{ij}^\nu$  désigne la composante  $\nu$  de la force qu'exerce l'atome  $j$  sur l'atome  $i$ . Par conséquent, le tenseur des contraintes a deux contributions, la première représente la partie cinétique et la seconde la partie potentielle. Dans ces deux équations,  $\Omega$  est le volume total du système. Pour le passage de l'équation (1.56.a) à l'équation (1.56.b) on exprime  $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$  et on écrit la force agissant sur l'atome  $i$  comme la somme de paires:  $\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij}$ . La fonction d'autocorrélation de contraintes (SACF) [6, 39-40] est définie à partir des éléments non diagonaux ( $\alpha \neq \beta$ ) comme suit :

$$\eta(t) = \langle \Pi^{\mu\nu}(t) \cdot \Pi^{\mu\nu}(0) \rangle, \quad (1.57)$$

La partie non diagonale du tenseur de contraintes contient les variables dynamiques de toutes les particules. Ainsi, la viscosité de cisaillement, qui tient compte de ces variables, est la propriété de transport atomique qui est en rapport avec le comportement collectif du système. Elle est soumise à des fluctuations beaucoup plus grande que la fonction d'autocorrélation des vitesses. Pour un milieu homogène et isotrope tel un liquide, il n'y a que cinq composantes indépendantes [41]:  $\Pi^{xy}$ ,  $\Pi^{yz}$ ,  $\Pi^{zx}$ ,  $1/2(\Pi^{xx} - \Pi^{yy})$  et  $1/2(\Pi^{yy} - \Pi^{zz})$ .

Il faut remarquer que le tenseur de contraintes est souvent appelé le tenseur de pression. Dans le formalisme de Green-Kubo, les coefficients de transport sont calculés à partir de fonctions de corrélations temporelles. Ainsi, la viscosité de cisaillement  $\eta$  d'un fluide est donnée par la formule d'intégration suivante [6] :

$$\eta = \frac{\Omega}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \Pi^{\mu\nu}(t) \cdot \Pi^{\mu\nu}(0) \rangle. \quad (1.58)$$

On peut noter également que l'analogie de la relation d'Einstein (1.23) pour la viscosité, est la suivante :

$$\eta = \frac{\Omega}{k_B T} \left[ \frac{\langle [\Xi_{\mu\nu}(t) - \Xi_{\mu\nu}(0)]^2 \rangle}{2t} \right]_{t \rightarrow \infty}, \quad \text{où } \Xi_{\mu\nu} = \frac{1}{\Omega} \sum_i r_{i\mu} p_{i\nu}, \quad (1.59)$$

Par ailleurs, on définit une viscosité en volume (bulk viscosity) qui intervient dans des cas particuliers comme l'amortissement des pulsations de volume. Elle devient importante seulement avec des substances pour lesquelles la compressibilité du fluide sera importante et dans le cas de compression rapide. Cette viscosité joue un rôle important pour décrire l'absorption et la dispersion des ondes ultrasonores [8]. D'un point de vue microscopique, la viscosité en volume peut être calculée par l'intégration de la fonction d'autocorrélation temporelle des éléments diagonaux du tenseur de contraintes. Elle apparaît dans la loi de Stokes qui décrit la propagation du son dans un liquide newtonien. Dans l'ensemble microcanonique (ou NVE : nombre de particule, volume de système, et l'énergie sont constants / conservés) la viscosité en volume [6] est définie comme suit :

$$\begin{aligned} \eta_v &= \frac{\Omega}{9k_B T} \sum_{\alpha\beta} \int_0^{\infty} dt \langle \delta\Pi^{\alpha\alpha}(t) \cdot \delta\Pi^{\beta\beta}(0) \rangle \\ &= \frac{\Omega}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \delta\Pi(t) \cdot \delta\Pi(0) \rangle \end{aligned}, \quad (1.60)$$

où on somme sur  $\mu, \nu \equiv x, y, z$  en tenant compte de ce que :  $\Pi = \frac{1}{3} \text{Tr}(\Pi) = \frac{1}{3} \sum_{\mu} \Pi_{\mu\mu}$ .

La viscosité d'un liquide est intimement liée au coefficient de diffusion. La température a une grande influence sur la viscosité car elle modifie l'intensité des forces attractives. Celles-ci s'affaiblissent lorsque la température s'élève, il découle une diminution de la viscosité. Si on utilise l'équation d'Einstein-Smoluchowski pour calculer la moyenne du carré du déplacement,

on obtient  $\eta D = CT$ , où  $C$  est une constante caractéristique du liquide. Le coefficient de diffusion  $D$  est une fonction croissante en fonction de la température. De ce fait, la viscosité  $\eta$  a un comportement inverse.

Les équations utilisées dans ce formalisme, de l'équation (1.56) à l'équation (1.60), sont également valables dans le cas des alliages [6].

#### IV. Propriétés de surface : tension superficielle

D'un point de vue théorique, l'étude des propriétés de transport atomique présente un très grand intérêt. Fondamentalement, elle permet de mieux appréhender les interactions dans les liquides, interactions décrites dans un formalisme théorique tel que celui des pseudopotentiels. La compréhension des processus associés au transport atomique est également tout à fait cruciale pour décrire qualitativement et quantitativement d'autres phénomènes physiques tels que la tension interfaciale ou la tension superficielle. Les applications technologiques sont alors évidentes. Ainsi, maîtriser la manière dont un alliage liquide à base d'étain « mouille » un substrat solide (en général du cuivre ou du nickel), est actuellement un des aspects des « soudures sans plomb » les plus étudiés. Ce lien étroit entre les propriétés de surface (tension superficielle) et les propriétés de transport atomique (diffusion, viscosité) est montré par des équations phénoménologiques. Celle d'Egry [42] lie la tension superficielle  $\gamma_{LV}$  (tension liquide-vapeur) à la viscosité  $\eta$  :

$$\frac{\gamma_{LV}}{\eta} = \frac{15}{16} \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (1.61)$$

A partir de la relation de Stokes-Einstein [12, 13] appliquée à l'équation précédente, Yokohama [43] exprime la tension superficielle en fonction du coefficient de diffusion comme suit :

$$\gamma_{LV} = \frac{15 \cdot k_B T}{32 \pi \sigma D} \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (1.62)$$

où  $\sigma$  est le diamètre de la particule.

**Bibliographie**

1. J.P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids (London: Academic Press, 2nd ed., 1986).
2. P.A. Egelstaff, An Introduction to the Liquid State (Clarendon Press, Oxford, 2nd ed. 1994).
3. J. Hafner, From Hamiltonians to Phase Diagrams, (Springer-Verlag, New York, 1987).
4. M. Shimoji . Liquid Metals; An introduction to physics and chemistry of metals in the liquid state (Academic press: London New York, San Francisco, 1977).
5. Y. Waseda. The Structure of Non-crystalline Materials: Liquid and Amorphous Solids (Mc Graw-Hill, New York, 1980).
6. M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulations of Liquids (Oxford, Oxford, 1987).
7. C. Hoheisel, Theoretical Treatment of Liquids and Liquid Mixtures (Elsevier, Amsterdam, 1993).
8. N. H. March, M. P. Tosi, Introduction to Liquid State Physics (London, Oxford and Pisa, 2002).
9. R. G. Mortimer. H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **77**, 1728 (1980).
10. C. Regnaut, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI (1981).
11. A. P. Copestake, R. Evans, H. Ruppertsberg and W. Schirmacher. J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1993).
12. N. G. Almarza, E. Lomba, G. Ruiz, and C. F. Tejero. Phys. Rev. Lett. **86**, 2038 (2001).
13. T. Iida, R. I. L. Guthrie. The physical properties of liquid metals, (Clarendon press, Oxford, 1993).
14. M. Shimoji, T. Itami, *Atomic Transport in Liquid Metals*, (Trans. Tech. Pubica., Switzerland, 1986).
15. T. Itami, T. Masaki, H. Aoki, S. Munejiri, M. Uchida, S. Matsumoto, K. Kamiyama and K. Hoshino. J. Non-Cryst. Solids: **312**, 177 (2002).
16. A. Bruson and M. Gerl. Phys. Rev B: **19**, 6123 (1979).
17. A. Bruson and M. Gerl. J. Phys. France: **41**, 533 (1980).
18. A. Bruson and M. Gerl. Phys. Rev B: **21**, 5447 (1980).
19. S. Yoda, T. Masaki and H. Oda; J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Suppl. II: **15**, 343 (1998).
20. G. Froberg, K. H. Kraatz, and H. Weber, in Proc: the Sixth European Symposium on Material Sciences under Microgravity Conditions (Bordeaux, France, 585, 1986).
21. G. Mathiak, E. Plescher and R. Willnecker. Meas. Sci. Technol: **16**, 336 (2005).
22. T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami and S. Yoda. Meas. Sci. Technol: **16**, 327 (2005).
23. T. Itami, S. Munejiri, T. Masaki, H. Aoki, Y. Ishii, T. Kamiyama, Y. Senda, F. Shimojo, and K. Hoshino. Phys Rev. B : **67**, 064201 (2003).
24. J. L. Bretonnet, Théorie microscopique des liquides : comportements statique et dynamique. BUP physique chimie 105, 938(2) 2011.
25. R. Albaki, Thèse de Doctorat de spécialité, université de Metz (2002).
26. B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. A: **1**, 18 (1970); B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys: **53**, 3813 (1970).
27. M. H. Ernst, E. H. Hauge, J. M. J. van Leeuwen. Phys. Rev. A: **4**, 2055 (1971).
28. Y. Pomeau. Phys. Rev. A: **5**, 2569 (1972).
29. J. R. Dorfman. E.G.D. Cohen, Phys. Rev. A: **6**, 776 (1972).
30. D. Levesque and W. T. Ashurst, Phys. Rev. Lett. **33**, 277 (1974).
31. R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem. **16**, 67 (1965).
32. H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965); **34**, 399 (1965).
33. M. Canales, D. J. Gonzalez and L. E. Gonzalez, Phys. Rev. E, **58**, 4 (1998).
34. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Fluid Mechanics (Pergamon, Oxford, 1987).
35. Y. Pomeau. Phys. Rev. A: **5**, 2569 (1972).
36. T. Gaskell, N. H. March, Phys. Letters, **7**, 169 (1963).
37. S. J. Jeans, An introduction to the kinetic theory of gases, (Cambridge University press, 2008).
38. R. Vogelsang, C. Hoheisel, Phys. Rev A: **35**, 3487 (1987).
39. D. Alfe and M. J. Gillan, Phys. Rev. Lett: **81**, 5161 (1998).
40. D. Alfe, G.D. Price, and M. J. Gillan, Phys. Earth Planet. Inter: **110**, 191 (1999).
41. R. Stadler, D. R. Bowler, D. Alfe and M. J. Gillan, J. Phys. Cond. Matter: **12**, 5109 (2000).
42. I. Egry, Scr. Metall. Mater. **28**, 1273 (1993).
43. I. Yokoyama, Physica, B : **254**, 172 (1998).



## **Chapitre II**

# **Des interactions interatomiques aux propriétés statiques et dynamiques par simulation numérique**

*Chapitre II : Des interactions interatomiques aux propriétés statiques et dynamiques par simulation numérique*

## **I. Introduction**

L'ensemble de ce travail repose sur deux outils de base. Le premier est théorique et permet de calculer les interactions entre ions et entre ions et électrons. Il s'agit du formalisme du pseudopotentiel qui permet d'obtenir un potentiel effectif fondé sur des théories quantiques. Le deuxième outil est la simulation numérique par dynamique moléculaire.

Les liaisons chimiques résultent de la structure électronique des matériaux ; elles en déterminent dans une large mesure les propriétés. Aux différents types de liaisons qui assurent la cohésion des atomes ou des molécules, correspondent plusieurs classes de matériaux. On distingue ainsi les liaisons fortes (ionique, covalente, métallique) et les liaisons faibles (liaison de Van der Waals et liaison hydrogène). La nature de la liaison métallique, caractérisée par une très grande mobilité des électrons de valence, explique leurs très grandes conductivités électrique et thermique [1, 2]. Historiquement, le modèle des électrons libres [3] est un concept important pour rendre compte qualitativement des propriétés métalliques. Dans l'élaboration d'une théorie quantique de la structure électronique des métaux, le modèle des électrons libres est à l'origine de modèles théoriques plus raffinés qui décrivent plus précisément les propriétés spécifiques des métaux. Parmi ceux-ci, la méthode du pseudopotentiel est l'une des plus considérées dans la littérature pour décrire l'interaction d'un électron de valence avec son environnement métallique. C'est une interaction à plusieurs corps caractérisée par un écrantage diélectrique à longue portée. Introduite à la fin des années cinquante pour la détermination de l'énergie de structure de bandes [4], la théorie générale est discutée par Ziman [5], Austin et al. [6] et Harrison [7, 8]. Son application aux calculs des propriétés métalliques a été facilitée grâce au concept de pseudopotentiel modèle proposé par Heine et Abarenkov [9], et par Animalu et Heine [10]. Elle a reçu ultérieurement de nombreux développements majeurs [11-18].

Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler brièvement les fondements du formalisme des pseudopotentiels. Ceux-ci sont classés en familles bien distinctes. Les propriétés spécifiques des pseudopotentiels modèles représentatifs de chacune de ces familles, sont passées en revue. Une attention particulière est portée à un modèle de pseudopotentiel local qui décrit de manière satisfaisante la structure ionique et les propriétés de transport atomique de l'étain liquide. Ce métal est un élément important dans les alliages de type soudure sans plomb. Les interactions interatomiques sont représentées par un potentiel effectif de paires construit à partir de l'étude de

la structure électronique dont nous rappelons les étapes de calcul. Une telle construction est un préalable pour l'étude des propriétés des métaux liquides en usant des méthodes de simulations numériques telle que la dynamique moléculaire. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous rappelons seulement les principaux aspects de celle-ci et les modalités de sa mise en œuvre. Notre application est faite aux métaux nobles et à l'étain.

**Remarque :** les unités atomiques sont utilisées tout au long de ce chapitre :  $e = m = \hbar = 1$ .

## II. L'énergie totale d'un métal : approximations fondamentales

### 2.1. Approximation des bandes rigides (« frozen core » approximation)

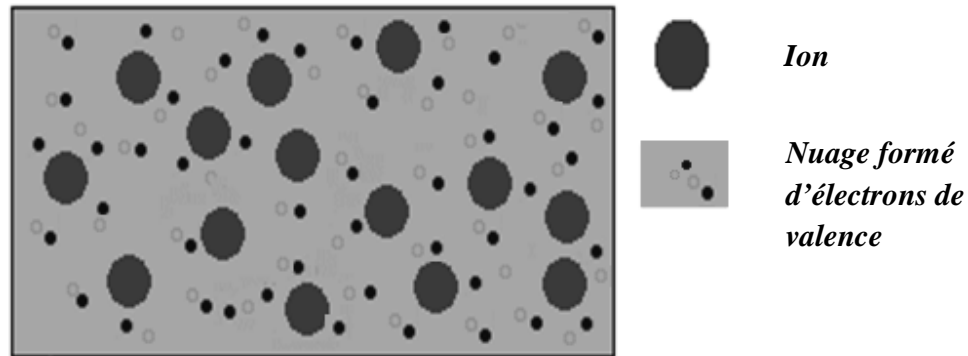
Un métal est constitué de deux types de particules qui interagissent mutuellement via le potentiel de coulomb. Ce sont les  $N$  noyaux atomiques et les  $N \cdot Z_a$  électrons ( $Z_a$  étant le numéro atomique). La résolution de l'hamiltonien métallique  $H_M$  est rendue difficile par le nombre élevé de variables dynamiques ( $\approx 10^{23}$ ). Une première simplification du problème consiste à faire une distinction nette entre les électrons de conduction complètement délocalisés (au nombre de  $Z_v$  par atome) et les électrons de cœur atomique pour lesquels les orbitales des couches internes correspondent à des états liés. Ces derniers forment le cortège électronique des noyaux ; l'ensemble constituant des ions (figure 2.1). L'hamiltonien  $H_M$  d'un tel système s'écrit :

$$H_M = T_n + V_{nn} + T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.1)$$

où  $T_n$  et  $T_e$  désignent les énergies cinétiques totales, respectivement des ions et des électrons de valence,  $V_{nn}$  représente l'énergie totale de répulsion coulombienne des ions. L'énergie totale de répulsion électrons-électrons et l'énergie totale d'attraction ions-électrons, toutes deux d'origine coulombienne, sont représentées respectivement par  $V_{ee}$  et  $V_{en}$ . En mécanique quantique, ces grandeurs sont exprimées en termes d'opérateurs d'impulsions et de positions des particules [19-

21]. Par exemple :

$$V_{en} = \sum_{i=1}^{NZ_v} \sum_{j=1}^N \frac{Z_v}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.2)$$



**Figure 2.1 :** Représentation d'un métal liquide constitué d'ions immergés dans un gaz d'électrons de conduction (valence).

La décomposition (2.1) (« frozen core » approximation) où l'on ignore les corrélations entre les électrons de valence et les électrons de cœur, n'est pas justifiée dans le cas des métaux de transition, les terres rares et les actinides pour lesquels les électrons de types « d » ou « f » sont partiellement délocalisés.

## 2.2. Approximation adiabatique

L'hamiltonien (2.1) contient, sous forme explicite, les coordonnées spatiales de tous les ions et de tous les électrons de valence. Sa résolution exacte est de fait impossible. Les considérations théoriques suivantes conduisent néanmoins à des solutions approchées qui dans beaucoup de cas, sont satisfaisantes. La première est relative à la différence de nature des particules. Les ions sont des particules classiques dont la dynamique est régie par les équations de Newton et obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann. D'un autre côté, les électrons sont des objets quantiques pour lesquels les propriétés d'ensemble statistique sont celles de Fermi-Dirac. Avec une masse beaucoup plus faible que celle d'un ion, la dynamique d'un électron est « beaucoup plus rapide » que celle d'un ion. En d'autres termes, le « mouvement » d'ensemble des électrons de valence suit « adiabatiquement » celui des ions. On peut alors considérer la dynamique des électrons de valence pour une configuration donnée des ions : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer [22].

Cette dynamique est décrite par l'hamiltonien suivant :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.3.a)$$

de sorte que :

$$H_M = T_n + V_{nn} + H_e. \quad (2.3.b)$$

L'hamiltonien  $H_e$  contient bien évidemment les coordonnées spatiales des ions, mais ces dernières sont considérées comme des paramètres et non plus comme des variables dynamiques vérifiant les relations canoniques de la mécanique quantique. Soit  $E_e(\mathbf{R})$  une valeur propre de  $H_e$  ; celle-ci représente l'énergie totale des électrons de conduction dans l'approximation adiabatique. Elle dépend des coordonnées spatiales des ions représentées ici symboliquement par :  $\mathbf{R} \equiv \{ \mathbf{R}_j \}, j \in [1, N]$ . L'hamiltonien (classique) de l'échantillon métallique peut s'écrire :

$$H_M = T_n + V_{nn} + E_e(\mathbf{R}). \quad (2.3.c)$$

Les deux derniers termes de (2.3.c) représentent l'énergie potentielle totale effective des ions qui sera explicitée plus loin dans ce chapitre.

### 2.3. Approximation du champ autocohérent : hamiltonien selfconsistent

L'hamiltonien  $H_e$  est celui d'un système à « N-corps » avec un nombre considérable de degrés de libertés. Il en résulte que la résolution de son équation aux valeurs propres reste problématique. Une approche fondée sur les méthodes variationnelles, simplifie le problème en remplaçant le problème à « N-corps » par un problème équivalent à « 1-corps ». Deux formalismes importants, celui de Hartree-Fock [23] et celui de Kohn-Sham [24], utilisent ce schéma d'analyse. Dans les deux cas, l'équation d'Euler-Lagrange qui apparaît naturellement dans les méthodes variationnelles a la forme d'une équation aux valeurs propres d'un hamiltonien à un électron (électron de valence) :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.4.a)$$

où :

$$H = T + V. \quad (2.4.b)$$

L'opérateur énergie cinétique (effective) de l'électron a pour expression :  $T = P^2/2$ , tandis que  $V$  désigne le potentiel selfconsistant ou autocohérent. Celui-ci comprend le potentiel d'interaction

$V_0$  entre un électron de valence et l'ensemble des ions et le potentiel d'interaction  $V_{\text{val}}$  entre le même électron de valence et le reste des électrons de valence : c'est un potentiel de polarisation ou d'écran. Il s'en suit :

$$V = V_0 + V_{\text{val}} . \quad (2.5)$$

Le potentiel  $V_{\text{val}}$  admet également une décomposition suivante [25] :

$$V_{\text{val}} = V_{\text{es}} + V_{\text{XC}} . \quad (2.6)$$

Le premier terme de cette décomposition est le potentiel électrostatique purement classique. Il s'exprime comme suit en fonction de la densité des électrons de valence  $\rho_v(\vec{r})$  [25] :

$$V_{\text{es}} = \iiint \frac{\rho_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (2.7)$$

avec :

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_j \psi_j^*(\vec{r}) \cdot \psi_j(\vec{r}) . \quad (2.8)$$

On notera que la fonction d'onde multiélectronique de l'hamiltonien (2.3.a) est le déterminant de Slater formé à partir des orbitales à un électron  $\psi_j(\vec{r})$ . Ces dernières sont solutions de (2.4a). Le second terme  $V_{\text{XC}}$ , appelé potentiel d'échange et corrélation, est d'origine quantique. Il est la somme de deux contributions : le potentiel d'échange  $V_X$  (dû au principe d'exclusion de Pauli) et le potentiel de corrélation  $V_C$ . Il s'ensuit :

$$V_{\text{XC}} = V_X + V_C . \quad (2.9.a)$$

Dans la littérature, on appelle potentiel de Hartree la quantité :

$$V_H = V_0 + V_{\text{es}} . \quad (2.9.b)$$

### III. Méthode du pseudopotentiel

Il existe une grande variété de méthodes de résolution de l'équation aux valeurs propres (2.4.a). Elles diffèrent toutes dans le choix de la base dans laquelle est développée la fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$  et dans la forme que prend le potentiel selfconsistent  $V$ . D'un point de vue mathématique, l'emploi d'une base formée par des ondes planes est plus pratique. C'est le cas pour la méthode du pseudopotentiel dont les aspects les plus importants sont rappelés ici.

#### 3.1. Principes de base et construction formelle

Soit  $\left\{ \left| \vec{r} \right|_{\vec{k} + \vec{q}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \right\}$  la base formée d'ondes planes. Celles-ci sont normalisées sur le volume  $\Omega$  de l'échantillon de métal comprenant  $N$  atomes. Le volume moyen par atome est alors :  $\Omega_0 = \Omega/N$ . Le développement de la fonction d'onde solution de l'équation (2.4a) dans une telle base n'est pas indiqué pour la raison qu'au voisinage des noyaux atomiques (région de cœur ionique), cette fonction d'onde présente des oscillations prononcées (Fig.2.2). Ces oscillations sont la conséquence de l'orthogonalisation des orbitales de valence sur les états de cœur. Considérons alors une base plus appropriée et formée de fonctions :

$\left\langle \vec{r} \right| \zeta_{\vec{k} + \vec{q}}^- \rangle \equiv \zeta_{\vec{k} + \vec{q}}^-(\vec{r})$ . Ces dernières peuvent être obtenues formellement par la

transformation mathématique  $\Pi_{\vec{k}}^-$  définie par :

$$\left| \zeta_{\vec{k} + \vec{q}}^- \right\rangle = (1 - \Pi_{\vec{k}}^-) \left| \vec{k} + \vec{q} \right\rangle. \quad (2.10)$$

Afin de distinguer les différentes orbitales des électrons de valence solution de l'équation (2.4.a), réécrivons cette dernière ainsi :

$$\mathbf{H} \left| \psi_{\vec{k}}^- \right\rangle = \mathbf{E}_{\vec{k}} \left| \psi_{\vec{k}}^- \right\rangle. \quad (2.11)$$

Un bon choix de la transformation (2.10) doit assurer une convergence rapide dans le développement :

$$\left| \psi_{\vec{k}}^- \right\rangle = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \left| \zeta_{\vec{k} + \vec{q}}^- \right\rangle. \quad (2.12)$$



Par définition, la pseudofonction d'onde  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$  associée à  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  est telle qu'elle admet un développement analogue dans la base formée d'ondes planes :

$$|\varphi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) |\vec{k} + \vec{q}\rangle. \quad (2.13)$$

En vertu de (2.10), la pseudofonction d'onde vérifie :

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = (1 - \Pi_{\vec{k}}) |\varphi_{\vec{k}}\rangle. \quad (2.14)$$

On montre aisément que l'opérateur suivant  $H_{ps}$ , appelé pseudohamiltonien associé à l'hamiltonien  $H$  défini par l'équation (2.4b) :

$$H_{ps} = H + (E_{\vec{k}} - H) \Pi_{\vec{k}} \equiv T + W, \quad (2.15.a)$$

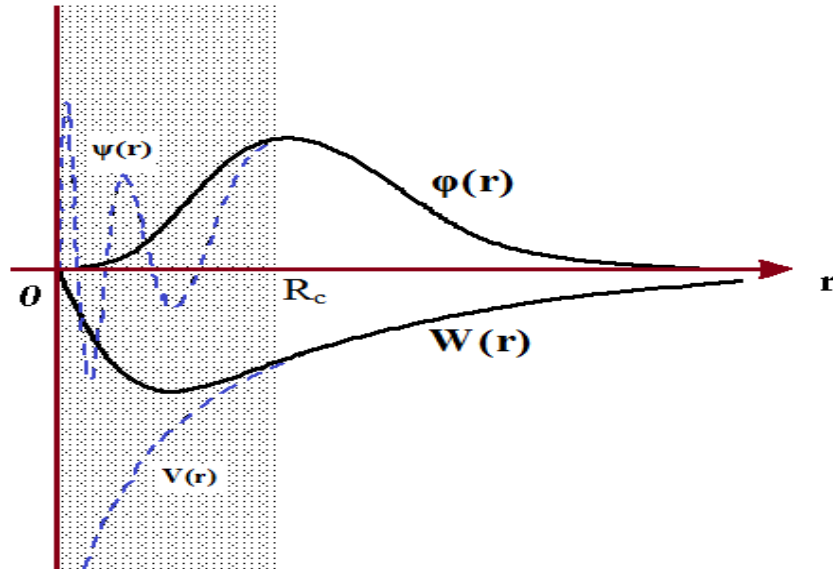
vérifie la même équation aux valeurs propres (2.11) :

$$H_{ps} |\varphi_{\vec{k}}\rangle = E_{\vec{k}} |\varphi_{\vec{k}}\rangle. \quad (2.15.b)$$

L'opérateur : 
$$W = V + (E_{\vec{k}} - H) \Pi_{\vec{k}}, \quad (2.15.c)$$

est communément appelé « pseudopotentiel écranté ». En fin de compte, la transformation (2.10) correspond à une transformation mathématique de l'équation de Schrödinger (2.11) en l'équation de pseudopotentiel (2.15b). Cette transformation dite de pseudopotentiel altère la fonction d'onde (voir l'équation (2.14)), mais a la propriété (recherchée) de laisser invariants les niveaux d'énergies de valence  $E_{\vec{k}}$ . Une telle transformation définie de la manière la plus générale n'est pas unique ; elle est liée au choix de l'opérateur  $\Pi_{\vec{k}}$ . Comme l'indiquent les équations (2.15), le pseudopotentiel  $W$  dépend de manière autocohérente de l'énergie. En ce sens, il est également non local. Cette dernière propriété peut avoir une autre origine que nous discuterons par la suite. De manière générale,  $W$  est un opérateur intégral c'est-à-dire non local même si le potentiel  $V$  lui peut être local. Les calculs de structure électronique s'en trouvent alors terriblement compliqués car les éléments de matrices  $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$  ne se réduisent pas à une simple transformée de Fourier ; ils dépendent de manière compliquée à la fois du vecteur d'onde  $\vec{k}$  associé à chaque électron et du vecteur de transfert  $\vec{q}$  ( $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion d'un électron de conduction).

Ceci étant, l'interprétation du pseudopotentiel  $W$  n'est pas aussi simple que pourrait l'être le potentiel selfconsistent  $V$ ; il n'est d'ailleurs pas exclu qu'il puisse être non hermitien. Une telle construction théorique n'a d'intérêt que si elle satisfait certains critères désirés : d'une part la pseudofonction d'onde doit être « lisse » (voir figure 2.2); c'est-à-dire que le nombre de termes dans le développement (2.13) est réduit. La seconde qualité requise est le fait que  $W$  doit être suffisamment petit devant l'énergie cinétique à un électron  $T$ , afin que la résolution de l'équation aux valeurs propres (2.15b) par la méthode des perturbations soit pleinement justifiée. Ceci est possible car le second terme du membre droit de l'équation (2.15.c) annule en partie le potentiel selfconsistent  $V$  qui est lui assez profond au voisinage d'un cœur ionique (voir figure 2.2). Cette propriété est appelée « théorème d'annulation »[26].



**Figure 2.2:** Allure de la pseudofonction d'onde  $\phi(\vec{r})$  comparée à celle de la fonction d'onde réelle  $\psi(\vec{r})$ . Même comparaison entre le pseudopotentiel  $W(r)$  et le potentiel selfconsistent  $V(r)$ . Au-delà d'un rayon de coupure  $R_c$ ,  $\phi(\vec{r})$  et  $\psi(\vec{r})$  sont idéalement identiques ; Il en est de même pour  $W(r)$  et  $V(r)$ .

Comme cela a été déjà souligné, la transformation de pseudopotentiel altère la forme de la fonction d'onde. Il en résulte que la quantité suivante n'est généralement pas nulle:

$$\rho_d(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \Omega_F} \left( |\psi_{\vec{k}}|^2(\vec{r}) - |\phi_{\vec{k}}|^2(\vec{r}) \right). \quad (2.16.a)$$

Dans cette équation, la sommation s'effectue sur tous les vecteurs d'onde appartenant à la sphère de Fermi  $\Omega_F$  de rayon (« vecteur » d'onde de Fermi):

$$k_F = \left(3\pi^2 Z_v / \Omega_0\right)^{1/3}. \quad (2.16.b)$$

Dans le contexte des pseudopotentiels modèles (voir plus loin), la théorie ne donne aucune indication sur la forme précise de la distribution de (pseudo)-charges  $\rho_d(\vec{r})$ . Cependant, en suivant un canevas analogue à celui conduisant à la « règle de somme de Friedel » [27], Shaw et Harrison [28] ont obtenu sa forme intégrée. Celle-ci définit la « lacune de charge » :

$$\rho_d = \int \rho_d(\vec{r}) d^3\vec{r} = -\frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \int \phi_k^*(\vec{r}) \frac{dW(E_{\vec{k}})}{dE_{\vec{k}}} \phi_k(\vec{r}) d^3r. \quad (2.16.c)$$

Dans la littérature anglo-saxonne, elle appelée « orthogonalization hole » ou « depletion hole ». Ecrivons la transformée de Fourier de la distribution spatiale  $\rho_d(\vec{r})$  de la manière suivante :

$$\rho_d(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_c} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} = \rho_d M(\vec{q}). \quad (2.17.a)$$

Comme il a été déjà souligné, la distribution  $\rho_d(\vec{r})$  n'est pas connue; il en est de même de la fonction modulation  $M(\vec{q})$ . Plusieurs expressions de cette fonction ont été testées et proposées dans la littérature [29]. Dans nos calculs nous avons utilisé la distribution dite « coquille » [29]:

$$\rho_d(\vec{r}) = \frac{\rho_d}{4\pi R_c^2} \delta(R_c - r), \quad (2.17.b)$$

ce qui correspond à : 
$$M(q) = \frac{\sin(qR_c)}{qR_c}, \quad (2.17.c)$$

où  $R_c \equiv R_c(E_F) \equiv R_F$  est dans notre cas le « rayon » du modèle de pseudopotentiel.

## 3.2. Théorie de la réponse linéaire : écrantage diélectrique

### 3.2.1. Généralités

En considérant l'expression (2.5) du potentiel selfconsistant  $V$ , le pseudopotentiel « écranté »  $W$  peut être réécrit en vertu de (2.15c), de la façon suivante :

$$W = W_0 + V_{val}. \quad (2.18.a)$$

La quantité définie par :  $W_0 = V_0 + (E_{\vec{k}} - H)\Pi_{\vec{k}}$  (2.18.b)

désigne le pseudopotentiel « non écranté ». En d'autres termes, la transformation du pseudopotentiel concerne le potentiel d'interaction  $V_0$  entre un électron de valence et l'ensemble des ions, le potentiel de polarisation ou d'écran  $V_{\text{val}}$  restant inchangé. Dans ce paragraphe, nous rappelons très brièvement le lien entre les pseudopotentiels  $W$  et  $W_0$  (pour une discussion plus approfondie, voir référence [21]). Ce lien est établi dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire au moyen de la fonction diélectrique  $\varepsilon(q)$ . Dans la théorie en question, le potentiel de valence s'obtient à partir de  $W$  selon la relation :

$$V_{\text{val}} = -\tilde{\chi}(W). \quad (2.19)$$

Cette équation permet de définir l'« opérateur » linéaire  $\tilde{\chi}$  [21]. Il en résulte :

$$W = \tilde{\varepsilon}^{-1}(W_0) \quad (2.20)$$

où l'opérateur  $\tilde{\varepsilon}^{-1}$  (appelé le vertex) est l'inverse de :

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \tilde{\chi}. \quad (2.21)$$

Les relations opérationnelles que l'on vient décrire ne peuvent pas être plus explicites si  $W$  et  $W_0$  sont des opérateurs non locaux ou bien dépendent de l'énergie. Dans le passé, Animalu [30] a développé une théorie de l'écrantage (complet) d'un opérateur « non local ». En ce qui concerne les opérateurs locaux, on a simplement, dans l'espace réciproque :

$$W(q) = \frac{W_0(q)}{\varepsilon(q)} \quad (2.22)$$

avec :  $\varepsilon(q) = 1 + \chi(q)$ . (2.23)

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

$$\chi(q) = [1 - G_{XC}(q)]\chi_H(q) \quad (2.24)$$

La polarisabilité dans l'approximation de Hartree,  $\chi_H(q)$ , dans laquelle l'effet d'échange et corrélation est négligé, est bien connue. Elle est donnée par le produit du facteur de Coulomb  $v_c(q) = \frac{4\pi}{q^2}$  et de la fonction de Lindhard :

$$L_d(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{4 - \eta^2}{8\eta} \text{Log} \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right|, \quad \text{où } \eta = \frac{q}{2k_F} \quad (2.25)$$

comme suit :

$$\chi_H(q) = \Xi(E_F) v_c(q) L_d(q/k_F), \quad (2.26)$$

où  $\Xi(E_F) = \frac{k_{sc}^2}{\pi^2}$  désigne la densité d'états au niveau de Fermi,  $k_{sc}$  étant une constante d'écran.

Cette densité d'état peut être exprimée [29] en fonction du vecteur d'onde de Fermi (2.16b) et de masse de densité d'états.

### 3.2.2. Quelques expressions de la correction du champ local

La correction du champ local  $G_{XC}(q)$  joue un rôle fondamental dans la théorie de la réponse linéaire. Son étude relève des techniques difficiles d'analyse d'un problème à « N-corps », appliquées à un gaz d'électron homogène. Cette fonction dont la forme exacte est en réalité inconnue, peut être déduite, moyennant certaines hypothèses, à partir de données de calculs fournies par des simulations numériques (Monte Carlo quantique) [31]. Elle dépend de la densité moyenne des électrons de valence  $\rho_v$  par l'intermédiaire du paramètre de densité  $r_s = (3/4\pi\rho_v)^{1/3}$ , c'est-à-dire :  $r_s = (9\pi/4k_F^3)^{1/3}$ . Plusieurs expressions de  $G_{XC}(q)$  ont été proposées dans la littérature [1, 21], seules quelques-unes ont une base théorique plus ou moins avérée et sont utilisées dans les calculs des propriétés métalliques. On peut citer celles respectivement de Singwi et al. (SSTL,

1970) [32]; de Vashista et Singwi (VS, 1972) [33] ; de Ichimaru et Utsumi (IU, 1981) [34] et enfin celles récentes de Hellal et al. (HIG-1 et HIG-2, 2003) [35]. La plupart des autres expressions de  $G_{XC}(q)$  sont de simples formules d'interpolation.

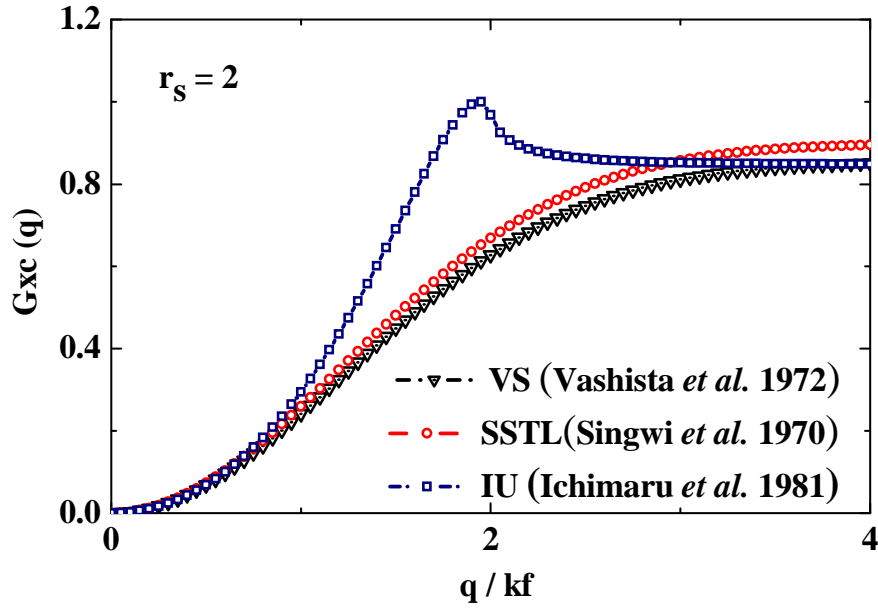
Pour nos calculs, nous avons utilisé et testé les trois premières pour étudier la structure de l'étain liquide. Celles dénommées HIG-1 et HIG-2 sont construites à partir de calculs Monte Carlo quantique [31] en tenant compte de certaines exigences physiques « règles de sommes ». Elles sont néanmoins difficiles à mettre en œuvre compte tenu de leurs expressions compliquées. La fonction d'Ichimaru-Utsumi qui est construite dans le même esprit, décrit correctement les corrélations électroniques aux petites distances. Celle-ci est bien adaptée aux systèmes dont la densité électronique est élevée. On sait en effet que l'influence de  $G_{XC}(q)$  sur les propriétés physiques, est beaucoup plus importante pour les métaux polyvalents avec  $r_s$  relativement petit, que pour métaux alcalins pour lesquels  $r_s$  est nettement plus grand [21, 36]. Sa forme analytique relativement simple est sans doute la plus utilisée dans la littérature ; c'est celle que nous avons utilisée dans tous nos calculs après avoir testé les autres formes. Pour rappel, nous avons :

$$\text{- SSTL et VS : } \quad G_{\text{SSTL/VS}}(q) = A \left[ 1 - \exp \left( -B \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right) \right] \quad (2.27.a)$$

L'expression (2.27.a) est commune pour SSTL et VS, seules les valeurs des deux paramètres A et B diffèrent. Les auteurs les ont tabulés pour quelques valeurs de  $r_s$  dans la gamme des densités électroniques des métaux.

$$\text{- IU: } G_{\text{IU}}(q) = A \left( \frac{q}{k_F} \right)^4 + B \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 + C + \left[ A \left( \frac{q}{k_F} \right)^4 + \left( B + \frac{3}{8}A \right) \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 - C \right] \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \text{Log} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \quad (2.27.b)$$

Les auteurs donnent les constantes A, B et C comme des fonctions analytiques de  $r_s$ . La figure (2.3) montre le profil de chacune des trois fonctions d'échange et corrélation  $G_{XC}(q)$  précédentes.



**Figure 2.3 :** Fonctions d'échange et corrélation pour un paramètre de densité électronique  $r_s = 2$ .

### 3.3. Décomposition du pseudopotentiel dans l'espace réel et dans l'espace réciproque

Le potentiel selfconsistent  $V$  dans l'hamiltonien à un électron (2.4b) ainsi que les potentiels issus de sa décomposition (équations (2.6) et (2.9)) dépendent implicitement des coordonnées  $\vec{r}_\mu$  des ions. Il en est de même des pseudopotentiels écranté  $W$  et non écranté  $W_0$ . Pour les besoins des calculs, on se doit d'exprimer cette dépendance. Sous certaines hypothèses (approximation des petits cœurs, réponse linéaire, etc.) [7], on peut admettre que les quantités en questions peuvent être décomposées en une somme de termes individuels correspondants aux ions métalliques. Ainsi, on peut écrire entre autre pour les pseudopotentiels écranté ou non écranté en se souvenant toutefois qu'ils peuvent être non locaux:

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\mu=1}^N w\left(\vec{r} - \vec{R}_\mu, \vec{r}' - \vec{R}_\mu\right), \quad (2.28.a)$$

$$W_0(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\mu=1}^N w_0\left(\vec{r} - \vec{R}_\mu, \vec{r}' - \vec{R}_\mu\right). \quad (2.28.b)$$

Dans l'espace réciproque, les éléments de matrice dans la base formée d'ondes planes normalisées sur le volume  $\Omega$  de l'échantillon métallique, peuvent être factorisés comme suit :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | \mathbf{W} | \vec{k} \rangle = S(\mathbf{q}) w(\vec{q}, \vec{k}), \quad (2.29.a)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | \mathbf{W}_0 | \vec{k} \rangle = S(\mathbf{q}) w_0(\vec{q}, \vec{k}). \quad (2.29.b)$$

Dans cette décomposition, le premier facteur  $S(\mathbf{q})$  rend compte de la disposition spatiale des ions : c'est le « facteur de structure » évoqué au début du chapitre. Il s'écrit :

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_\alpha). \quad (2.30)$$

On notera que, dans le cas d'un milieu liquide pour lequel on a la symétrie sphérique, le facteur de structure ne dépend pas de la direction du vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$ . L'autre terme de la décomposition est le facteur de forme écranté  $w(\vec{q}, \vec{k})$ , ou bien le facteur de forme « nu » ou non écranté  $w_0(\vec{q}, \vec{k})$ . Les deux facteurs de forme ainsi définis, que l'on note parfois pour simplifier :  $w_{\vec{q}, \vec{k}}$  et  $w_{\vec{q}, \vec{k}}^0$ , sont très importants dans les calculs. Ils spécifient la nature des interactions indépendamment de l'arrangement spatial des ions. En vertu des décompositions (2.29), on peut montrer que ces facteurs de formes sont les éléments de matrices :

$$w(\vec{q}, \vec{k}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | \mathbf{W} | \vec{k} \rangle \quad \text{et} \quad w_0(\vec{q}, \vec{k}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | \mathbf{W}_0 | \vec{k} \rangle. \quad (2.31)$$

Pour un modèle de pseudopotentiel local à symétrie sphérique, ceux-ci dépendent uniquement du module du vecteur d'onde de transfert. Le facteur de forme non écranté s'obtient alors par une simple transformation de Fourier :

$$w_0(\vec{q}, \vec{k}) \equiv w_0(q). \quad (2.32.a)$$

Compte tenu de (2.22), le facteur de forme écranté a pour forme :

$$w(\vec{q}, \vec{k}) \equiv w(q) = w_0(q) / \varepsilon(q) \quad (2.32.b)$$

où  $\varepsilon(q)$  est la fonction diélectrique (2.23). Pour un modèle de pseudopotentiel non local et dépendant de l'énergie, le calcul effectif des facteurs de forme est d'une grande complexité. En



effet, nous avons affaire à des transformations de Fourier multiples qui nécessitent un traitement spécial fondé sur l'emploi des transformations de Hankel [7]. On procède de la manière suivante : le modèle de pseudopotentiel non écranté dans l'espace réel peut être, réduit en une somme de deux termes, à savoir sa partie locale  $w_0^L$  et sa partie non locale  $w_0^{NL}$ , de sorte que :

$$w_0 = w_0^L + w_0^{NL} \quad (2.33.a)$$

auquel cas, nous avons :

$$w_0(\vec{q}, \vec{k}) = w_0^L(q) + f(\vec{q}, \vec{k}), \quad (2.33.b)$$

Le terme  $w_0^L(q)$  est la transformée de Fourier de  $w_0^L$ , tandis que le second terme  $f(\vec{q}, \vec{k})$  est l'élément de matrice de la partie non locale  $w_0^{NL}$ . Il en résulte que le facteur de forme écranté d'un pseudopotentiel non local a la forme complexe suivante:

$$w(\vec{q}, \vec{k}) = \frac{w_0^L(q) + v_d(q)}{\varepsilon(q)} + g(q) + f(\vec{q}, \vec{k}), \quad (2.34)$$

La quantité  $v_d(q)$  qui apparaît dans (2.34), uniquement pour les pseudopotentiels dépendant de l'énergie, est l'élément de matrice du potentiel coulombien créé par la distribution de la lacune de charge (2.16). On peut noter que, pour les modèles de pseudopotentiels décrits dans ce chapitre, les expressions des différentes quantités dans les équations (2.33) et (2.34), sont détaillées dans la littérature [21, 28, 29, 37, 38] .

#### **IV. Familles de pseudopotentiels**

La méthode du pseudopotentiel trouve sa justification dans les principes premiers tout à fait généraux rappelés brièvement au sous paragraphe (III.1). Le point de départ est l'hamiltonien monoélectronique (2.4b). Cependant, un tel hamiltonien peut être également envisagé lorsque l'on étudie la structure électronique d'un atome ou d'un ion isolé. Cela signifie que la construction d'un pseudopotentiel est relative à un environnement électronique bien défini appelé « état de référence ». L'utilisation de ce même pseudopotentiel pour un tout autre environnement électronique, c'est-à-dire sa « transférabilité », n'est pas sans poser quelques difficultés. On

conçoit alors qu'historiquement, à travers les raffinements apportés à la théorie, les choix de l'état de référence et les différentes manières de surmonter les difficultés inhérentes à la transférabilité, un certain nombre de pseudopotentiels ont été développés. Certains ont des propriétés communes importantes. C'est pourquoi ils sont répertoriés en plusieurs catégories que nous allons passer en revue dans les prochains paragraphes.

#### **4.1. Pseudopotentiels construits à partir d'une approche opérationnelle**

La première famille de pseudopotentiels correspond à une construction pour laquelle la relation entre la fonction d'onde  $\psi$  et la pseudofonction d'onde  $\varphi$  est explicite, il en est de même entre le potentiel monoélectronique  $V$  et pseudopotentiel  $W$ . Cette approche dite « opérationnelle » est dans l'esprit de la construction générale montrée au sous paragraphe (III.1). Les pseudopotentiels obtenus sont dits « first principles ». Ceci étant, l'opérateur  $\Pi_{\vec{k}}$  de l'équation (2.10) doit être convenablement choisi. Phillips et Kleinman [4], Austin-Heine-Sham [6], et Harrison [7, 8], donnent des expressions de  $\Pi_{\vec{k}}$  en termes d'opérateurs de projection sur les états des électrons de cœur. Dans cette construction d'une grande complexité mathématique, il est difficile d'obtenir conjointement un pseudopotentiel relativement petit et une pseudo-fonction d'onde suffisamment lisse. Cohen et Heine [26] ont alors proposé une méthode d'optimisation de la transformation du pseudopotentiel. Celle-ci conduit à un pseudopotentiel encore plus compliqué pour l'envisager dans les calculs de structure électronique. La seconde difficulté est que ce formalisme exige la connaissance du potentiel monoélectronique  $V$ . La forme précise de celui-ci reste problématique. Il n'y a pas de formules exactes qui permet de déterminer  $V$ . Celles qui existent ont toutes en commun des hypothèses simplificatrices. Des simplifications qui peuvent grandement altérer la construction du pseudopotentiel [21].

#### **4.2. Pseudopotentiels modèles « first principles » de type Heine-Abarenkov**

Cette famille de pseudopotentiels correspond à une méthode de construction proposée par Heine et Abarenkov [9] et Animalu et Heine [10]. Ces auteurs ont montré qu'il n'est pas vraiment nécessaire d'établir une relation entre le potentiel monoélectronique  $V$  et le pseudopotentiel  $W$ . Le manque d'information qui en résulte, peut très bien être fournie par l'expérience. Dans cette approche, l'expression de  $W$  est donnée à priori avec des paramètres ajustés sur des données

expérimentales :  $W$  est alors appelé pseudopotentiel modèle. Cette idée importante est à l'origine du développement et des applications variées de la méthode des pseudopotentiels. D'un point de vue conceptuel, l'état de référence le mieux indiqué pour la construction du modèle, est celui de l'ion isolé. Dans ce cas, les données expérimentales sont les termes spectroscopiques. Ceux-ci, mesurés avec une extrême précision, ne sont pas tributaires de l'état thermodynamique (température, pression) qui caractérise un échantillon métallique. Le schéma de construction proposé à l'origine par Heine et Abarenkov est inspiré de la « méthode du défaut quantique » [39]. Le pseudopotentiel engendré décrit avec précision les propriétés de diffusion de l'ion isolé. La pseudofonction d'onde vérifie alors une propriété importante dite de la « dérivée logarithmique » [7]. Dans la région de cœur ionique ( $r < R_c$ ), elle ne présente pas les oscillations qui sont propres à la fonction d'onde réelle. Cependant, en dehors de la région de cœur ces deux fonctions sont similaires mais avec des amplitudes différentes. Il en résulte que la pseudofonction d'onde n'est pas normalisée. Cette méthode de construction communément appelée « scattering approach » a reçu d'autres raffinements de la part de plusieurs auteurs notamment : Shaw [11], Hallers et al. [40]. Parce que l'état de référence (l'ion isolé) est défini à un niveau fondamental et donc sans ambiguïté, les pseudopotentiels modèles construits selon le canevas montré ci-dessus sont également appelés pseudopotentiels de type « first principles ». La contrepartie est qu'ils sont des opérateurs non locaux et dépendent de l'énergie dans une échelle absolue. Ces deux propriétés entraînent de singulières complications dans les calculs des propriétés métalliques. Celles-ci concernent d'une part « leur transférabilité » à un environnement métallique et d'autre part à leur écrantage (voir équation 2.34). La transférabilité induit une modification des paramètres du modèle. Ceux-ci sont calculés pour une énergie décalée par un terme appelé « core shift » qu'il est difficile à évaluer [11]. Une autre conséquence de la dépendance en énergie : la théorie des perturbations telle qu'elle est développée dans les ouvrages de mécanique quantique est profondément modifiée avec l'apparition de nouveaux concepts tels que le « depletion hole » déjà évoqué dans le sous paragraphe (III.1) et les masses effectives de Shaw [41].

### **4.3. Pseudopotentiels *ab initio* dits à norme conservée**

Ceux-ci sont générés à partir des calculs LDA-DFT « all-electrons » [19] pour l'atome libre selon une méthode proposée par Hamann, Schlüter et Chiang [12] et systématisée par Bachelet et al. (BHS) [13]. Les propriétés des dérivées logarithmiques imposées aux pseudofonctions d'onde

rendent possible leur normalisation. Les pseudopotentiels pour lesquels les pseudofonctions d'onde associées sont normalisées, sont dits de type « norm-conserving ». Ces modèles de pseudopotentiels sont dits *ab-initio* car leurs constructions ne demandent pas la connaissance des termes spectroscopiques. Puisque l'état de référence est l'atome isolé, les calculs menés concernent en fait l'équation radiale qui est la restriction de l'équation de Schrödinger à un sous espace associé à la valeur de moment cinétique  $\vec{\ell}$ . Ces calculs conduisent à la détermination des composantes  $W_{\vec{\ell}}$  de moment cinétique  $\vec{\ell}$  du potentiel ionique  $W$ . Bachelet et al. ont donné  $W$  sous forme semi-locale :  $W = \sum_{\ell} W_{\ell} P_{\ell}$  où  $P_{\ell}$  est le projecteur dans le sous espace de moment cinétique  $\ell$ . Cette forme semi-locale associée à la valeur propre du moment cinétique  $\vec{\ell}$  [7] est mal adaptée pour les calculs de type Car-Parrinello [42]. Par nécessité pour ces derniers, une forme « non locale » plus appropriée a été proposée par Kleinman et Bylander [43]. Outre le modèle de pseudopotentiel BHS représentatif de cette famille, il existe d'autres modèles qui diffèrent selon que l'on a une optimisation de la pseudo-fonction d'onde (RRKJ [15], Troulliers-Martin [17]) ou du pseudopotentiel (Vanderbilt [44]). Tous ces modèles sont non locaux mais indépendants de l'énergie.

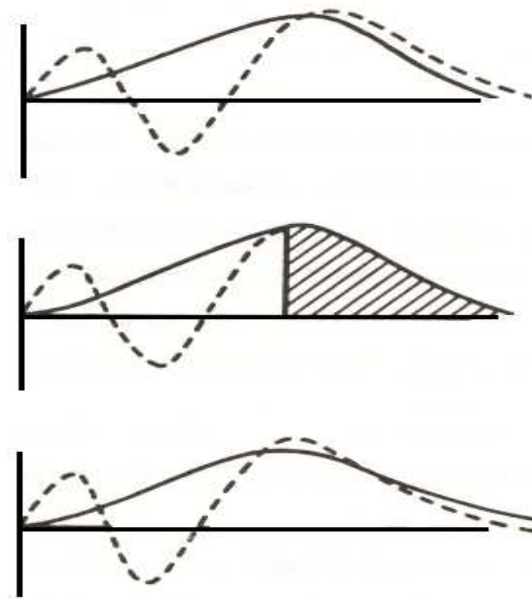
#### 4.4. Pseudopotentiels « ultra-soft » de Vanderbilt

La condition de normalisation dans l'approche des modèles de pseudopotentiels de type BHS, est dans certains cas trop restrictive. Pour certains éléments chimiques, les pseudopotentiels à norme conservée sont relativement profonds et conduisent à des problèmes de convergence dans les calculs de la structure électronique [45]. Vanderbilt [16], dans une nouvelle approche, propose de supprimer la condition de normalisation. Cela conduit à son modèle de pseudopotentiel, de type *ab initio*, parfois qualifié d'ultra-soft.

#### 4.5. Pseudopotentiels empiriques et semi-empiriques

Les pseudopotentiels décrits ci-dessus sont tous non locaux et certains dépendent en plus de l'énergie. Pour éviter la complexité des calculs tant dans l'étape de construction que dans les applications, il est possible de prendre une expression analytique simple donnée a priori ; le nombre de paramètres devant être raisonnable (généralement un ou deux). Le modèle est un

opérateur local construit pour un état de référence qui est le métal dans un état thermodynamique donné (solide ou liquide). Les paramètres sont ajustés sur une ou plusieurs propriétés physiques (surface de Fermi ou spectre de phonons de ce métal à l'état solide, résistivité ou facteur de structure ionique de ce métal à l'état liquide). Deux conditions sont à la base de cette construction. La première est que l'expression  $W(r)$  du modèle ne doit pas être complexe de façon à ce que sa transformée de Fourier  $W(q) = \langle k+q | W | k \rangle$  puisse être présentée sous forme analytique. La seconde condition est que le modèle de pseudopotentiel  $W(r)$  soit borné aux distances radiales plus petites que le rayon ionique ( $r \leq R_c$ ). A des distances plus grandes, il tend asymptotiquement vers la forme coulombienne  $Z_v/r$ . En fait, et d'un point de vue théorique, il n'y a aucun contrôle de l'amplitude  $W$  ou de la forme de la pseudofonction d'onde (figure 2.4). Les pseudopotentiels construits de cette manière sont dits empiriques. Leurs applications aux calculs d'autres propriétés physiques du métal donnent des résultats remarquables lorsque les conditions thermodynamiques restent les mêmes que celles de l'état de référence. Par contre, leur transférabilité à un autre environnement métallique est moins bien assurée.



**Figure 2.4 :** fonction d'onde (trait discontinu) et pseudofonction d'onde (trait continu) associées à :  
- un potentiel modèle (haut).  
- un potentiel « norm-conserving » (centre).  
- un potentiel empirique (bas).

De nombreux modèles de pseudopotentiels empiriques sont décrits dans la littérature. Un de ces modèles le plus souvent utilisé pour discuter des propriétés métalliques est le modèle à un paramètre d'Ashcroft [46]. Sa simplicité fait qu'il est très utilisé en physique de la matière dense. Le second modèle simple à un paramètre est proposé par Shaw [11] ; il sera discuté plus loin.

Une autre catégorie de pseudopotentiels locaux peut être envisagée. L'exemple bien connu est le modèle de Fiolhais et al. [47]. Celui-ci est construit à partir de valeurs théoriques relatives à la densité électronique obtenues par des calculs LDA-DFT pour un état de référence qui est celui du métal à basse température. Aucune donnée expérimentale n'étant nécessaire pour sa construction, ce modèle de type semi-empirique, peut être considéré à notre sens comme un modèle *ab initio*.

## V. Niveaux d'énergie monoélectronique à l'ordre 2 du développement Rayleigh-Schrödinger

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (2.15b), Shaw [41, 48] développe une théorie des perturbations qui tient compte à la fois du caractère non local et de la dépendance en énergie d'un modèle de pseudopotentiel. Cette méthode diffère quelque peu de la celle présentée habituellement dans les ouvrages de mécanique quantique, par l'introduction de nouvelles quantités que sont les masses effectives de Shaw  $m_E(\vec{k})$  et  $m_{\vec{k}}$  dont les expressions sont aussi données ailleurs [20, 21]. Shaw présente l'énergie calculée à l'ordre un du développement en série des perturbations sous la forme :

$$E_{\vec{k}+\vec{q}}^0 = \frac{(\vec{k}+\vec{q})^2}{2m_{\vec{k}+\vec{q}} m_E(\vec{k}+\vec{q})}. \quad (2.35)$$

Si l'on compare à la méthode des perturbations usuelle, on peut voir que la correction du premier ordre à l'énergie, est absorbée à travers les masses effectives, dans le terme d'ordre zéro. Le pseudo-vecteur d'état (normalisé) calculé à l'ordre un s'écrit :

$$\frac{|\varphi_{\vec{k}}\rangle}{\langle\varphi_{\vec{k}}|\varphi_{\vec{k}}\rangle^{1/2}} = |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{q}\neq 0} \frac{\langle\vec{k}+\vec{q}|\mathbf{W}(E_{\vec{k}}^0)|\vec{k}\rangle}{m_E(\vec{k}+\vec{q})[E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+\vec{q}}^0]} |\vec{k}+\vec{q}\rangle \quad (2.36a)$$

avec :

$$\langle\varphi_{\vec{k}}|\varphi_{\vec{k}}\rangle \equiv \frac{1}{1 - \langle\vec{k}|\frac{\partial\mathbf{W}}{\partial E}|\vec{k}\rangle} = \frac{1}{m_E(\vec{k})}. \quad (2.36b)$$

Les niveaux d'énergie monoélectronique calculés au second ordre, sont donnés par :

$$E_{\vec{k}} = \frac{k^2}{m_{\vec{k}}m_E(\vec{k})} + \sum_{\vec{q}\neq 0} \frac{\langle\vec{k}|\mathbf{W}(E_{\vec{k}}^0)|\vec{k}+\vec{q}\rangle\langle\vec{k}+\vec{q}|\mathbf{W}(E_{\vec{k}}^0)|\vec{k}\rangle}{m_E(\vec{k})m_E(\vec{k}+\vec{q})[E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}}^0]}. \quad (2.37)$$

Les expressions précédentes sont simplifiées lorsque le modèle de pseudopotentiel ne dépend pas de l'énergie.

## VI. L'énergie totale d'un métal et le potentiel effectif interionique

A ce stade, nous devons revenir à l'équation (2.3c) qui donne l'énergie d'un métal dans l'approximation adiabatique. Le terme  $E_e(\mathbf{r})$  qui dépend des coordonnées spatiales des ions représentées ici symboliquement par  $\mathbf{R} \equiv \{\vec{R}_i\}; i \in [1, N]$ , est calculé à partir des niveaux d'énergie monoélectronique comme suit [19-21] :

$$E_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_F} E_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \int \rho_{\text{val}}(\vec{r}) V_{\text{val}}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.38)$$

où  $\Omega_F$  est le volume de la sphère de Fermi de rayon  $k_F$ . En vertu de (2.3c), l'énergie potentielle totale des ions est la somme de deux termes :

$$E_{\text{pot}} = V_{\text{nn}}(\mathbf{r}) + E_e(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

D'un point de vue mathématique, l'expression de l'énergie potentielle (2.38) admet un développement formel donné par :

$$E_{\text{pot}} = E_0(\Omega) + \sum_i \sum_{i < j} V_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j < k} \sum_{k < l} V_{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.40)$$

Le premier terme  $E_0(\Omega)$  dépend du volume  $\Omega$  de l'échantillon métallique et ne dépend pas de la structure ionique. Le second terme est donné comme une somme de potentiels de paires  $V_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ . Le terme suivant est la somme de potentiels de triplets  $V_{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$  ; et ainsi de suite. On notera ici que la théorie des perturbations limitée à l'ordre deux pour le calcul des niveaux d'énergie monoélectronique des électrons de valence, conduit à un développement de l'énergie potentielle totale des ions limité aux deux premiers termes de (2.39). La pratique des calculs montre que les interactions interioniques dans les métaux sont correctement décrites par un potentiel effectif de paires  $V_{\text{eff}}(r)$ . Les potentiels d'interactions à trois corps et plus peuvent être négligés. Dans le formalisme des pseudopotentiels développé dans ce chapitre celui-ci s'exprime en fonction de la distance interatomique  $r$  comme suit :

$$V_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv V_{\text{eff}}(r) = \frac{\tilde{Z}_v^2}{r} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right\} \quad (2.41.a)$$

où

$$F_N(q) = \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q) [1 - G_{XC}(q)]} \left( \frac{\Omega q^2}{4\pi Z_v} w_0(q) \right)^2 \quad (2.41.b)$$

Le potentiel effectif de paires  $V_{\text{eff}}(r)$  comprend l'interaction directe de type coulombienne entre deux ions portant chacun une charge effective  $\tilde{Z}_v$ . L'équation (2.41.b) est la caractéristique normalisée énergie-vecteur de transfert pour le cas d'un pseudopotentiel empirique, local et indépendant de l'énergie. Cette expression dépend du facteur de forme non écranté  $w_0(q)$ , de la fonction diélectrique  $\varepsilon(q)$  ainsi de la fonction d'échange et corrélation  $G_{XC}$ . Dans le contexte des pseudopotentiels dépendants de l'énergie, celle-ci est liée à la valence chimique  $Z_v$  et à la lacune de charge (2.16.c) par :

$$\tilde{Z}_v = Z_v - \rho_d \quad (2.42)$$

La seconde contribution est une interaction indirecte ion-électrons-ion dont l'origine est l'énergie de structure de bande. Le potentiel  $V_{\text{eff}}(r)$  issu de la théorie des pseudopotentiels est



répulsif pour des distances interatomiques sensiblement inférieures à la distance moyenne entre deux atomes. Pour des distances radiales beaucoup plus grandes, son profil est caractérisé par des oscillations d'amplitudes décroissantes dont la longueur d'onde est  $\lambda_F = 2\pi / 2k_F$ . Ces oscillations dites « Friedel » ont pour origine une singularité en  $q = 2k_F$  de la dérivée logarithmique de la fonction diélectrique [7, 49]. Aux distances intermédiaires, le comportement beaucoup plus complexe de  $V_{\text{eff}}(r)$  a été expliqué par Hafner [45] et Hafner-Heine [50]. Leurs analyses quantitatives fondées sur le modèle de pseudopotentiel d'Ashcroft montrent l'importance de la valence chimique  $Z_v$  et des valeurs relatives de deux échelles de distances : la longueur d'onde de Friedel  $\lambda_F$  et le rayon de cœur  $R_c$  du modèle de pseudopotentiel.

## VII. Extension du formalisme à un alliage binaire

L'extension du formalisme du pseudopotentiel tel qu'il a été présenté auparavant à un alliage métallique n'est pas sans poser quelques difficultés théoriques parmi lesquelles : la notion de volume moyen par atome et la possibilité d'un « transfert de charge » d'une espèce chimique à une autre. D'autres difficultés apparaissent lorsque le modèle de pseudopotentiel dépend de l'énergie sur une échelle absolue. Ces difficultés, qui existent déjà pour un corps pur, concernent le choix de l'origine des énergies. Au prix de certaines approximations et d'une complexité plus grande des expressions analytiques, les difficultés précédentes peuvent être surmontées. La généralisation aux alliages des quantités déjà évoquées (modèle de pseudopotentiel, facteur de structure, lacune de charge, facteur de forme écranté ou non écranté, valence effective, etc..) est alors immédiate. Ces quantités sont maintenant relatives à chacune des espèces chimiques de l'alliage : ce sont des grandeurs partielles. Leurs expressions sont déduites en suivant le même schéma théorique que dans le cas des métaux purs. Comme exemple important dans le cas d'un alliage binaire, les potentiels effectifs relatifs aux paires d'atomes 1-1, 1-2 et 2-2 s'écrivent :

$$V_{\alpha\beta}(r) = \frac{\tilde{Z}_v^\alpha \tilde{Z}_v^\beta}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_{\alpha\beta}^N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right]. \quad (2.43)$$

où  $\tilde{Z}_v^\alpha = Z_v^\alpha - \rho_d^\alpha$  est la valence effective de l'espèce chimique  $\alpha$ , tandis que  $F_{\alpha\beta}^N(q)$  dénote les caractéristiques partielles (normalisées) énergie-vecteur d'onde de transfert. Dans le cas des modèles de pseudopotentiels non locaux ou dépendants de l'énergie, l'expression de ces dernières est trop complexe pour être reproduite ici (voir Hellal [21]). Dans le cas des modèles locaux empiriques ou semi empiriques, l'expression de  $F_{\alpha\beta}^N(q)$  est donnée, en fonction des facteurs de forme partiels  $w_\alpha^0(q)$ , de la fonction diélectrique  $\epsilon(q)$  et de celle de Hartree  $\epsilon_H(q)$ , par l'expression symétrique suivante, beaucoup plus simple :

$$F_{\alpha\beta}^N(q) = \frac{\epsilon_H(q) - 1}{\epsilon(q)} \left( \frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z_v^\alpha} \right) \left( \frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z_v^\beta} \right) w_\alpha^0(q) w_\beta^0(q). \quad (2.44)$$

### **VIII. Modèles de pseudopotentiels choisis**

Dans notre étude des propriétés statiques et dynamiques des métaux purs liquides et des alliages à base de ces métaux (de type soudure sans plomb), les interactions inter atomiques sont modélisées par des potentiels effectifs de paires construits dans le formalisme des pseudopotentiels. Les calculs ont été menés, pour comparaison, avec chacun des potentiels modèles représentatifs des différentes familles montrées dans le paragraphe IV. Notre premier choix est porté sur ceux qui sont mieux fondés d'un point de vue théorique. Le premier est le modèle optimisé de Shaw. Celui-ci, de type « first principles », est non local et dépend de l'énergie (**NLOMP**). Le second est la version semi-locale du modèle *ab initio* de Bachelet-Hamann-Schlüter (**BHS**). Notre deuxième approche est fondée sur l'emploi de modèles plus simples car de nature non locale et indépendants de l'énergie. L'un est le modèle semi-empirique de Fiolhais et al. (Modèle de cœur évanescent ou **CE**). Deux versions de ce modèle, modèle universel et modèle individuel, sont caractérisés par les valeurs différentes de ses deux paramètres  $R_M$  et  $\alpha$ . Le second est le modèle phénoménologique d'Ashcroft (Empty Core

Potential : **ECP**) et enfin le troisième est une version locale du modèle non local de Shaw (**LOMP**). Une attention particulière, justifiée par une bonne description des propriétés physiques de l'étain liquide, a été portée sur cette version **LOMP** de Shaw. Ce modèle continu à un seul paramètre  $R_{LOMP}$  est montré sur la figure 2.5. Il a pour expression dans l'espace réel :

$$w_0(r) = \begin{cases} -Z_v/R_{LOMP} & r < R_{LOMP} \\ -Z_v/r & r > R_{LOMP} \end{cases} . \quad (2.45)$$

Le paramètre  $R_{LOMP}$  de ce modèle définit le rayon du cœur, il est déterminé de manière générale par un ajustement sur certaines propriétés physiques (dans notre travail : le facteur de structure expérimental mesuré soit par la diffraction de rayons X ou par la diffraction des neutrons).

Le facteur de forme non écranté  $w_0(q)$  du modèle LOMP, a la forme particulièrement simple suivante :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z_v}{\Omega_0 q^2} \frac{\sin(q \cdot R_{LOMP})}{q \cdot R_{LOMP}} . \quad (2.46)$$

Le facteur de forme écranté correspondant s'écrit :

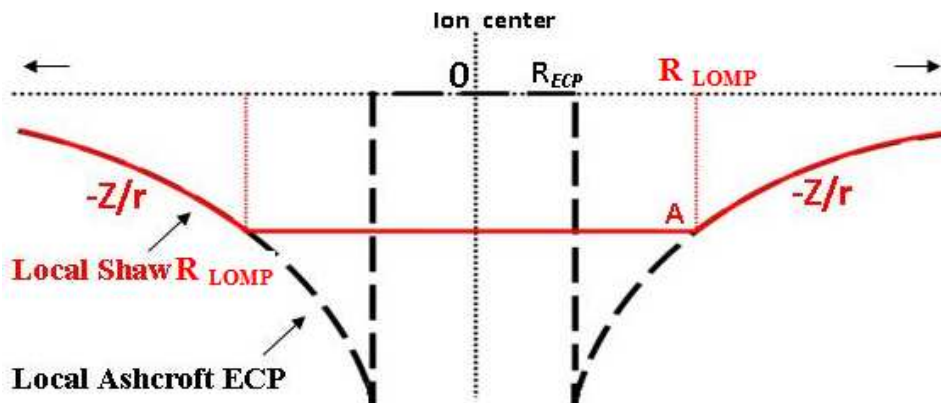
$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\varepsilon(q)} \quad (2.47)$$

Le modèle ECP d'Ashcroft (figure 2.5) présente au contraire une discontinuité comme l'indique sa forme analytique suivante :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & , r \leq R_{ECP} \\ -Z_v/r & , r > R_{ECP} \end{cases} . \quad (2.48)$$

Le facteur de forme non écranté du modèle ECP est alors :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z_v}{\Omega_0 q^2} \cos(q \cdot R_{ECP}) . \quad (2.49)$$



**Figure 2.5 :** Profil de pseudopotentiel d'Ashcroft (trait discontinu), Profil de pseudopotentiel de Shaw local (trait continu).

Pour des raisons pratiques, les expressions analytiques des autres modèles de pseudopotentiels considérés dans notre travail, sont données dans l'annexe (2). Pour tous les métaux étudiés, nous avons reporté sous forme de tableaux, dans cette même annexe, les valeurs numériques des paramètres qui définissent les modèles.

## **IX. Méthodes de simulations numériques par la dynamique moléculaire**

### **9.1. Les interactions inter atomiques : description par un potentiel de paire**

Dans le cas des liquides simples, c'est-à-dire des liquides non moléculaires, tels que les métaux à l'état liquide, les interactions inter atomiques sont correctement décrites par un potentiel effectif de paires interionique. Une telle modélisation des liquides simples est cruciale pour la plupart des théories statistiques. En ce qui concerne les propriétés structurales, on peut citer [20,21,51,52] comme exemples importants d'approches théoriques fondées sur l'existence d'un potentiel effectif continu : les équations intégral-différentielles dérivées de l'équation de Liouville, l'équation intégrale d'Ornstein-Zernike associée à une relation de fermeture comme celle proposée par Percus et Yevick, les diverses méthodes en perturbation thermodynamique dont les plus connues sont la RPA (Random Phase Approximation) ou l'ORPA (Optimized Random Phase Approximation). Les méthodes en perturbation sont fondées sur une

décomposition du potentiel effectif de paires  $V_{\text{eff}}(r)$  en un potentiel  $V_0(r)$  modélisant un « liquide de référence » pour lequel les propriétés sont bien connues et enfin une perturbation  $\Delta V_{\text{eff}}(r)$ , de sorte que :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_0(r) + \Delta V_{\text{eff}}(r). \quad (2.50)$$

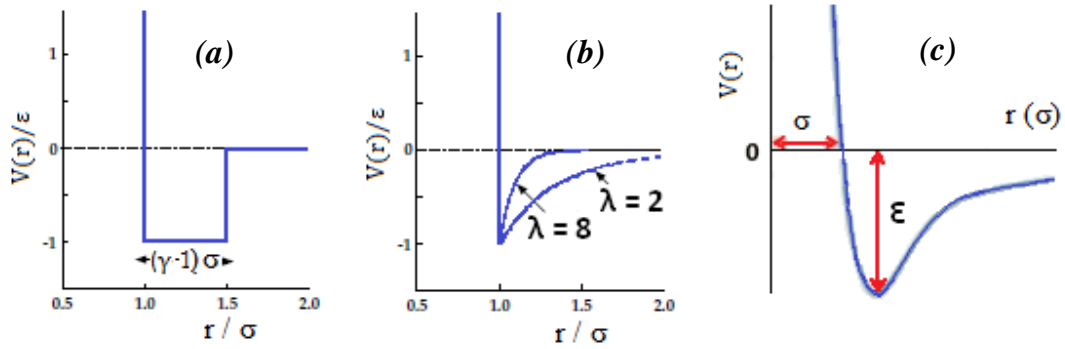
Clairement, la physique des liquides n'a reçu une base théorique substantielle qu'au début des années soixante avec le modèle de « sphères dures » qui sert précisément de « liquide de référence ». Wertheim [53] et Lebowitz-Percus [54], en trouvant une solution mathématique (exacte) de l'équation d'Ornstein-Zernike associée à la relation de Percus-Yevick, ont été à l'origine de ce progrès majeur. Ce modèle caractérisé par un unique paramètre (le diamètre des sphères) n'est pas sans poser des difficultés car n'étant pas un potentiel continu comme le montre son expression suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases}. \quad (2.51)$$

Un modèle plus raffiné est celui des « sphères dures avec un puit carré » (Fig. 2.6.a). Outre le diamètre  $r(\sigma)$  des sphères, il est caractérisé par deux paramètres supplémentaires qui sont la profondeur  $\varepsilon$  et la largeur du puit  $(\gamma - 1)\sigma$ . Une autre possibilité est le potentiel de « sphère dure de Yukawa » [51] (figure 2.6.b) dont la forme est :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & , r^* \leq 1 \\ -\frac{\varepsilon}{r^*} \exp[-\lambda(r^* - 1)] & , r^* \geq 1 \end{cases}, \quad (2.52)$$

où  $r^* = r/\sigma$ . Le dernier modèle phénoménologique qui a une importance considérable, tant dans les théories statistiques que dans les calculs de simulations numériques, est le potentiel de Lennard-Jones (figure 2.6.c).



**Figure 2.6 :** potentiels de paires pour des systèmes monoatomiques : (a) de puits carré, (b) de Yukawa et (c) Lennard-Jones.

Avec une partie attractive en  $r^{-6}$  associée aux forces de Van der Waals et une partie répulsive en  $r^{-12}$  due aux répulsions de Pauli, ce potentiel est plus approprié pour l'étude des propriétés des liquides de gaz rares. Sa forme analytique bien connue est :

$$V(r) = -4\epsilon \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right] \quad (2.53)$$

Les potentiels précédents, parmi les plus connus dans la littérature et largement utilisés, sont tous de type phénoménologique et présentent un intérêt historique évident. Néanmoins, une compréhension des interactions à l'échelle microscopique nécessite des potentiels effectifs plus réalistes fondés sur des théories quantiques. On comprend bien que leurs applications dans l'étude des propriétés de la matière dense sont autant de tests de validation de ces théories. Les potentiels effectifs  $V_{\text{eff}}(r)$ , construits dans le formalisme des pseudopotentiels, en sont une illustration. Dans le cas de la matière dense désordonnée, l'un des tests les plus contraignants est le calcul des grandeurs structurales [51]. Celles-ci sont essentiellement représentées comme nous l'avons vu au chapitre (I) par  $g(r)$  et  $S(q)$ . Ce dernier est accessible par l'expérience [55]. Le fait est qu'il existe une relation biunivoque entre  $V_{\text{eff}}(r)$  et  $g(r)$  [56]. Ces calculs étendus à l'étude des propriétés dynamiques constituent des tests encore plus contraignants. Cependant, l'emploi des méthodes de simulations numériques est nécessaire pour que les résultats de calculs soient

fiables. Les modèles théoriques de la physique statistique reposent quant à eux sur des hypothèses simplificatrices.

## **9.2. Méthodes de simulations numériques : historique**

Avec les progrès constants de l'informatique, les méthodes de simulations numériques [57] sont devenues un outil indispensable dans la recherche scientifique. En physique de la matière dense désordonnée, elles pallient les insuffisances des méthodes théoriques qui ont quelques difficultés à décrire une physique concernée par un grand nombre de particules. L'autre attrait de ces méthodes de simulations numériques, réside dans le fait qu'elles se substituent aux mesures expérimentales qui pour de multiples raisons ne peuvent pas toujours être réalisées ou sont très imprécises.

La simulation numérique décrit un système macroscopique à l'échelle microscopique en étudiant l'évolution d'un échantillon restreint de particules (modèle) auxquelles on attribue des positions initiales. Deux méthodes sont fondées sur ce principe mais sont fondamentalement différentes selon que l'évolution du système suit les lois d'un processus stochastique (méthode Monte Carlo) ou bien les équations déterministes de la mécanique classique (dynamique moléculaire). La méthode Monte Carlo a été fondée vers le milieu du XX<sup>e</sup> siècle par Von Neumann et Ulam [58] ainsi que par Metropolis et Ulam [59]. L'algorithme de la méthode fut mis au point par Metropolis, Rosenbluth et Teller [60]. La méthode de simulation par dynamique moléculaire que nous avons employée dans nos calculs des propriétés métalliques a été inventée par Alder et Wainwright en 1959 [61] puis généralisée par Rahman. [62].

## **9.3. Fondements de la dynamique moléculaire**

Dans la méthode de simulation par dynamique moléculaire, l'évolution temporelle du point représentatif d'un système de  $N$  particules (ions ou atomes) le long de sa trajectoire dans l'espace de phase, est gouvernée par  $N$  équations classiques écrites individuellement pour chaque particule : ce sont les équations de Newton. Les interactions entre particules sont décrites par un potentiel effectif de paires  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  construit dans le formalisme des pseudopotentiels. Ce

potentiel dépend uniquement des distances mutuelles des particules de sorte que la force qui agit sur la particule  $i$  de la part de son homologue  $j$  s'écrit :

$$\vec{f}_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}} \frac{dV_{\text{eff}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \vec{r}_{ij} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j . \quad (2.54)$$

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

$$\vec{f}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{f}_{ij} , \quad (2.55)$$

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

$$\vec{v}_i(t) = \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} . \quad (2.56)$$

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

$$\vec{\gamma}_i(t) = \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} \quad (2.57.a)$$

et, d'autre part, à partir de la force agissant sur la particule  $i$  (la loi de Newton) :

$$\vec{\gamma}_i(t) = \frac{\vec{f}_i(t)}{m} . \quad (2.57.b)$$

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

#### 9.4. Algorithme de Verlet

Les méthodes d'intégration numérique des équations du mouvement (2.54) à (2.57.b) emploient des schémas discrets dont le principe est le suivant. Le domaine de variation continue de l'argument (ici le temps) de toute fonction scalaire ou vectorielle, est remplacé par un ensemble (discret) fini de points. Au lieu des fonctions à argument continu, on étudie des fonctions à argument discret. Les dérivées figurant dans les équations sont approchées par des



formules discrètes, i.e. des combinaisons linéaires de valeurs prises par la fonction en certains points. Considérons le domaine de variation du temps  $[0, \tau]$  ; il est partagé en  $N_D$  parties égales

de durée (pas de temps) :  $\Delta t = \frac{\tau}{N_D}$ . Le réseau est, dans ce cas dit régulier et se note :

$\{t_i = I\Delta t / I = 0, 1, 2, \dots, N_D\}$ . Le temps DM  $\tau$ , le pas de temps  $\Delta t$  qui caractérise la finesse du réseau, ainsi que le schéma aux différences fini choisi sont des éléments déterminants dans la précision des calculs. Prenons comme exemple, la dérivée première ; on peut lui substituer l'une ou l'autre des formules discrètes suivantes :

- différences régressives : 
$$\frac{df(t_I)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_I) - f(t_{I-1})}{\Delta t} \quad (2.58.a)$$

- différences progressives : 
$$\frac{df(t_I)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{I+1}) - f(t_I)}{\Delta t} \quad (2.58.b)$$

- différences centrales : 
$$\frac{df(t_I)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{I+1}) - f(t_{I-1})}{2\Delta t} \quad (2.58.c)$$

Etant donné qu'il existe plusieurs formules discrètes pour approcher les dérivées premières ou secondes d'une fonction, on comprend mieux alors la diversité des schémas de discrétisation trouvés dans la littérature. Ils donnent lieu à autant d'algorithmes dont les plus connus sont l'algorithme «predictor-corrector» de Gear [63] et l'algorithme de Verlet [64]. Une forme plus élaborée de cet algorithme due à Swope et al. [64], conduit au schéma suivant:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \cdot \Delta t + \vec{\gamma}(t) \cdot \Delta t^2 / 2 \quad (2.58.a)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + [\vec{\gamma}(t) + \vec{\gamma}(t + \Delta t)] \cdot \Delta t / 2. \quad (2.58.b)$$

Concrètement, si l'on connaît les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'étape  $n$ , les mêmes quantités peuvent être calculées à l'étape suivante  $n + 1$ , en usant de l'équation (2.56) et des équations (2.57). A chaque étape de calcul, la température de simulation est évaluée à partir de la loi d'équipartition :

$$T_s = \frac{1}{3(N-1)k_B} \sum_{i=1}^N m v_i^2. \quad (2.59)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $N$  est le nombre de particules dans l'échantillon. La moyenne thermodynamique de  $T_s$  est égale à la température du système. Dans la pratique, toutes les vitesses calculées à intervalles réguliers, sont renormalisées par le facteur  $\sqrt{T_s/T}$ .

### 9.5. Mise en œuvre d'une expérience de simulation numérique

Celle-ci doit se faire nécessairement en trois étapes :

- l'initialisation : cette étape consiste à disposer  $N$  particules de masse  $m$  dans une configuration initiale qui est celle d'une structure périodique tridimensionnelle (généralement de type cubique à faces centrées). Les particules occupent alors un volume cubique de côté  $L$ . Cette dimension du cube est préalablement calculée de sorte que la densité soit celle mesurée à la température de travail  $T$ . Une température à laquelle les propriétés physiques sont calculées. Les vitesses initiales attribuées aux particules selon une procédure de « tirage aléatoire », suivent impérativement la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann pour la température  $T_1$ . L'exécution du code de calcul (premier « run ») à cette température relativement élevée (très au-dessus du point d'ébullition) permet aux particules de se mélanger afin que le système perde la mémoire de sa configuration initiale.

- La deuxième étape est la thermalisation : le système est relaxé progressivement en exécutant plusieurs « runs » successifs à des températures décroissantes. Le nombre de ces « runs » varie de 4 à 6. Ceci étant, la configuration initiale du système pour le  $n$ -ième « run » à la température  $T_n$ , est simplement la configuration finale du même système pour le « run » qui le précède. Cette procédure de thermalisation est encore appelée recuit simulé.

- La troisième étape correspond en fait au dernier « run » de la procédure précédente mais à la bonne température de travail  $T$ . Les caractéristiques de calculs sont alors plus conformes aux exigences d'une certaine précision souhaitée des résultats : un pas de temps  $\Delta t$  le plus petit possible, un nombre  $N_{it}$  d'itérations beaucoup plus grand (surtout lorsque l'étude des propriétés dynamiques est envisagée). A partir de ces deux données de calculs, le temps simulé est  $\tau = N_D \times \Delta t = \rho \tau_0$ , où  $\tau_0$  est une quantité calculée, par des considérations de dimensions des grandeurs, à partir la connaissance de la masse d'une particule, de la position et de la profondeur du minimum du potentiel d'interaction. Si l'on considère  $\tau_0$  comme un temps de relaxation, le

nombre choisi entier « p » dans l'expression du temps simulé est de l'ordre de quelques unités si l'on souhaite uniquement la mise en équilibre du système (par exemple lors de la procédure de relaxation). Ce nombre vaut environ quelques dizaines, dans le cas de calculs des propriétés statiques. Par contre, en ce qui concerne les propriétés dynamiques pour lesquelles il est nécessaire d'intégrer certaines fonctions temporelles (voir plus loin dans le paragraphe suivant), ce nombre peut atteindre plusieurs centaines.

### **9.6. Les applications de la dynamique moléculaire à la physique des liquides**

La méthode de dynamique moléculaire appliquée à un système de particules qui interagissent mutuellement, fournit les grandeurs dynamiques qui caractérisent le système à chaque instant. Ce sont : la position  $\vec{r}_i(t)$  et la vitesse  $\vec{v}_i(t)$  de chaque particule  $i$ , la force  $\vec{f}_i(t)$  qui s'exerce sur celle-ci. D'autres grandeurs relatives à cette même particule sont également fournies : son énergie cinétique  $\varepsilon_i(t)$  ainsi que son énergie potentielle  $E_i(t)$ . Les quantités intéressant le système dans son ensemble peuvent alors être calculées : énergie totale et potentielle totale, pression et température. A partir de toutes ces informations, la plupart des autres grandeurs physiques ou thermophysiques, sont alors accessibles. Certaines le sont par de simples moyennes temporelles (théorème ergodique) des grandeurs dynamiques ou énergétiques indiquées. D'autres, les plus intéressantes, le sont également à partir de la construction de fonctions de corrélation entre deux grandeurs calculées par la DM ou de fonctions d'autocorrélation quand il s'agit d'une même grandeur. Ces fonctions sont définies dans le cadre de la mécanique statistique. Ces fonctions de corrélation ou d'autocorrélation sont de natures différentes : elles peuvent être spatiales, temporelles ou plus généralement spatio-temporelles. Leurs transformations de Fourier spatiales ou temporelles (dans le second cas, on parle alors de fonctions spectrales) sont pour la plupart accessibles par l'expérience (techniques spectroscopiques). Par intégration de ces fonctions ou de celles-ci en association avec le potentiel d'interaction, quasiment toutes les grandeurs physiques ou thermodynamiques intéressant le système sont en principe calculables. Dans nos applications, nous nous sommes intéressés aux grandeurs structurales (fonction de distribution radiale, facteur de structure statique), aux propriétés de transport atomique (diffusion et viscosité).

### 9.6.1. Calcul de la structure ionique

La structure ionique peut être décrite par la fonction de distribution radiale. Dans notre programme de dynamique moléculaire, elle est obtenue comme une double moyenne :

$$g(r) = \frac{\Omega}{NN_{\Gamma}} \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \sum_{\Gamma} \sum_i N_i(r, \Delta r, \Gamma) \quad (2.62)$$

où  $N_i(r, \Delta r, \Gamma)$  est le nombre d'atomes, dont la distance par rapport à un atome  $i$  origine est comprise entre  $r$  et  $r+\Delta r$ , pour une configuration  $\Gamma$  parmi les  $N_{\Gamma}$  configurations retenues pour réaliser les moyennes statistiques. Le facteur de structure  $S(q)$  est lié directement à la fonction de distribution radiale  $g(r)$  par une transformée de Fourier.

#### Remarque :

Les moyennes statistiques engendrent des fluctuations statistiques dans le facteur de structure, elles peuvent être diminuées en augmentant le nombre de particules  $N$  ou bien le nombre de configurations retenues intervenant dans la moyenne statistique. Le temps d'exécution du programme est d'autant plus important (le temps de calcul doit néanmoins rester dans une limite raisonnable jusqu'à l'équilibre). Le domaine de définition de la fonction de distribution radiale est limité par la taille de la boîte (de côté  $L$ ) de simulation  $r \leq L/2$  [64].

### 9.6.2. Calcul des propriétés dynamiques

La simulation numérique par dynamique moléculaire nous permet de suivre le déplacement des atomes en fonction du temps. Ceci définit les positions, les vitesses et les forces à chaque instant. Une bonne précision de calcul du facteur de structure aux petites valeurs de  $q$  nous permet de déduire la compressibilité isotherme. La dérivée par rapport au temps de la quantité

$(1/\Omega) \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_{ia} (\varepsilon_i - \langle \varepsilon_i \rangle)$  nous permet d'obtenir le vecteur densité de courant ionique  $\vec{j}^{\varepsilon}$ .  $\varepsilon_i$  est

l'énergie totale de la particule  $i$  est définie par  $\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij})$ . A partir de l'énergie

cinétique et de l'énergie potentielle, on peut obtenir le coefficient de conductivité thermique

ionique  $\lambda_T$  grâce à la fonction de corrélation relative à des composantes  $j_\mu^\varepsilon$  ( $\mu = x, y, z$ ) du vecteur densité de courant  $\vec{j}^\varepsilon$  [51] :

$$\lambda_T = \frac{\Omega}{k_B T^2} \int_0^\infty dt \langle j_\mu^\varepsilon(t) j_\mu^\varepsilon(0) \rangle. \quad (2.63)$$

Les propriétés dynamiques telles le coefficient de diffusion et la viscosité de cisaillement nécessitent une grande précision pour avoir des résultats cohérents. Les valeurs du coefficient de diffusion  $D$  sont définies par la valeur de la densité spectrale à  $\omega = 0$ . On utilise l'équation  $D = \psi(0) / \pi$ . La densité spectrale est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses. Le coefficient de diffusion peut être aussi calculé à partir du déplacement quadratique moyen. Mais cette méthode est moins précise que la première, elle demande plus de temps et un plus grand nombre de particules. Le déplacement quadratique moyen nous permet aussi de caractériser certains changements de phase qui se traduisent par le changement de pente de déplacement quadratique moyen. La viscosité  $\eta$  est déduite par l'intégration de la fonction d'autocorrélation des contraintes. Pour obtenir une bonne précision, nous avons été amenés à utiliser 4000 particules et jusqu'à plusieurs millions d'itérations. La viscosité cinématique  $\nu$  est déduite de la viscosité de cisaillement  $\eta$  en la divisant par la masse volumique  $\rho$ .

## Bibliographie

1. J.-G. Gasser, Thèse, Université de Metz, France (1982).
2. P. D. Feitsma; Thèse, Université de Groningen, Pays-Bas. (1977).
3. A. Sommerfield ; Zeits. f. Physik **47**, 1 (1928).
4. J. C. Phillips and L. Kleinman; Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
5. J. M. Ziman; Phil. Mag. **6**, 1013 (1961); Advanc. Phys. **13**, 89 (1964).
6. B. J. Austin, V. Heine, and L. J. Sham; Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
7. W. A. Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Metals", Benjamin, New York (1966).
8. W. A. Harrison; Phys. Rev. **181**, 1036 (1969).
9. V. Heine and I. V. Abarenkov; Phil. Mag. **9**, 451 (1964).
10. A. O. E. Animalu and V. Heine; Phil. Mag. **12**, 1249 (1965).
11. R. W. Shaw; Phys. Rev. **174**, 769 (1968).
12. D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang; Phys. Lett. **49**, 1494 (1979).
13. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter; Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
14. J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **26**, 1754 (1982).
15. A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
16. D. Vanderbilt; Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
17. N. Troullier and J. L. Martins; Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
18. K. Stokbro; Phys. Rev. B **53**, 6869 (1996).
19. R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, (Oxford University Press New-York, 1989).
20. J. L. Bretonnet, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz, 1982.
21. S. Hellal, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algerie, 2006.
22. M. Born and J.R. Oppenheimer; Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
23. J. C. Slater; Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
24. W. Kohn and L. J. Sham; Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
25. R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, (Oxford University Press, New-York, 1989).
26. M.L Cohen and V. Heine; in Solid State Physics, Vol. 24, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and Turnbull (Academic, New York, 1970).
27. C. Kittel, "Théorie quantique du solide ", (Dunod, Paris 1967).
28. R. W. Shaw and W. A. Harrison : Phys. Rev. **163**, 604 (1967).
29. J. L. Bretonnet ; Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz, (1982).
30. A. O. E Animalu; Phil. Mag. **11**, 379 (1965).
31. G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B **50**, 1391 (1994).
32. K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi, and R. H. Land; Phys. Rev. B **1**, 1044 (1970)..
33. P. Vashista and K. S. Singwi; Phys. Rev. B **6**, 875 (1972).
34. S. Ichimaru and K. Utsumi; Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981).
35. S. Hellal, J. G. Gasser, and A. Issolah; Phys. Rev. B **68**, 94204 (2003)
36. N. Harchaoui, S. Hellal, J. G. Gasser and B. Grosdidier; Phil. Mag. **90**; 1307 (2010).
37. N. Koubaa ; Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1990).
38. M. Boulahbak; Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1996).
39. F. S. Ham; Solid State Physics **1**, 127 (1955).
40. J. J. Hallers, T. Mariën, and W. Van Der Lugt; Physica **78**, 259 (1974).
41. R. W. Shaw; Jr, J. Phys. C **2**, 2350 (1969).
42. R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., **55**, 2471 (1985).
43. L. Kleinman and D. M. Bylander. Phys. Rev. Lett., **48**, 1425 (1982).
44. D. Vanderbilt; Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).
45. J. Hafner, From Hamiltonians to Phase Diagrams, Springer-Verlag, New York, (1987).
46. N. W. Ashcroft; Phys Lett. **23**, 48 (1966).

47. C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, and M. Brajczewska; Phys. Rev. B **20**, 14001 (1995).
48. R. W. Shaw; Jr, J. Phys. C **2**, 2335 (1969).
49. V. Heine and D. Weaire ; Solid State Phys. **24**, 249 (1970).
50. J. Hafner and V. Heine; J. phys. F: Metal Phys. **16**, 1429 (1986).
51. J. P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, (London: Academic Press, third ed., 1986).
52. C. Regnaut ; Thèse de Doctorat d'Etat (Université Paris VI, 1981).
53. M. S. Wertheim; Phys. Rev. Lett., **10**, 321 (1963).
54. J. L. Lebowitz and J. K. Percus; Phys. Rev. **144**, 251 (1966).
55. Y. Waseda. The Structure of Non-crystalline Materials: Liquid and Amorphous Solids (Mc Graw-Hill, New York, 1980).
56. P. A. Egelstaff; An Introduction to the Liquid State, (Oxford University Press, 1992).
57. M. P. Allen and D. J. Tildesley; "Computer Simulation of Liquids", (Clarendon Press, Oxford, 1990).
58. J. Von Neumann and S. Ulam; Bull. Am. Math. Soc. **51**, 660 (1945).
59. N. Metropolis and S. Ulam ; " The Monte Carlo Method ", J. Am. Stat. Ass. **44**, 335 (1949).
60. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller; J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
61. B. J. Alder and T. E. Wainwright; J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959).
62. A. Rahman ; Phys. Rev. A **136**, 405 (1964).
63. C. W. Gear; "Numerical Initial value Problems in Ordinary Differential Equations", (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971)
64. L. Verlet; Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
65. W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson; J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982).





**Deuxième partie**  
**Résultats des calculs des propriétés statiques et  
dynamiques des liquides métalliques**



## Introduction générale à la deuxième partie

Cette partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats de calculs relatifs aux propriétés structurales et au transport atomique, à différentes températures de l'état liquide, de l'étain, du cuivre, de l'argent et de l'or ; ainsi que des alliages à base de ces métaux :  $\text{Sn}_{95.6\%}\text{Cu}_{4.4\%}$ ,  $\text{Sn}_{98.7\%}\text{Cu}_{1.3\%}$  et  $\text{Sn}_{96.2\%}\text{Ag}_{3.8\%}$ . A ces compositions, ces alliages à base d'étain sont utilisés comme « des soudures sans plomb ». La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'étain pur. L'approche est la suivante. Dans une première étape, le potentiel d'interaction interionique construit dans le formalisme des pseudopotentiels est employé dans une « expérience de simulation » par dynamique moléculaire pour calculer le facteur de structure ionique. La comparaison avec les données expérimentales constitue un excellent test de validité du modèle de pseudopotentiel choisi au départ. Nos calculs montrent à l'évidence que les modèles construits sur une base physique bien établie (NLOMP, BHS et celui de Fiolhais) ne décrivent pas correctement les propriétés de l'étain liquide. Ceci explique, nous semble-t-il, la rareté des calculs des propriétés de l'étain liquide menés avec ces modèles de « type first principles » ou *ab initio*. L'explication est dans la complexité de la structure électronique de ce métal avec un pseudo-gap relativement profond (voir la première partie du chapitre (III) et également notre publication dans le Journal of Chemical Physics). Ceci étant, nous avons opté pour le modèle local de Shaw (LOMP) en ayant à l'esprit que son unique paramètre, s'il est ajusté convenablement, peut implicitement représenter, en grande partie, la structure électronique complexe de l'étain.

Les résultats de calculs de la structure ionique de l'étain avec ce modèle sont concluants. Nous avons alors employé le potentiel effectif interionique LOMP pour analyser les propriétés de transport atomique, notre outil de calcul étant la dynamique moléculaire. L'approche théorique fondée sur la formule de Green-Kubo est rappelée au chapitre (I). Dans ce formalisme, les coefficients de transport sont donnés en termes d'intégrales de fonctions d'autocorrélation temporelles de grandeurs dynamiques appropriées. Dans la pratique, les choses se présentent difficilement. D'un point de vue calculs par dynamique moléculaire, la précision des résultats concernant la diffusion et encore plus la viscosité, est très sensible aux conditions de simulations (nombre de particules, nombre d'itérations). Le second aspect est la comparaison avec l'expérience. Dans les deux cas, coefficient de diffusion et viscosité, cette comparaison est

rendue difficile par une très grande dispersion des données expérimentales rapportées dans la littérature.

La première partie de ce chapitre étant consacré à l'étain, nous avons suivi le même schéma de calcul pour les métaux nobles. Les résultats les concernant sont discutés et interprétés dans la deuxième partie de chapitre. Enfin, la troisième et dernière partie est réservée à l'interprétation des propriétés calculées des alliages déjà mentionnés.

**Chapitre III**  
**Propriétés statiques et dynamiques de l'étain**  
**liquide**



## I. Introduction

La simulation par dynamique moléculaire de l'étain liquide entre son point de fusion et 1600°C a été réalisée afin d'interpréter et de discuter à la fois la structure ionique et les propriétés de transport atomique. Les interactions entre les ions sont décrites par un potentiel de paires en utilisant le formalisme du pseudopotentiel et la théorie de la réponse linéaire. Le facteur de structure calculé reflète les principales informations sur l'ordre atomique local dans les liquides, il peut être comparé à des mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons. Après avoir vérifié que nous pouvions décrire de façon précise la structure atomique expérimentale avec notre modèle, nous avons concentré notre attention sur l'étude des propriétés de transport atomique. Le formalisme pour déterminer les coefficients de transport est celui de Green-Kubo (GK). Celui-ci est fondé sur l'emploi des fonctions d'autocorrélation temporelles de grandeurs dynamiques appropriées. De telles grandeurs sont exprimées en termes de positions des particules, de leurs vitesses, des forces qui s'exercent sur chacune d'entre elles et d'autres grandeurs énergétiques relatives à chaque atome. Ce sont autant de grandeurs instantanées qui sont fournies par la dynamique moléculaire. En vertu de l'équation de Green-Kubo, l'intégration de la fonction d'autocorrélation des vitesses (VAF) donne le coefficient d'autodiffusion. Dans le même esprit et en considérant la fonction d'autocorrélation des contraintes (SACF), la viscosité dynamique peut être déterminée.

## II. Conditions des calculs

Notre première application est faite sur l'étain liquide en utilisant un nombre suffisant d'atomes (4000) enfermés dans une cellule cubique d'arête  $L$ . Les forces d'interactions atomiques sont déduites du potentiel effectif construit grâce au formalisme des pseudopotentiels. Ce potentiel effectif est tronqué au-delà d'un rayon de coupure  $R_C$ , qui pour des raisons de cohérence, est plus petit que la moitié de la taille  $L$  de la boîte de simulation. L'application de l'algorithme de Verlet standard permet, avec des conditions aux limites périodiques, la résolution des équations du mouvement discrétisées. La précision des calculs demande alors un pas de temps  $\Delta t$  relativement petit (environ un millième du temps caractéristique  $DM$  : voir

l'annexe 1). Les grandeurs dynamiques et énergétiques instantanées des particules enregistrées lors de la simulation permettent de construire les fonctions d'autocorrélation statiques, temporelles ou spatio-temporelles. La détermination précise de celles-ci, malgré les contraintes dues aux fluctuations statistiques, sont des grandeurs indispensables pour l'étude des propriétés des liquides.

Les calculs des propriétés de transport atomique telles que le coefficient de diffusion et la viscosité de cisaillement par la simulation DM, constituent un travail non trivial. La problématique est liée à trois questions fondamentales. La première est comment un système constitué d'un nombre fini d'atomes peut décrire un système réel (c'est à dire dans la limite thermodynamique quand  $N$  tend vers l'infini :  $N/\Omega \rightarrow \rho$ ). Cette question est particulièrement cruciale pour les propriétés dynamiques. Comme il a déjà été souligné par Verlet et al. [1], ce nombre de particules doit être suffisant pour diminuer l'amplitude des fluctuations non physiques dans les fonctions d'autocorrélation calculées. En vérité, les calculs sont fiables uniquement pour des temps plus petits que  $t_M \equiv L/C_s$ ,  $C_s$  étant la vitesse du son du liquide [2]. Ces fluctuations sont la combinaison de deux causes : une d'origine purement statistique et une autre induite par certaines occurrences qu'impliquent inévitablement les conditions aux limites périodiques. Comme il est montré par plusieurs auteurs [3-9], au temps élevés, la VAF et la SACF ont un comportement en  $t^{-3/2}$ . Un tel comportement est associé à certains modes hydrodynamiques. Il apparaît à temps plus grands que  $t_B \approx 10\tau_v$  [10], où  $\tau_v$  est le temps moyen entre deux collisions successives (temps de vol). Celui-ci peut être évalué par  $\tau_v = \frac{(M / \pi k_B T)^{1/2}}{2 \rho r_1^2 g(r_1)}$  [6].

La deuxième difficulté réside dans le bruit statistique. Cela est particulièrement vrai pour les propriétés dynamiques collectives comme la SACF. Les calculs de DM exigent des temps très longs pour diminuer au mieux ces effets. La troisième difficulté concerne la borne supérieure dans l'intégrale de Green-Kubo qui donne le coefficient de transport. Théoriquement, sa valeur est infinie. Comme l'ont souligné Stadler et al. [11] : l'erreur statistique augmente très rapidement. D'après Alfe et al. [12, 13], l'erreur statistique représente près de 50% à 1ps pour le système Fe-S et 18% à 1ps pour l'aluminium avec un système de 64 atomes. Alfe et al. [12] ont calculé la viscosité et ont considéré la limite de l'intégrale comme étant la deuxième intersection de la SACF en zéro, ils considèrent que la valeur de la SACF égale à zéro au-delà de temps de



0.4 ps. Quelques auteurs [13] ont proposé de tronquer le temps d'intégration de la SACF à la première intersection avec l'axe des temps (où la fonction SACF tend vers zéro). Cependant, ce concept est mal défini, à cause des fluctuations statistiques. Cette approche ignore également le comportement en  $t^{-3/2}$  de la fonction d'autocorrélation aux temps élevés. Afin de palier à ces difficultés, nous avons considéré un nombre de particules et un temps simulé relativement élevés. En parallèle et compte tenu du comportement limite en  $t^{-3/2}$  nous avons opté pour un prolongement analytique de la courbe SACF calculée. En comparant les deux approches, nous observons que les résultats de l'intégrale de la fonction d'autocorrélation calculée par la formule de Green-Kubo ne présentent pas d'oscillation jusqu'à une valeur de  $10\tau_v$ .

**Remarque :** nous avons réalisé des calculs d'essais préliminaires avec 864 particules. Après avoir vérifié l'effet du nombre de particules et du temps d'intégration sur la structure, les résultats sont obtenus avec 4000 atomes, à 250 ° C, la taille de la cellule cubique correspond à la moyenne expérimentale de la densité particulaire à la température T choisie. Les positions finales et les propriétés dynamiques sont calculées lors de 50 000 pas de temps pour la diffusion, 200 000 pour la structure et jusqu'à 1 million pour la viscosité (ce qui correspond à un temps de 7.5 ns environ).

### III. Potentiel effectif interionique par NLOMP, BHS et Fiolhais

Il existe très peu de travaux capables de reproduire la structure atomique des métaux polyvalents caractérisés par un nombre élevé d'électrons de valence. Pour l'étain liquide, nous avons d'abord utilisé plusieurs types de pseudopotentiels sophistiqués : NLOMP de Shaw [15], BHS de Bachelet et al. [16], puis le pseudopotentiel local de Fiolhais et al. [17]. Les potentiels effectifs de paires interioniques qui correspondent sont calculés à partir des formules développées au chapitre (II). L'écrantage est introduit grâce aux fonctions diélectriques de Vashishta-Singwi (VS) [18] et d'Ichimaru-Utsumi (IU) [19]. Cette dernière fonction diélectrique est considérée comme l'une des meilleures. Dans tous les cas, le potentiel effectif présente une partie fortement répulsive à courtes distances interatomiques et une partie attractive suivie par des oscillations dites de Friedel aux plus grandes distances. Ces oscillations dont la longueur d'onde est  $2\pi/2k_F$ ,

sont selon le cas plus ou moins fortement amorties. Aux distances intermédiaires, l'allure du potentiel effectif dépend à la fois du modèle et de la fonction diélectrique. Dans le cas des métaux alcalins, les oscillations de Friedel sont très amorties et de plus, le potentiel effectif est caractérisé par un minimum négatif dont la position correspond plus ou moins à la distance moyenne entre les premiers voisins. Les calculs des potentiels effectifs en utilisant les différents pseudopotentiels sont obtenus pour les densités atomiques sous pression normale. La densité particulière en fonction de la température est reportée sur le tableau (3.1).

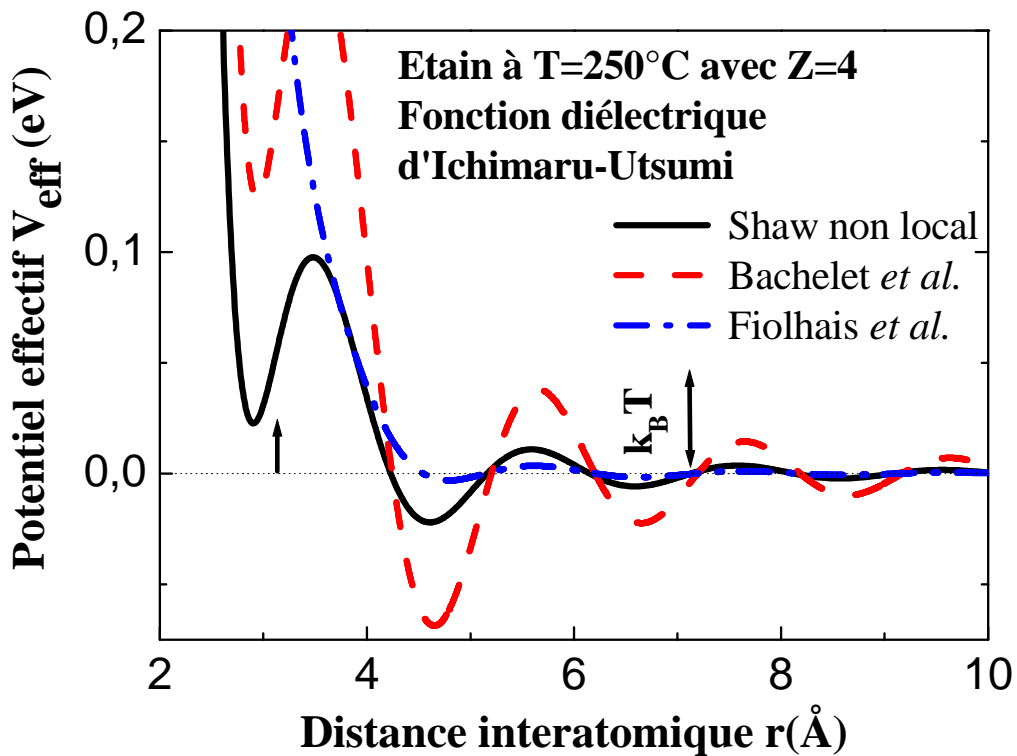
**Tableau 3.1** : Données spécifiques relatives à l'étain liquide. T est la température de travail.

T(°C)	250	300	800	1100	1600
<b>Densité numérique <math>\rho</math> (atomes /Å<sup>3</sup>) [20]</b>	0,0353	0,0352	0,0335	0,0325	0,0309

Nos calculs ont été réalisés en utilisant la formule de Lucas [19] pour exprimer la masse volumique de l'étain liquide en fonction de la température, c'est-à-dire :  $6986 - 0.6488(T - 232)$  en (kg/m<sup>3</sup>).

Les calculs des potentiels effectifs interioniques pour l'étain liquide à 250 ° C sont calculés en utilisant le pseudopotentiel de Shaw non local, de Bachelet et de Fiolhais (figure 3.1). Ces trois potentiels effectifs sont tous obtenus avec la même fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi et la valence chimique  $Z_V = 4$ . La forme caractéristique des potentiels de paires calculés par le formalisme du pseudopotentiel est connue et a été discutée par Hafner et Kahl [21]. Tous ont les mêmes caractéristiques avec quelques différences significatives. Sur la figure (3.1), la flèche correspond à la position du premier pic de la fonction de distribution radiale expérimentale de Waseda [22]. Pour comparaison, la valeur de l'énergie cinétique moyenne par atome  $\frac{3}{2}k_B T$  est représentée par une double flèche. Nous observons que les trois potentiels effectifs sont très différents. Les deux potentiels effectifs calculés avec le modèle NLOMP et le modèle BHS ont la même forme générale. Ils ont un premier minimum positif proche de 2,92 Å suivi d'un maximum près de 3,48 Å. Le potentiel BHS présente un minimum profond de -0,068 eV à 4,648 Å, beaucoup plus profond que l'énergie cinétique  $k_B T$  (0,045 eV à 250°C). Aux distances plus

élevées, apparaissent les oscillations de Friedel. Le potentiel NLOMP de Shaw présente les mêmes caractéristiques que celui de Bachelet. Seules les amplitudes qui sont différentes. Sur cette même figure, on constate que le potentiel de Fiolhais ne présente pas de pré-minimum positif. De plus, son premier minimum a une profondeur négligeable devant la valeur  $k_B T$ . Les oscillations de Friedel sont également petites comparativement à celles des deux potentiels précédents.

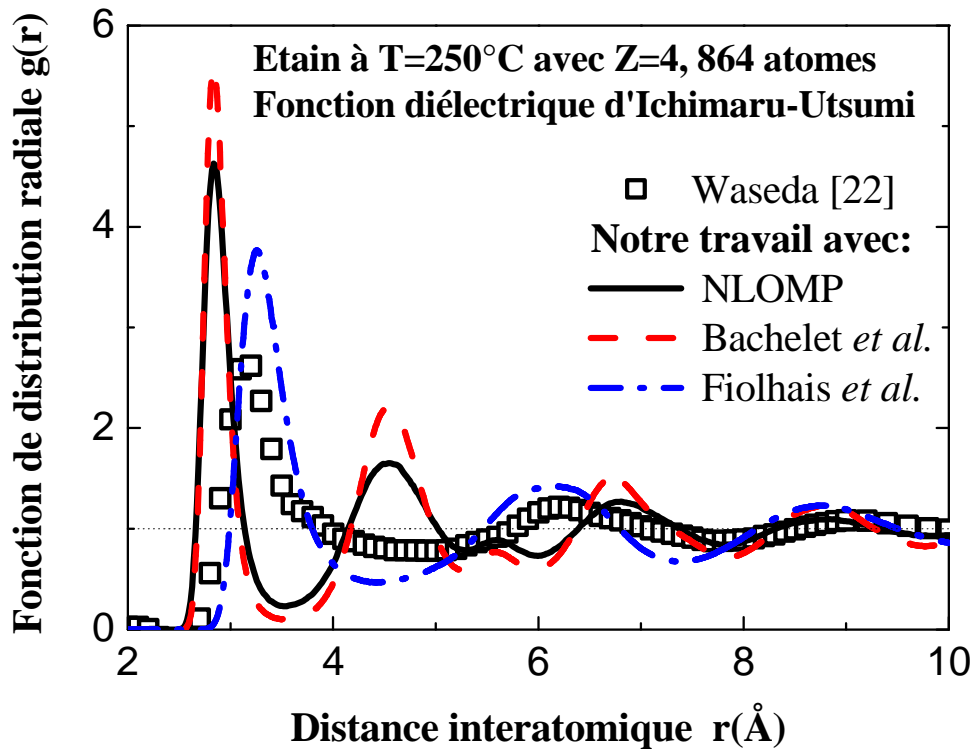


**Figure 3.1 :** Potentiels effectifs ion-ion pour l'étain liquide à 250°C calculés avec les pseudopotentiels de Shaw non local (NLOMP) (trait plein continu), de Bachelet et al. (trait discontinu) et de Fiolhais et al. (trait discontinu et pointillé). La flèche indique la position de premier pic de  $g(r)$ , l'énergie  $k_B T = 0,045$  eV est représenté par une double flèche.

#### IV. Fonction de distribution radiale

Les fonctions de distribution de paires sont présentées sur la figure (3.2). Les hauteurs des premiers pics de  $g(r)$  correspondent aux potentiels effectifs de la figure (3.1). Elles sont trop

élevées pour que le système soit à l'état liquide. La position du premier pic de la fonction de corrélation radiale expérimentale se situe à 3,2 Å. La position du premier pic calculé par le potentiel de Shaw non local et par celui de Bachelet se situe à 2,8 Å. Ni la position ni la hauteur du premier pic ne correspondent à la fonction expérimentale de Waseda [22].



**Figure 3.2 :** Fonctions de distribution radiale calculées par la DM pour les trois pseudopotentiels, NLOMP, Bachelet et al. et Fiolhais et al. comparées aux mesures de Waseda [22].

La fonction de distribution radiale calculée avec le potentiel de Fiolhais est plus proche de l'expérience, mais en est néanmoins encore sensiblement différente. Notons que les oscillations sont en phases avec celles de la courbe expérimentale, sans avoir les mêmes amplitudes. Nous comparons dans le tableau (3.2) les hauteurs et les positions des premiers pics des fonctions de distribution radiales (RDF). Les amplitudes des RDF obtenues par les pseudopotentiels *ab initio* BHS et premier principe NLOMP sont trop élevés et la largeur des pics est trop étroite pour être caractéristiques d'un liquide.

**Tableau 3.2 :** Positions et les hauteurs des premiers pics de la RDF à 250 ° C calculées à partir des pseudopotentiels de type de premier principe NLOMP, *ab initio* BHS et Fiolhais comparées aux résultats expérimentaux de Waseda [22].

T=250°C	Waseda (Exp)[22]	NLOMP	BHS	Fiolhais
Position (Å)	~ 3,20	2,836	2,835	3,26
Hauteur	~ 2,62	4,63	5,59	3,77

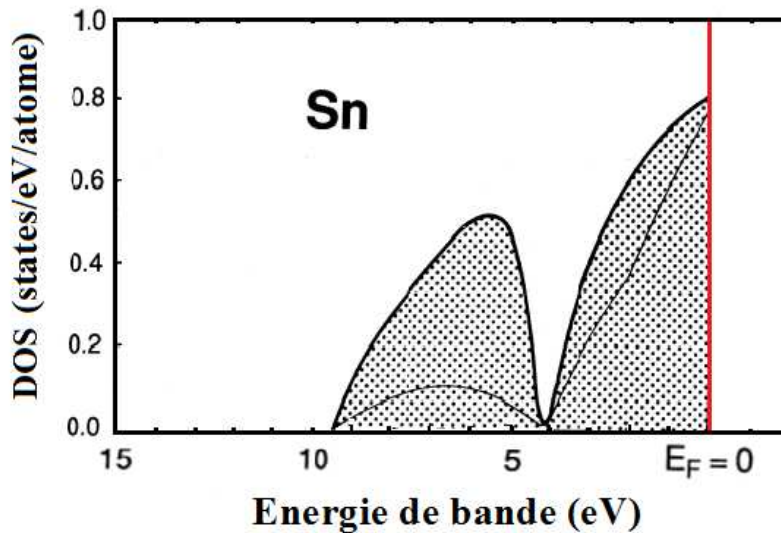
Les facteurs de structures correspondants sont calculés pas transformée de Fourier, ils sont extrêmement différents des facteurs de structure expérimentaux mesurés par Waseda [22], Kaban et al. [23] obtenus ou par diffraction de rayons X et par North et al. [24] obtenus grâce à la diffraction de neutrons. Ces trois pseudopotentiels pourtant éprouvés, ne peuvent pas reproduire la structure ionique complexe de l'étain liquide.

## V. Densité d'état de l'étain liquide

Aucun de ces pseudopotentiels n'est en mesure de décrire correctement le facteur de structure de l'étain liquide, tandis que les facteurs de structure des alcalins et alcalino-terreux calculés avec ces mêmes modèles sont en bon accord avec l'expérience [25, 26]. Certains auteurs [27] mettent en avant le fait que les interactions de triplet négligées dans l'approche des pseudopotentiels doivent jouer un rôle important dans le cas des métaux à structure électronique complexe. Un exemple bien connu est le gallium. Nous pensons qu'il en est de même avec l'étain comme l'indique sa densité d'états électronique (DOS) expérimentale (figure 3.3) mesurée par Indlekofer [28] et confirmée par les calculs de Hafner [21]. Avec un pseudo-gap important, cette densité d'état est très différente de celle du modèle d'électrons presque libres. Es-Sbihi [29] a récemment discuté le cas du bismuth (ou la bande s est séparée de la bande p) et a pu montrer que la prise en compte de trois électrons de conduction permettait d'expliquer la structure atomique du bismuth qui ne pouvait être décrite en prenant cinq électrons de conduction.

Une autre approche consiste à remplacer l'approche *ab-initio* ou « first principles » par une approche phénoménologique consistant à opter pour un pseudopotentiel dont la forme analytique relativement simple comporte un nombre raisonnable de paramètres, ces paramètres lorsqu'ils

sont ajustés sur des données expérimentales appropriées, doivent implicitement inclure une grande part de la complexité de la structure électronique de l'étain. L'alternative aux modèles ci-dessus dont la construction repose pourtant sur une base physique solide, est l'utilisation des modèles à un paramètre bien connus dans la littérature : modèle d'Ashcroft et version locale du potentiel de Shaw. Le choix porté sur ces deux derniers modèles pour déterminer la structure ionique de l'étain liquide est a posteriori justifiée par le fait que la structure est également sensible à la forme du potentiel phénoménologique. Nous comparerons plus loin les potentiels locaux d'Ashcroft et de Shaw et les discuterons.

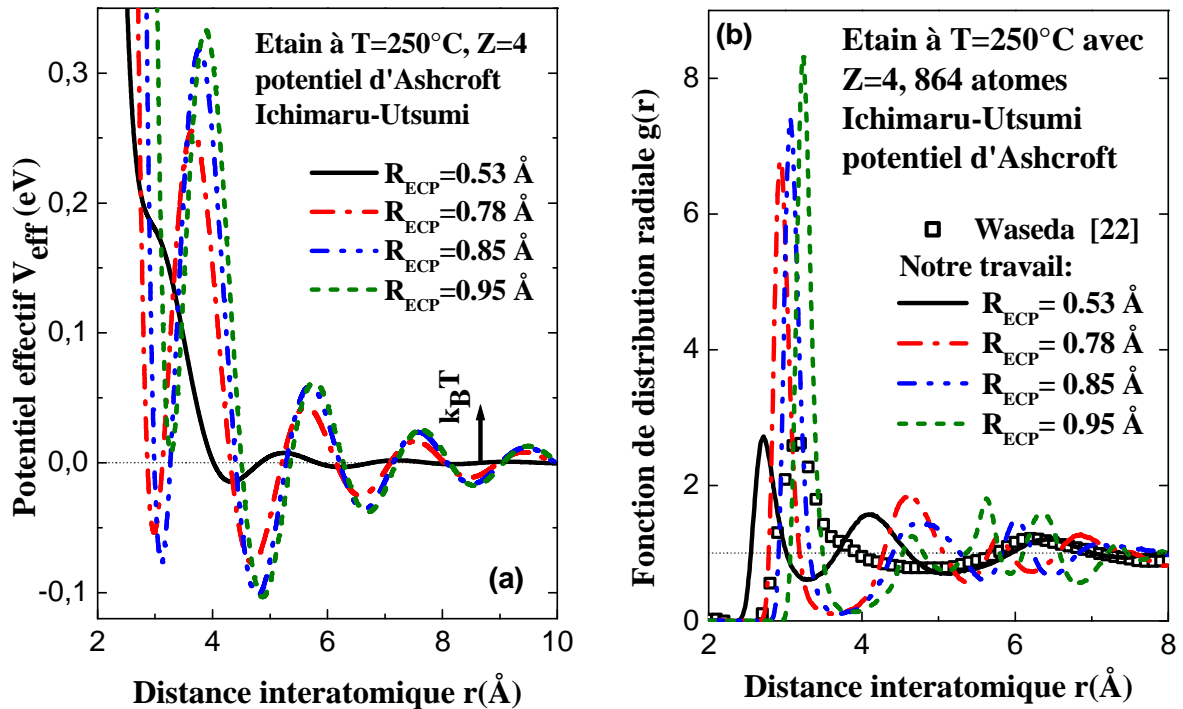


**Figure 3.3 :** Densité d'états de l'étain liquide obtenue par mesures de photoémission. Ce résultat est dérivé de la spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS) (trait épais : DOS totale / DOS p : trait fin) [28].

## VI. Potentiel effectif interionique à partir du pseudopotentiel d'Ashcroft

Dans cette partie on considère le pseudopotentiel d'Ashcroft [30] encore appelé « empty-core potentiel » (ECP) (voir chapitre II). Les potentiels effectifs sont calculés pour différentes valeurs de son rayon de cœur  $R_{ECP}$  (0,53Å ; 0,78Å ; 0,85Å ; 0,95Å). Nous présentons les potentiels effectifs sur la figure (3.4.a). Nous présentons les fonctions de distribution radiales sur la

figure (3.4.b). Celles-ci, calculées par la dynamique moléculaire, sont comparées aux données expérimentales de Waseda [22].



**Figure 3.4 :** a) Potentiels effectifs calculés par le pseudopotentiel d'Ashcroft local pour les valeurs de  $R_{ECP}$ :  $0.53\text{\AA}$ ,  $0.78\text{\AA}$ ,  $0.85\text{\AA}$ ,  $0.95\text{\AA}$ . b) Fonctions de distribution radiales correspondantes comparées aux mesures de Waseda [22] (carrés ouverts).

Sur la figure (3.4.b), il apparaît clairement qu'aucun paramètre ne permet d'approcher la courbe expérimentale, ce qui est constaté par Es-Sbihi [29] pour le bismuth. Lorsque la position du premier pic est correcte, la hauteur est trois fois plus élevée. Un pic de même hauteur a sa position en  $2,7\text{\AA}$ , très éloigné de la position du premier pic expérimental  $3,2\text{\AA}$ . Avec  $R_{ECP} = 0,53\text{\AA}$ , le système est liquide mais la position du premier pic est manifestement fautive. On conclue que les potentiels effectifs issus du modèle d'Ashcroft sont non physiques et ne permettent pas de représenter l'étain liquide, quelle que soit la valeur que l'on attribue au paramètre  $R_{ECP}$ . Hormis pour  $R_{ECP} = 0,53\text{\AA}$ , ces potentiels présentent en effet des oscillations de

grandes amplitudes comparativement à l'énergie cinétique  $\frac{3}{2}k_B T$ . Celui obtenu pour  $R_{\text{ECP}} = 0,53\text{\AA}$  est apparemment réaliste, mais le diamètre de cœur répulsif est trop petit.

## VII. Potentiel effectif interionique à partir du pseudopotentiel de Shaw local

### 7.1 Effet du paramètre de cœur du modèle non écranté

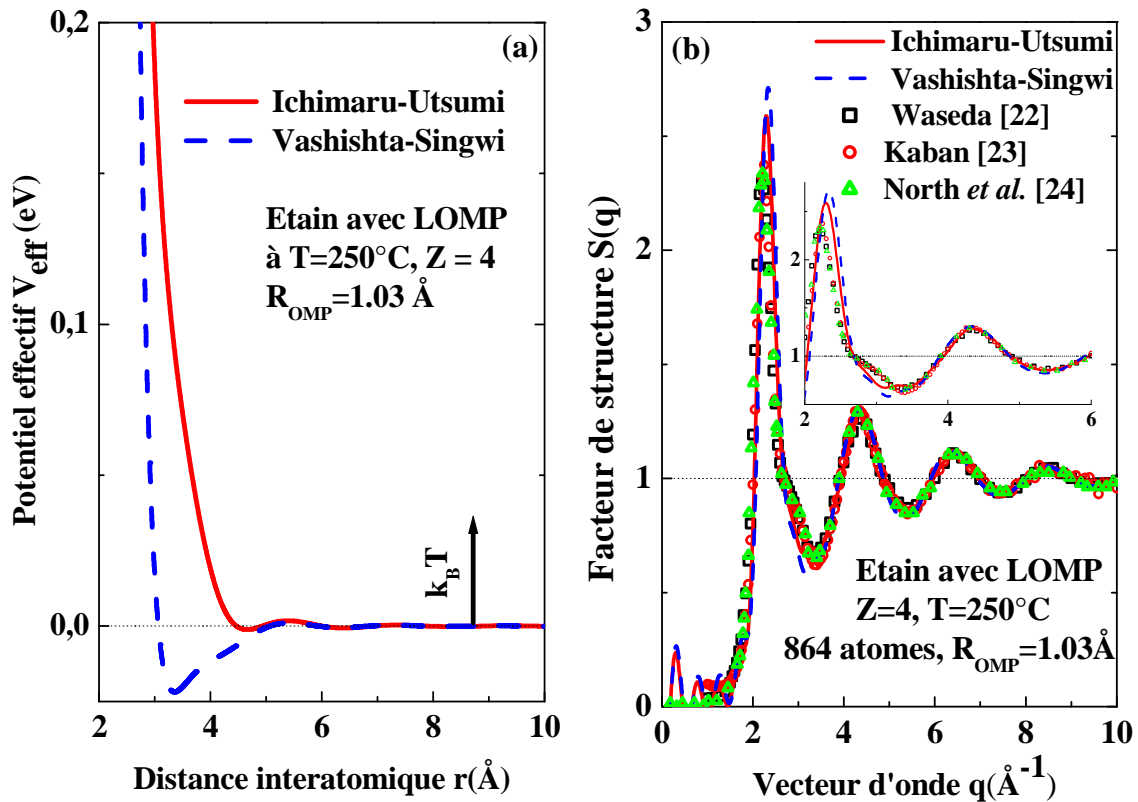
Nous avons utilisé le pseudopotentiel optimisé de Shaw local LOMP avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi [19]. Plusieurs calculs sont faits pour différentes valeurs du rayon de cœur  $R_{\text{OMP}}$  et pour plusieurs valences effectives  $Z_{\text{eff}}$ . Le meilleur ajustement est obtenu avec  $R_{\text{LOMP}} = 1,03\text{\AA}$  et une valence effective égale à la valence chimique  $Z_{\text{eff}} = Z_V = 4$ . Les résultats sont présentés dans le paragraphe (IV) de la publication (§.3.1.6).

### 7.2 Effet de l'écrantage

Dans ce qui suit, nous avons utilisé deux fonctions diélectriques : celle de Vashista-Singwi [18] et celle d'Ichimaru-Utsumi [19]. Toutes deux remplissent les « règles de somme » de compressibilité pour un gaz d'électrons en interaction [31]. Les potentiels effectifs sont calculés pour le même rayon de cœur  $R_{\text{LOMP}} = 1,03\text{\AA}$  à une température  $T = 250^\circ\text{C}$  (figure 3.5.a).

Les potentiels effectifs obtenus sont très différents aux faibles distances interatomiques. Les oscillations de Friedel sont étonnement identiques en phase et en amplitude. Avec la fonction diélectrique de Vashista-Singwi, le potentiel effectif est caractérisé par un minimum de profondeur modéré devant ( $\sim 0,5 k_B T$ ) et un mur de potentiel plus dur par rapport au potentiel effectif obtenu par la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.





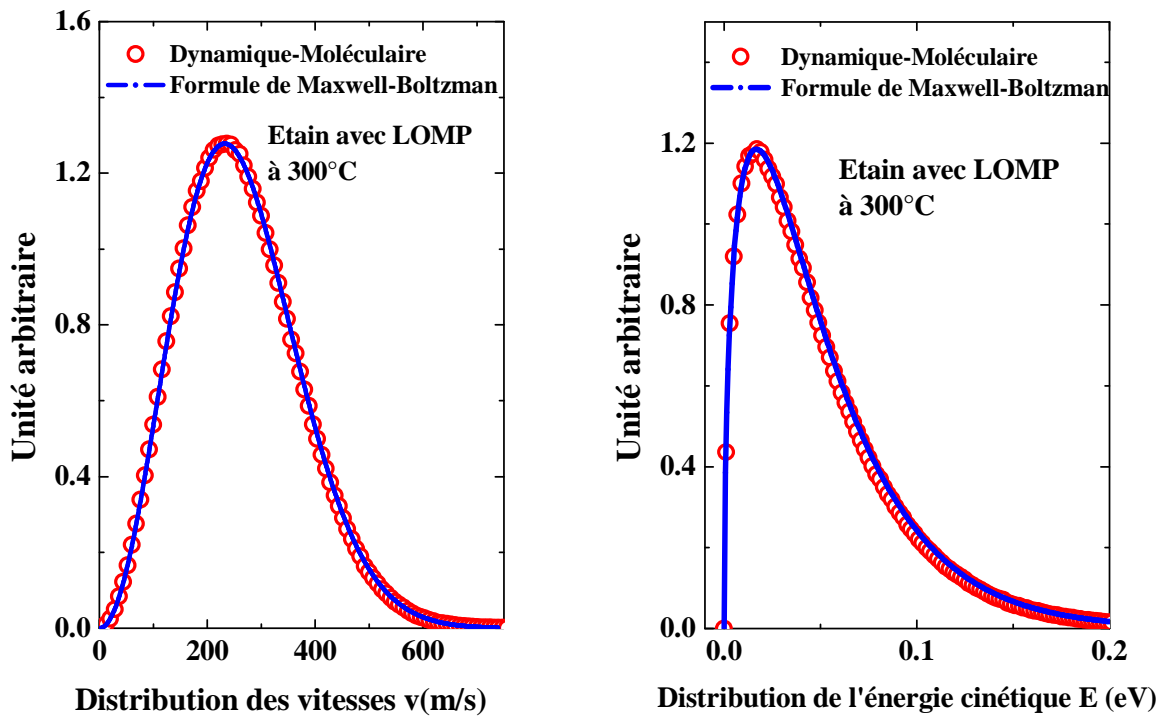
**Figure 3.5 :** a) Potentiel effectif de l'étain liquide à  $T=250^{\circ}\text{C}$  calculé par le potentiel de Shaw local LOMP pour  $R_{\text{LOMP}}=1,03 \text{ \AA}$  avec les fonctions diélectriques d'Ichimaru-Utsumi et Vashista-Singwi. b) Facteurs de structure correspondants (trait continu  $\equiv$  Ichimaru-Utsumi, trait discontinu  $\equiv$  Vashista-Singwi) sont comparés aux mesures de Waseda [22] (carrés ouverts), Kaban [23] (cercles ouverts) et North et al. [24] (triangles ouverts).

Les facteurs de structure correspondant sont présentés sur la figure (3.5.b). Ils sont presque identiques malgré la grande différence entre les potentiels effectifs. Une petite différence est observée au niveau du premier pic. Le résultat obtenu avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi est très proche des expériences de Waseda [22], Kaban et al. [23] et du North et al. [24]. La version locale (LOMP) du modèle NLOMP, avec la valeur du paramètre  $R_{\text{LOMP}}=1,03 \text{ \AA}$  et écranté avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi représente bien les différents facteurs de structure expérimentaux. L'épaule du facteur de structure n'est cependant pas parfaitement reproduit à basses températures. Dans notre publication, nous n'avons retenu que la fonction

diélectrique d'Ichimaru-Utsumi pour le calcul des propriétés de transport atomique de l'étain liquide. Cette partie est développée dans la publication jointe.

### 7.3 Distribution des vitesses et des énergies

Dans une expérience de simulation numérique, les vitesses des particules ainsi que l'énergie cinétique totale sont au départ distribuées selon la loi de Maxwell-Boltzmann (MB) (voir l'équation (15,25 du livre de N. M. Laurendeau [32]). En est-il ainsi à chaque moment de la simulation? C'est ce que nous avons voulu vérifier afin de jauger la qualité de nos calculs. Cette vérification a été réalisée sur un échantillon de 4000 atomes d'étain à 300°C. Nous avons considéré 1000 itérations successives après 999000 itérations initiales. Les résultats de cette vérification sont montrés sur les deux figures (3.6.a et 3.6.b).



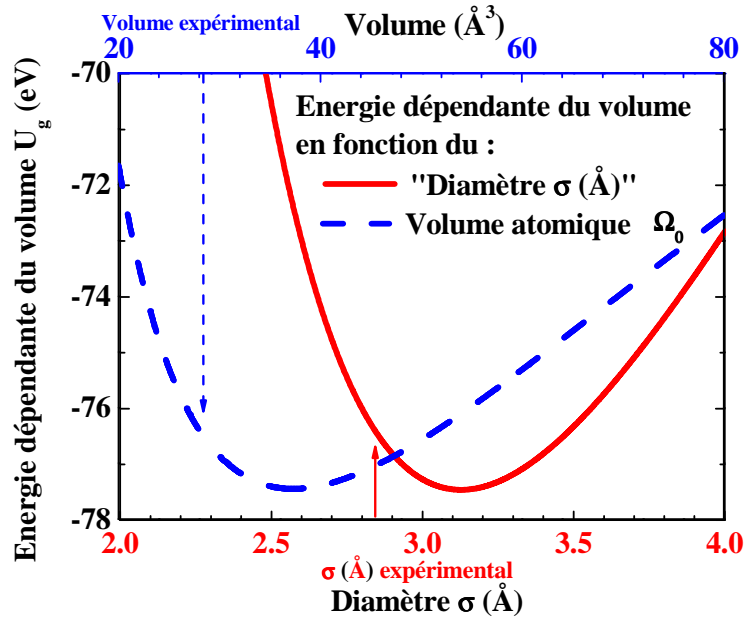
**Figure 3.6 :** a) Distribution des vitesses calculées par la théorie de MB comparée à la distribution des vitesses calculée par la simulation DM. b) Distributions correspondantes des énergies cinétiques calculées par la théorie de MB et la distribution des énergies cinétiques calculée par la DM.

#### 7.4 Energie totale et dépendance du volume

Le calcul de l'énergie du métal rapportée à un atome en fonction du rayon atomique nous permet de déduire au minimum de l'énergie, le volume atomique du métal grâce à l'équation (408.5) de Shimoji [33]. Cette formule est simple à adapter au modèle LOMP qui est simplement le pseudopotentiel de Heine-Abarenkov (Eq. 408,2) avec en plus le critère d'optimisation  $A_0 = Z/R_{OMP}$ . Rappelons que l'énergie qui dépend de la structure ionique est généralement une fraction très petite ( $\sim 0,1\%$ ) de l'énergie totale. La contribution, de signe négatif, qui dépend du volume est prépondérante. Celle-ci est notée  $U_g$  (Eq. 109,4 et Eq. 408,5 de Shimoji [33]) ou  $E_V$  (Eq. 3.6 de Hafner [34]). Ainsi, l'équation de Shimoji (408.5) devient pour le potentiel LOMP :

$$U_g(\Omega_0) = \frac{2,21 \cdot Z^{5/3}}{\Omega_0^{2/3}} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{2/3} - \left( \frac{0,916 \cdot Z^{4/3}}{\Omega_0^{1/3}} + \frac{1,8 \cdot Z^2}{\Omega_0^{1/3}} \right) \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} + Z \cdot (0,0313 \log r_s - 0,11) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left( \frac{2 \cdot Z^2 \cdot R_{OMP}^2}{\Omega_0} \right) \quad (3.1)$$

Le paramètre de rayon électronique  $r_s$  est lié au rayon de Wigner-Seitz  $R_a$  et au volume moyen par atome  $\Omega_0$  par  $r_s = R_a / Z^{1/3}$  et  $R_a = \sqrt[3]{\frac{3\Omega_0}{4\pi}}$ . L'énergie de volume est représentée en fonction du volume (trait discontinu, échelle supérieure) et du diamètre  $\sigma = 2 \cdot R_a$  (trait continu, échelle inférieur) sur la figure (3.7). Le volume moyen ainsi obtenu (minimum de la courbe) est égal à  $37,25 \text{ \AA}^3$  tandis que le volume expérimental est de  $28,04 \text{ \AA}^3$ .



**Figure 3.7 :** Energie de volume calculée en fonction du volume atomique (courbe bleu discontinue) et en fonction de diamètre de sphère dure  $\sigma$  (Å) (courbe rouge continue). Les flèches en trait discontinu et en trait continu présentent respectivement le volume et le diamètre de sphère dure expérimental.

Le concept du taux de remplissage signifie que les sphères dures « n'occupent qu'une partie du volume total ». En utilisant la table de Waseda (3.1) [22], le taux de remplissage de l'étain liquide est de 0,43 à 250°C, l'énergie de volume dépendant est calculé en fonction du « diamètre de sphère dure équivalent » (Figure 3.7), (trait continu). Le minimum est obtenu à 3,12 Å. Suivant la même méthode, le volume expérimental donnera un diamètre de sphère dure de 2,84 Å. Il apparaît clairement que  $\frac{3}{2}k_B T$  ( 0,067 eV ) est négligeable devant le minimum de l'énergie (77,45 eV). Ces techniques sont utilisées pour l'étude de la dépendance de la position du premier pic de la fonction de distribution radiale avec les différentes énergies du système plus précisément le potentiel effectif interionique (voir la publication de l'étain, paragraphe IV.A).

### VIII. Diffusion et viscosité de l'étain liquide par dynamique moléculaire en utilisant la relation de Green-Kubo.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 136, 094501 (2012)

## Diffusion and viscosity of liquid tin: Green-Kubo relationship-based calculations from molecular dynamics simulations

Mohamed Mouas,<sup>1,2</sup> Jean-Georges Gasser,<sup>2,a)</sup> Slimane Hellal,<sup>3</sup> Benoît Grosdidier,<sup>2</sup> Ahmed Makradi,<sup>1</sup> and Salim Belouettar<sup>1</sup><sup>1</sup>Centre de Recherche Public Henri Tudor, 29, Avenue John F. Kennedy, L-1855 Luxembourg, Luxembourg<sup>2</sup>Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Institut de Chimie, Physique et Matériaux, Université Paul Verlaine – Metz, 1 Bd D.F. Arago, 57078 Metz Cedex 3, France<sup>3</sup>Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tizi-Ouzou, Campus de Hasnaoua, (15000) Tizi – Ouzou, Algérie

(Received 5 August 2011; accepted 27 January 2012; published online 1 March 2012)

Molecular dynamics (MD) simulations of liquid tin between its melting point and 1600 °C have been performed in order to interpret and discuss the ionic structure. The interactions between ions are described by a new accurate pair potential built within the pseudopotential formalism and the linear response theory. The calculated structure factor that reflects the main information on the local atomic order in liquids is compared to diffraction measurements. Having some confidence in the ability of this pair potential to give a good representation of the atomic structure, we then focused our attention on the investigation of the atomic transport properties through the MD computations of the velocity autocorrelation function and stress autocorrelation function. Using the Green-Kubo formula (for the first time to our knowledge for liquid tin) we determine the macroscopic transport properties from the corresponding microscopic time autocorrelation functions. The selfdiffusion coefficient and the shear viscosity as functions of temperature are found to be in good agreement with the experimental data. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3687243>]

### I. INTRODUCTION

Tin is a relatively heavy metal with a large valence. Its density of state (DOS) has a very deep pseudogap<sup>1,2</sup> that reflects a complex electronic structure. This complexity is also mirrored in the special features of the ionic structure in liquid state.<sup>3,4</sup> Indeed, the static structure factor  $S(q)$  shows a shoulder on the high angle side of its first peak<sup>5</sup> which disappears with temperature. The theoretical studies devoted to this heavy semi-metal in liquid state are relatively scarce.<sup>6–8</sup> Moreover, we found no Green-Kubo (GK) calculations of the viscosity of tin. In this work, our major goal is to check the reliability of an effective pair potential derived from electronic structure calculations within the pseudopotential formalism. As most stringent tests, we perform molecular dynamics (MD) calculations of the static ionic structure and of atomic transport properties. We first considered pseudopotentials that have important physical background, namely, the “first principles” non-local optimized model pseudopotential (NLOMP) (Refs. 9 and 10) and the *ab initio* norm-conserving pseudopotential of Bachelet-Hamann-Schlüter (BHS) pseudopotential.<sup>11,12</sup> The local pseudopotential of Fiolhais *et al.*<sup>13</sup> has also been used since it successfully describes the static structure of many simple liquid metals. Unfortunately, none of these well-known potentials could give a satisfactory structure factor for liquid tin. To overcome this breakdown, we chose as an alternative the local pseudopotential version

of the OMP-Shaw model (LOMP).<sup>14</sup> The derived pairwise potential is first used in MD simulations in order to perform calculations of the radial distribution function (RDF) and static structure factor. The isothermal compressibility and the first coordination number (FCN) are related quantities that are also deduced. To ascertain more the validity of the derived pair potential even for time-dependent properties, we have examined in a second stage the atomic transport properties. With respect to diffusion processes we checked previous experimental results reported and discussed by Itami *et al.*<sup>8</sup> Then, we have performed probably the first calculation of the viscosity of liquid tin, at least in the foregoing described way. The main theoretical tool that we used for this purpose is the GK equation.<sup>15–19</sup> This one demands the precise knowledge of the velocity autocorrelation function (VAF) or stress autocorrelation function (SACF). In the past, several authors stressed the evidence of law  $\propto t^{-3/2}$  decaying tail of these functions.<sup>20–23</sup> This singular behavior was first observed in pioneering MD computations for hard spheres fluid or for Lennard-Jones ones, and subsequently justified within kinetic theory. We are first, at our knowledge, to underline such behavior with a realistic pairwise potential.

The state of art of the pseudopotential formalism is well documented.<sup>24–27</sup> Moreover, in these papers very thorough descriptions of “first principles” or of “*ab initio*” model potentials have been given. So, in Secs. II and III we only outline specific trends of the ionic structure and we examine some features of the transport properties. With this respect we overviewed the basic equations used in our implemented calculations. These latter ones are then interpreted and discussed

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [gasser@univ-metz.fr](mailto:gasser@univ-metz.fr). Tel.: +33 (0) 3 87 31 58 59. FAX: +33 (0) 3 87 31 58 84.

in comparison with other calculations and with available experimental data. Finally, we draw some concluding remarks.

## II. THEORY

### A. Effective pairwise potential from the pseudopotential formalism

#### 1. Theoretical background

The “pair theory” for simple liquids<sup>16</sup> in which the interactions between ions are modeled in terms of an effective pairwise potential  $V_{\text{eff}}(r)$  often provides a good insight in the thermophysical and dynamical properties. The pair potential characterizes the ion-ion interaction in liquid metals. It is density dependent and accounts for many-body interactions in some average way. From a fundamental point of view, it plays a key role either in the statistical mechanic (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon hierarchy, Born-Green equation, Percus-Yevick equation, etc.)<sup>17</sup> or in computational “experiments” by using either the standard MD simulation or the Monte Carlo method.<sup>15</sup> As it is well known for liquid metals, the interplay between the ionic structure and the electronic one is crucial.<sup>3</sup> Therefore, the potential  $V_{\text{eff}}(r)$  must be necessarily derived from a quantum mechanical treatment of the metallic bond. Within the pseudopotential formalism and linear response theory that we used, the expression of  $V_{\text{eff}}(r)$  is well known.<sup>3,16,24</sup> Its precise shape mainly depends on the chosen pseudopotential model and on the manner to account for the exchange and correlation effects in the electron gas. These effects are more important when the electronic density is higher as for tin. With this respect, the model must be screened by an appropriate dielectric function. Among a lot of expressions for this one,<sup>28-31</sup> we used that given by Ichimaru and Utsumi.<sup>31</sup> This last one answers well to some physical criterions; the most important one being “the compressibility sum rule.”<sup>28</sup>

#### 2. Pseudopotential models used

The pseudopotential theory is usually used to describe electron-ion interactions in a metallic environment.<sup>3,13,14,24-27</sup> A comprehensive study can be given by “first principles” or *ab initio* pseudopotentials. From a theoretical point of view, they are to be preferred because both types of models are generated in a consistent way for a well-defined reference state. The “first principles” pseudopotentials are built in the spirit of the quantum defect method<sup>32,33</sup> to match the observed energy levels of a single ion. On the other hand, the *ab initio* pseudopotentials are generated from an all-electron calculation for an isolated atom.<sup>11</sup> However, both types of models have some drawbacks mainly due to their non-local nature. Indeed, their off-diagonal matrix elements in a plane wave representation induce very complicated calculations. The situation is even more intricate with the “first principles” models that are also energy dependent. To elude these complications, we have often resorted to empirical or semi-empirical models. These are local operators which are built so that they match some physical properties for a given thermodynamic state.

On the other hand, the semi-empirical pseudopotential of Fiolhais and co-workers, performed within density functional theory (DFT), captures only few characteristic features of the electronic density for solid state.<sup>34</sup> Nevertheless, to be useful, model potentials must be transferable to other environment such as liquid state.

For liquid tin, we first performed electronic structure calculations with the NLOMP and the *ab initio* BHS one, respectively. The local model of Fiolhais and co-workers has also been used in our preliminary calculations. As it has been said at the beginning, results of calculations relative to liquid tin properties are not concluding. Therefore, we used the LOMP of Shaw.<sup>14</sup> The corresponding bare model potential has then a simple and continuous analytic expression. In real space, it reads:

$$w_0(r) = \begin{cases} -Z/R_{\text{OMP}}, & r < R_{\text{OMP}} \\ -Z/r, & r > R_{\text{OMP}} \end{cases} \quad (1)$$

The one-parameter  $R_{\text{OMP}}$  stands for the core radius of the bare model potential. It can be adjusted as usual on some physical properties.

### B. Ionic structure: Basic equations

We now consider the local atomic order in a fluid. The calculated RDF  $g(r)$  (Refs. 3, 16, 17, and 35) is obtained in real space, while the experimental structure factor  $S(q)$  is measured in reciprocal space. It is thus necessary to do a Fourier transform (FT), with loss of accuracy, to compare calculations to experiments. It is well known that, in principle, within the “pair theory” modeling of liquids, there is a map-to-map relationship between the pair potential  $V_{\text{eff}}(r)$  and the RDF  $g(r)$ .<sup>16</sup> This one is linked to the static structure factor  $S(q)$  by a FT.<sup>35</sup> The truncation of  $g(r)$  in the FT leads to oscillations in  $S(q)$  at small  $q$  values. Such effects can be problematic to extrapolate the long-wavelength limit  $S(0)$  which is related to the isothermal compressibility  $\chi_T$  through the well-known equation:  $S(0) = \rho k_B T \chi_T$ , where  $k_B$ ,  $\rho$ , and  $T$  are, respectively, the Boltzmann constant, the number density, and the temperature. To overcome these effects, we also carried out a direct calculation of the structure factor via the intermediate scattering function (ISF)  $F(q, t)$  through the relation  $S(q) = F(q, 0)$ . The intermediate scattering function  $F(q, t)$  is defined by canonical average over the successive configurations of the atomic positions  $\vec{r}(t)$  and an average over all  $\vec{q}$  vectors of the same magnitude as follows:

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \exp[i\vec{q} \cdot [\vec{r}_{\alpha}(t) - \vec{r}_{\beta}(0)]] \right\rangle. \quad (2)$$

Because of periodic boundary conditions in MD calculations (see Sec. III), in Eq. (2) only reciprocal lattice points are meaningful:  $\vec{q} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ , ( $n_x$ ,  $n_y$ , and  $n_z$  are integers). Thus, the smallest  $q_0$  value is  $2\pi/L$  (in the case of liquid tin at  $T = 250^\circ\text{C}$ :  $q_0 = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$  for 864 particles and  $q_0 = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$  for 4000 particles). This indicates that the density fluctuations cannot be examined at distances larger than  $L$ . In our calculation, the long-wavelength limit  $S(0)$  is deduced by extrapolating the curve  $S(q) = F(q, 0)$ .

### C. Atomic transport by Green-Kubo formalism

Transport processes in a liquid are the manifestation of the local fluctuations of density and of other dynamical or thermodynamical variables. The driving forces derived in our case from an effective pair potential play a crucial role. Roughly speaking, dynamics of liquids are described at the microscopic scale by means of time-space correlation functions.<sup>15–18</sup> Their spectral representations have important physical interests since they can be connected with the experiments through various spectroscopic techniques.<sup>17,35</sup> With regard to the transport process in a liquid, very elegant and general theory is based on the time autocorrelation functions (TAF) that capture most important properties. The fundamental approach is given by the GK equation.<sup>16–19</sup> Its derivation is based on the fluctuation-dissipation theorem and on Onsager's hypothesis. Among these transport properties, we exclusively throw our sights on the diffusion and on the viscosity for which calculations are implemented and reported in this paper and can be compared to experimental values. The related macroscopic transport coefficients, i.e., the selfdiffusion constant  $D$  and the shear viscosity  $\eta$  are obtained according to the GK formalism<sup>16–19</sup> by integrating the corresponding TAF. In MD simulations, this approach is more exact than the one based on Einstein-like relations.

#### 1. Selfdiffusion process

The diffusion phenomenon, that is to say the migration of atoms in solid or liquid media, determines the kinetics of a large number of phase transformations. Therefore, it is a topic of special investigation for both theoreticians and for engineers. In our case, we focus on the diffusion in a pure liquid metal. The best route commonly used for calculating the selfdiffusion starts from accurate MD computation of the VAF  $Z(t)$ .<sup>15,17</sup> This one is built from the atomic velocities  $\vec{v}_a(t)$  stored in MD simulation for each particle "a". We then obtain the selfdiffusion coefficient  $D$  by using the GK-like formula:

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt. \quad (3)$$

The spectral density function  $\psi(\omega)$  of VAF  $Z(t)$  also provides some details on how individual particles move in the liquid; it contains important information about the dynamics of the liquid. It is obtained by FT with respect to time. The selfdiffusion coefficient is simply the zero frequency limit of the spectral density function:

$$D = \psi(0)/\pi. \quad (4)$$

The diffusion coefficients presented in our curves are obtained with Eq. (4).

In the past, some authors<sup>20–22,36,37</sup> have shown that at long time  $t$ ,  $Z(t)$  has a slow decaying tail  $\propto t^{-3/2}$ . Gaskell and March<sup>38</sup> have stressed that  $\psi(\omega)$  is a non-analytic function with the low frequency behavior:

$$\begin{aligned} \psi(\omega) &= D/\pi + d_{1/2}\omega^{1/2} + O(\omega^{1/2}) \text{ with } d_{1/2} \\ &= - \left( \frac{k_B T}{\rho M} \right) \left( \frac{D + \nu}{\rho M} \right)^{-3/2}, \end{aligned} \quad (5)$$

where  $M$  and  $\nu$  are, respectively, the particle mass and the kinematic viscosity.

#### 2. Viscosity

Viscosity is closely related to the diffusion coefficient. Indeed, the experience shows that the increase of the selfdiffusion coefficient is associated with a decrease of the viscosity. Iida and Guthrie<sup>39</sup> show that the Sutherland-Einstein (SE) relation<sup>22,38–41</sup> provides a good estimate of the shear viscosity for liquid metals. Yet, theoretical study of the shear viscosity can be roughly made by means of the SACF  $\langle \Pi^{\alpha\beta}(t)\Pi^{\alpha\beta}(0) \rangle$ . This function corresponds to an off-diagonal element ( $\alpha \neq \beta$ ) of the stress tensor  $\Pi^{\alpha\beta}(t)$ .<sup>15,42–44</sup> The shear viscosity is then calculated by a time integration according to the GK formula<sup>15</sup> that we used:

$$\eta = \frac{\Omega}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \Pi^{\alpha\beta}(t)\Pi^{\alpha\beta}(0) \rangle dt. \quad (6)$$

The off-diagonal part of the stress tensor contains the dynamical variables of all particles. So, the shear viscosity is the transport property connected with the collective behavior of the liquid. It follows that the SACF is subject to much greater fluctuations inaccuracy than the VAF  $Z(t)$ . Liquid being an isotropic media, improvement is gained when Eq. (6) includes average over the following five independent components:<sup>44</sup>  $\Pi^{xy}$ ,  $\Pi^{yz}$ ,  $\Pi^{zx}$ ,  $1/2(\Pi^{xx} - \Pi^{yy})$ , and  $1/2(\Pi^{yy} - \Pi^{zz})$ .

### III. COMPUTATIONAL CONDITIONS

Classical MD simulations solve the Newton's equations for a system of  $N$  atoms enclosed in the supercell cubic box.<sup>15</sup> The chosen cubic cell size  $L$  corresponds to the experimental average-number density  $\rho$  at the given temperature  $T$ . The interacting atomic forces are derived from the effective potential built within the pseudopotential formalism. For the needs of a coherent calculation, this effective potential is truncated at the cutoff radius  $R_C$  close to  $L/2$ . Our MD code uses the standard Verlet algorithm<sup>45</sup> and processes in an NVT ensemble. To overcome the problem of surface effects, periodic boundary conditions are implemented. The system of atoms initially arranged in a perfect structure lattice is first heated up to 5000 K (above the boiling temperature) until the *particles are mixed* and have completely lost the memory of their initial state. The temperature is gradually decreased as in an annealing treatment, down to the calculating temperature. At this temperature, the system is first equilibrated during 4000 time steps ( $\delta t = 7.5$  fs), then during the following time steps and for each atom, the position and dynamical variables are calculated along MD generated trajectories. Such detailed information at the microscopic level generated by MD simulation will be exploited by means of some averaged appropriate quantities in order to calculate many physical properties. We realized preliminary test calculations with 864 involved particles. After having tested the effect of the number of particles and the integration time, all our final results are obtained with 4000 atoms in a cubic cell size  $L = 48.34$  Å at 250°C. The positions and dynamical variables are

calculated during 50 000 time steps for the diffusion, 200 000 for the structure, and 396 000 for the viscosity (corresponding to 3000 ps).

The calculation of theoretical results for the selfdiffusion coefficient and the shear viscosity from MD simulation is a non-trivial exercise. The problem is related to three key questions. The first one is how a MD system with a finite number of atoms can well describe an actual system (i.e., in the thermodynamic limit:  $N/\Omega \rightarrow \rho$  as  $N$  goes to infinity). This question is particularly crucial for dynamical properties. As it was previously proven by Verlet,<sup>45</sup> the number of particles must be sufficient to prevent biased results. This bias is primarily due to time occurrences that originate from the periodic boundary conditions in MD simulation and thus from the size  $L$  of the MD box.<sup>45</sup> MD derived TAFs provide reliable information at times roughly smaller than  $t_M \cong L/c_S$ ,  $c_S$  being the velocity of sound.<sup>45</sup> Beyond this limit, statistical noise occurs and affects or totally hides the information relative to the behavior at long-time range of the autocorrelation function. It may be recalled that the VAF and the SACF asymptotic values decay as  $t^{-3/2}$ .<sup>20-22,36</sup> This behavior, that is associated to some hydrodynamic modes, appears approximately at  $t_B \approx 10\tau_V$ ,<sup>36,45</sup> where  $\tau_V$  is the mean free time between collisions. This one can be evaluated as  $\tau_V = (M/\pi k_B T)^{1/2} / 2\rho r_1^2 g(r_1)$ <sup>36</sup> where  $r_1$  is the position of the first peak of the RDF. Otherwise, we are dealing with a lack of information relative to the hydrodynamic regime. Thus, the degree of accuracy can be affected when we evaluate the computed transport coefficients. A second key difficulty lies on statistical noise. This is particularly true for collective dynamical properties as the SACF. To mix at best these effects, MD calculations demand very long-time duration runs. The third key question is what should be the practical upper limit  $t_{SUP}$  when the GK equation is implemented. Theoretically,  $t_{SUP}$  is infinity. As emphasized by Stadler *et al.*,<sup>44</sup> the statistical error increases very rapidly. Following Alfe and Gillan,<sup>42</sup> it represents nearly 50% for Fe-S at 1 ps with a system of 64 atoms and 18% at 1 ps for aluminum. Alfe and Gillan<sup>42</sup> took the viscosity at  $t = 0.4$  ps (second intersection of the SACF with zero) and considered the SACF as being equal to zero above 0.4 ps. Some authors<sup>46</sup> proposed to choose  $t_{SUP}$  as the time for which the TAF first crosses the zero value. However, this zero crossing is ill defined, since it is depending on the number of iterations and is mainly the result of statistical fluctuations. This approach also ignores the exact long-time behavior of the autocorrelation function. To improve the accuracy we increased the number of particles and the integration time and discussed it. We used also an alternative technique consisting to find an analytical continuation of the numerical curve. We compared both approaches. In the MD simulations, we observe that the MD results of computed autocorrelation function are reliable roughly up to  $10\tau_V$ . So we choose the upper limit  $t_{SUP}$  near this value. It must be correctly chosen by trying to assume the continuity of the functions and of their derivatives. Beyond this upper limit, we assume that the autocorrelation function matches its asymptotic expression. The viscosity is evaluated as the GK integral up to  $t_{SUP}$  ( $\eta(t_{SUP})$ ) added from the integration of the analytic continuation  $\Delta\eta(t_{SUP})$  from  $t_{SUP}$  to infinity.

The viscosity  $\eta = \eta^{GK}(t_{SUP}) + \Delta\eta(t_{SUP})$  accounts for the long-time tail.

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Calculated pair potentials for liquid tin

The characteristic shape of the pair potentials derived within pseudopotential formalism is known and has been discussed by Hafner and Kahl.<sup>4</sup> The main features often are the same: a soft repulsive part and a long-range oscillatory tail. Our calculations for liquid tin at 250 °C with four different bare pseudopotentials are shown in Fig. 1(a). The pseudopotentials used are all screened by the same Ichimaru-Utsumi dielectric function. Undoubtedly, the choice of the bare ion pseudopotential is crucial. One can note that, in our implemented calculations with LOMP model,<sup>14</sup> its unique parameter takes the value  $R_{OMP} = 1.03 \text{ \AA}$ . This is the best adjusted value that yields a calculated RDF and structure factor of liquid tin very near the Waseda structure measurements.<sup>35</sup> We compare our effective potential derived from the local optimized model potential (LOMP) to the effective potentials that we calculated using the non-local Shaw “first principles” and energy dependent model pseudopotential (NLOMP), the Bachelet *ab initio* and energy independent model pseudopotential (BHS), and the Fiolhais *et al.* local pseudopotential. All have the same typical features but with significant differences in magnitude. Our LOMP based effective potential is also compared to other author’s ones in Fig. 1(b). In Figs. 1(a) and 1(b), the upward pointing arrow indicates the experimental first nearest neighbors distance in liquid tin. It corresponds to the location of the first peak of the experimental RDF of Waseda.<sup>35</sup> The value of the mean kinetic energy per atom  $k_B T$  is represented relative to the energy axis by a double arrow. We observe that both effective potentials calculated with the “first principle” NLOMP and the *ab initio* BHS models, respectively, have the same general shape (Fig. 1(a)). They have a first positive minimum near 2.92 Å followed by a maximum near 3.48 Å and a first negative minimum near 4.63 Å. The peaks and the minimum are more pronounced for the BHS potential. Moreover, at large distances they exhibit large amplitude oscillating tails. The two local potentials (LOMP and Fiolhais) present no positive pre-minimum; their first minimum is small compared to the  $k_B T$  value of 0.045 eV. The most important difference between them is the position of the repulsive wall and their “softness.” As regard to the theoretical trends study of Hafner and Kahl<sup>4</sup> relative to pair-potential behavior, LOMPs one can be expected to provide a better description of the physical properties. This finding is corroborated by Fig. 1(b) where we compare our LOMP-derived pairwise potential to the one evaluated from the experimental static structure factor<sup>7</sup> data by using the inverse scheme elaborated by Reatto *et al.*<sup>47</sup> in conjunction with MD calculations.<sup>7</sup> This pair potential has nearly the same repulsive wall as our one below 3.1 Å, but is atypical, since it is always positive (up to 12 Å). This positive tail evidently is unphysical for a metal. Rice and Zhao<sup>6</sup> used the sophisticated non-local and energy independent pseudopotential of Woo *et al.*<sup>48</sup> in the same spirit than



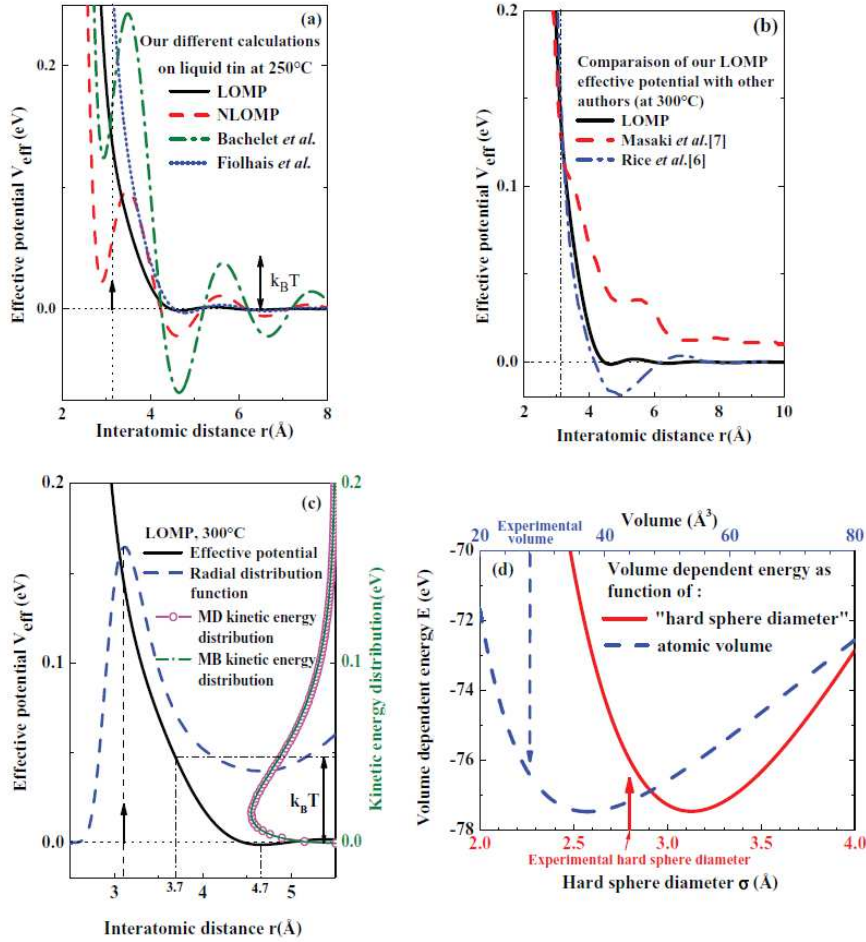


FIG. 1. (a) Effective ion-ion potentials for liquid tin at 250 °C evaluated from different pseudopotentials: LOMP (solid line) with  $R_{OMP} = 1.03 \text{ \AA}$ , NLOMP (dashed line), Bachelet *et al.* (dashed-dotted line), and Fiolhais *et al.* (dotted line). The arrow suggestively indicates the mean inter-atomic distance (position of the first peak of the experimental  $g(r)$ ). The value  $k_B T = 0.045 \text{ eV}$  is represented relative to the energy axis by a double arrow. (b) Effective ion-ion potentials for liquid tin at 300 °C calculated from the local Shaw pseudopotential (LOMP) for  $R_{OMP} = 1.03 \text{ \AA}$  (solid line), the effective potential (dashed line) deduced by the "inverse scheme"<sup>7</sup> from experimental static structure factor measured by neutron and small angle x-ray scattering experiments, and the calculated effective potential of Rice and Zhao.<sup>6</sup> The arrow indicates the position of the first peak of the experimental  $g(r)$  and the double arrow indicates the value of  $k_B T$ . (c) Effective ion-ion potentials for liquid tin at 300 °C calculated from the local Shaw pseudopotential (LOMP) for  $R_{OMP} = 1.03 \text{ \AA}$  (solid line). It is compared to the deduced RDF (arbitrary units) (dashed line). The corresponding theoretical MB kinetic energy distribution (right scale, continuous green curve) is compared to our MD calculation of the kinetic energy distribution (right scale, open circle). (d) The volume dependent energy is calculated as function of the atomic volume (blue dashed curve, upper scale). We also plotted the volume dependent energy as a function of an equivalent "hard sphere diameter" (red solid curve, lower scale). The solid lines represent the experimental volume and the hard sphere diameter which are deduced from the experimental volume.

the non-local Shaw approach.<sup>9</sup> The main difference is due to the fact that Woo *et al.*<sup>48</sup> constructed their pseudopotential in order to avoid the energy dependence of the parameters. This has an interest since it allows making calculations on alloys for which the energy is not easy to calculate. They also corrected the effective potential by a Born Mayer contribution and a Van der Waals interaction. The repulsive wall of Rice and Zhao<sup>6</sup> is near to the LOMP's one and to Masaki's<sup>7</sup> one below 3.1 Å. Potential of Rice and Zhao<sup>6</sup> is a little harder and presents a deeper minimum of  $-0.0187 \text{ eV}$  near 4.93 Å. Our minimum is situated at 4.66 Å and is only  $-0.0012 \text{ eV}$  deep (Fig. 1(b)).

Among all first principle, *ab initio* and DFT derived pseudopotentials, the pseudopotential of Rice and Zhao<sup>6</sup> is the only one which does not give full unphysical results of the ionic structure. It is possibly due to the inclusion of Born Mayer and Van der Waals contributions which is the main difference with NLOMP, BHS, and Fiolhais potentials. However, even the potential of Rice and Zhao<sup>6</sup> presents a non-negligible shift of the position of the first peak (3.3 Å at the place of 3.10 Å) at 300 °C and the oscillations of  $g(r)$  are not in phase with the experimental curve. These entire well physically based pseudopotentials (NLOMP, BHS, and Fiolhais) which take into account non-locality, effective masses,

depletion holes, and even energy dependence of the parameters do not give satisfactory results although simple metals such as alkaline,<sup>10</sup> alkaline earth, aluminum, and germanium<sup>12</sup> are well described by them. However, they do not take into account the true electronic DOS of tin which presents a very deep pseudogap as measured by Indlekofer<sup>2</sup> and calculated by Hafner and Kahl.<sup>4</sup> It is also necessary to recall that pair interactions may be insufficient to fully describe physical properties. Triplet RDF may also influence the structural and the dynamical properties but they may be included in an "effective" pair interaction (Sec. 4.2 of Hansen and McDonald<sup>17</sup>). To be physically significant, all corrections must be considered. The alternative that we have chosen is to find a phenomenological "effective" pseudopotential where the whole physics is described by very few parameters, if possible only one. This parameter must be able to describe accurately and non-ambiguously a physical property which is very sensitive to the value of this parameter (like the atomic structure). All local pseudopotentials cannot answer to this criterion. The local pseudopotential must have a very good physical basis like its continuity inside and outside the core. The exchange/correlation potential must be described by a dielectric screening function respecting some rules. For example, we could never represent correctly the structure of liquid tin with the empty core potential of Ashcroft.<sup>49</sup> On the other hand, the local version of the Shaw optimized model potential LOMP answers to these criteria since it represents well all parts of the structure factor and RDF (first peak, shoulder, asymptotic limit, frequency, and amplitude of the oscillation at high values). It seems that the complex electronic structure of tin can be largely subsumed in the LOMP's one parameter  $R_{OMP}$ .

From a physical point of view, one can be surprised of the difference between the position of the minimum of the potential and the position of the first peak of the RDF. One expects, "a priori" as in Fig. 1 of Tanaka<sup>50</sup> for rubidium that the nearest neighbors distance is situated near the minimum of the potential; this is evidently not the case for liquid tin.

## B. Our radial distribution function

We implemented MD simulation for liquid tin as previously described. The observed number density  $\rho = 0.03530$  atom/Å<sup>3</sup> corresponds to the temperature 250 °C.<sup>51</sup> The interatomic forces are derived from the effective potentials shown in Fig. 1(a). Those derived from the non-local Shaw "first principles" energy dependent model pseudopotential (NLOMP), the BHS, and the local pseudopotential of Fiolhais *et al.*<sup>13</sup> failed to describe correctly the ionic structure of liquid tin. The NLOMP, BHS, and Fiolhais calculated RDFs and the corresponding structure factors are not reported in this paper. They are too different from all the experimental structure factors of Waseda<sup>35</sup> and Kaban<sup>52</sup> with x-ray diffraction measurements and of North *et al.*<sup>5</sup> by neutron diffraction. This can be expected with regard to their corresponding effective potential behavior that is commented in Sec. IV A. We compare in Table I the heights and the positions of the first peaks of the RDFs. The *ab initio* BHS and "first principle" NLOMP

TABLE I. First part: positions and heights of the first peak of the RDF at 250 °C calculated from the first principle NLOMP, the *ab initio* BHS, the Fiolhais, and the LOMP compared to the experimental results of Waseda (Ref. 35) Second part: the positions and heights of the first peak of RDF at 300 °C are calculated using LOMP pseudopotential and are compared to experimental results of Waseda (Ref. 35) and Itami *et al.* (Ref. 8) and calculated results of Rice and Zhao (Ref. 6).

T = 250 °C	Waseda (Ref. 35) (Expt.)	NLOMP	BHS	Fiolhais	LOMP
Position (Å)	~3.20	2.836	2.835	3.26	3.13
Height	~2.62	4.63	5.59	3.77	2.82
T = 300 °C	Waseda (Ref. 35) (Expt.)	Itami <i>et al.</i> (Ref. 8) (Expt.)	Rice and Zhao (Ref. 6) (Calc.)	LOMP	
Position (Å)	~3.10	~3.15	3.29	3.12	
Height	~2.64	~2.67	2.84	2.73	

RDFs have too high and too narrow peaks situated at too low values. The amplitude of the Fiolhais first peak is 50% high. The only reasonable values are those of Rice and Zhao<sup>6</sup> and our LOMP potential. It is first very surprising to observe that the *ab initio* and first principle pseudopotentials do not describe satisfactorily the RDF. We plot in Fig. 1(b) the three potentials which represent well the experimental RDF. It is astonishing that they are so different. At 300 °C, the minimum of our LOMP potential is situated at 4.66 Å; it is at 4.83 Å with the Rice model while Masaki's potential has no minimum. The position of the experimental maximum of RDF  $g(r)$  is found between 3.10 Å and 3.15 Å. We are very far from the potential minima. We represent  $k_B T$  by a double arrow in order to discuss the position of the first peak of  $g(r)$ . The theoretical Maxwell Boltzmann (MB) translation kinetic energy (together with the velocity distribution of speeds) is described in Laurendeau's book.<sup>53</sup> We used its Eq. (15.25) for the MB distribution function and compared it to the results of our MD simulation. To have a good accuracy, we have calculated the kinetic energy distribution with  $4 \times 10^6$  values (4000 particles and 1000 successive iterations after 999 000 initial iterations). We represent in Fig. 1(c) the LOMP effective potential (left scale) and the corresponding RDF (Y axis in arbitrary units). In the same figure, we plot the MB kinetic energy distribution (right scale, continuous green curve, X axis in arbitrary units) and compare it to that obtained from MD by counting the number of particles at any energy. The origin is taken at the LOMP effective potential minimum. The two curves are very near. This is coherent with Kleinerman *et al.*<sup>54</sup> on velocity distribution curve, they also conclude to quasi-similar results between their MB and MD calculations. A single particle having a kinetic energy  $E_c$  can enter into the soft core until the kinetic and the potential energies are equal. This corresponds to a given  $r$  value. We expect to find the maximum of the first peak of the RDF at values where we find most of the particles (between 3.7 Å and 4.7 Å, see Fig. 1(c)). Obviously, the experimental maximum of  $g(r)$  is at a very smaller value and competition between kinetic and potential energies alone cannot explain the position of the first peak of  $g(r)$ . We must find another explanation. For this, it is necessary to recall that the pair energy is only a small part (~0.1%) of the total

energy, the main part being due to the nearly uniform negative background energy called “volume energy”  $U_g$  (Eqs. (109.4) and (408.5) of Shimoji<sup>55</sup>) or  $E_v$  (Eq. (3.6) of Hafner<sup>3</sup>). We used Eq. (408.5) of Shimoji to calculate the volume dependent energy per particle. This formula is simple to adapt to the LOMP, since it is simply the Heine-Abarenkov pseudopotential (Eq. (408.2))<sup>55</sup> in the specific case where the optimization criterion of Shaw  $A_0 = Z/R_{OMP}$  is taken. The parameter  $R_M$  is replaced by  $R_{OMP}$ . So, Eq. (408.5) of Shimoji becomes:

$$U_g(\Omega) = \frac{2.21Z^{5/3}}{\Omega^{2/3}} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} - \left(\frac{0.916Z^{4/3}}{\Omega^{1/3}} + \frac{1.8Z^2}{\Omega^{1/3}}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} + Z(0.0313 \ln r_s - 0.11) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(\frac{2Z^2 R_{OMP}^2}{\Omega}\right). \quad (7)$$

In this expression, the electronic density parameter  $r_s$  is related to the Wigner-Seitz-like radius  $R_a$  and the atomic volume  $\Omega$  through  $r_s = R_a/Z^{1/3}$  with  $R_a = \sqrt[3]{3\Omega/4\pi}$ .

We plot in Fig. 1(d) the volume dependent energy as function of the atomic volume (blue dashed curve, upper scale). The minimum is obtained at  $37.25 \text{ \AA}^3$ , while the experimental volume is  $28.04 \text{ \AA}^3$ . Equation (7) must be improved. The radius  $R_a$  is not pertinent to be compared to the position of the first peak of  $g(r)$ . One must appeal to the concept of packing fraction which means that the “hard spheres” occupy only a part of the total volume. Following Table (3.1) of Waseda,<sup>35</sup> the packing fraction of liquid tin is 0.43 at  $250^\circ\text{C}$ . It allows us to calculate the volume dependent energy as function of an “equivalent hard sphere diameter  $\sigma$ ”. This function is represented in Fig. 1(d) (red solid curve, lower scale). The minimum is obtained at  $3.12 \text{ \AA}$ . Following the same method, the experimental volume will give an equivalent hard sphere diameter of  $2.84 \text{ \AA}$ , while the experimental maximum of  $g(r)$  is found between  $3.10$

$\text{\AA}$  and  $3.15 \text{ \AA}$ . It appears clearly that  $(3/2)k_B T$  ( $0.067 \text{ eV}$ ) is negligible (less than a thousand's) compared to the energy minimum ( $-77.45 \text{ eV}$ ). The position of the first peak of the RDF is only poorly linked to the shape of the pair potential above the “hard sphere diameter,” respectively, the first peak of  $g(r)$ . Thus, the volume energy will, through the volume introduced in the MD calculation, “compress” the atoms at lower distances than those obtained from the competition between kinetic and potential energies alone. The effective potentials of Fig. 1(b) have nearly the same “hard potential” behavior at  $r$  values below the position of the experimental first peak.

Thus, in liquid tin the position of the first peak of  $g(r)$  is mainly related to the volume (or cohesion) energy minimum. This may also explain why different effective potentials, with nearly the same hard core but for which the potentials are different at higher  $r$  values, can all give RDFs near the experimental one.

### C. Structure factors

The local version (LOMP) of “first principle” NLOMP (Eq. (1)) (with the one parameter  $R_{OMP} = 1.03 \text{ \AA}$ ) represents very well the different experimental structure factors (Fig. 2(a)). Only the slight shoulder of the structure factor is not perfectly reproduced at the lowest temperatures. In Fig. 2(b), we compare the structure factor obtained by (FT) of  $g(r)$  to the values determined by a direct calculation in  $q$  space from the ISF. With a high degree of precision, both curves are similar except for the low  $q$ -range (see inset). In this range, the ISF curve has no spurious oscillations. However, it requires long-time consuming MD calculations. The agreement with experimental structure factors at low angles is then very good.

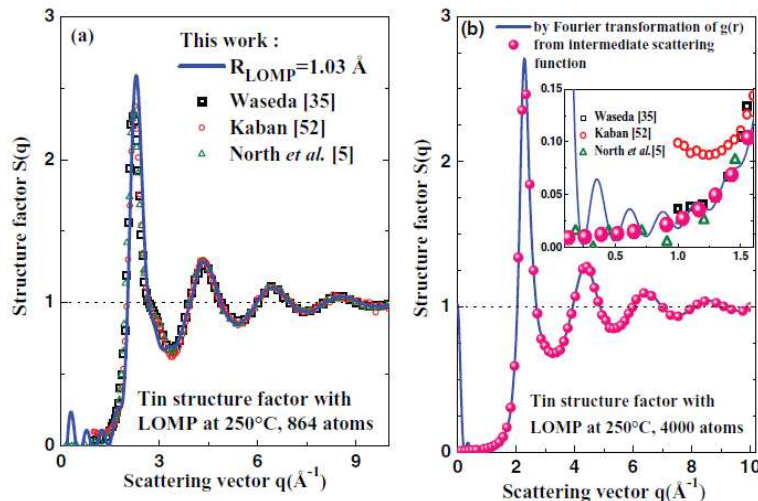


FIG. 2. (a) Our structure factor (solid line) deduced by FT of the RDF is compared to experimental values of Waseda (Ref. 35) at  $250^\circ\text{C}$  (open squares), Kaban (Ref. 52) at  $272^\circ\text{C}$  (open circles), and North *et al.* (Ref. 5) at  $250^\circ\text{C}$  (open up triangles). (b) Our tin structure factor (sphere symbols) computed from the intermediate scattering function (ISF) and our structure factor obtained by FT of the RDF are compared in the inset to the experimental values of Waseda (Ref. 35) at  $250^\circ\text{C}$  (open squares), Kaban (Ref. 52) at  $272^\circ\text{C}$  (open circles), and North *et al.* (Ref. 5) at  $250^\circ\text{C}$  (open up triangles). The structure factor calculated from the ISF gives us a reliable isothermal compressibility.

094501-8 Mouas *et al.*J. Chem. Phys. **136**, 094501 (2012)

TABLE II. Number density  $\rho$  (Ref. 51), the asymptotic limit of the structure factor at  $q = 0$ , and the corresponding isothermal compressibility  $\chi_T$  calculated at five temperatures compared to the experimental values given by Sharafat and Ghoniem (Ref. 57), Shimoji (Ref. 55), and Beer (Ref. 58).

T (°C)	Number density $\rho$ (atom/Å <sup>3</sup> ) (Ref. 51)	S(0)	The molecular dynamic isothermal compressibility $\chi_T$ (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /N)	Experimental isothermal compressibility $\chi_T$ (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /N)
250	0.03532	0.0079	3.10	2.45 (at 232 °C) (Ref. 57) 2.71 (at 232 °C) (Ref. 55) 3.00 (at 232 °C) (Ref. 58)
300	0.03516	0.0101	3.64	
800	0.03351	0.0167	3.38	2.80 (at 800 °C) (Ref. 57)
1100	0.03252	0.0230	3.76	2.93 (at 1200 °K) (Ref. 57)
1600	0.03088	0.0439	5.57	

#### D. Temperature dependence of the radial distribution function and the structure factor

The interatomic pair potentials are density dependent but only weakly temperature dependent. The dependence on the density appears implicitly in the pseudopotential formalism mainly through the use of a plane wave's basis set. These plane waves are normalized by the volume  $\Omega$ . It is also explicitly taken into account through the dielectric screening function that depends on the electronic density parameter  $r_s$ . The bare model pseudopotential can also be density dependent as for the non-local model of Shaw. The mean number densities  $\rho$  used at different temperatures are given in Table II. To examine the ionic structure with respect to the temperature, we increase the simulation box to 4000 particles and keep the core radius  $R_{OMP}$  constant at all temperatures. In Fig. 3(a) we show our MD RDFs at different temperatures to be compared with different experiments and to the calculation of Rice and Zhao.<sup>6</sup> Our results are in very good agreement with experimental ones of Waseda<sup>35</sup> and of Itami *et al.*<sup>8</sup> The RDF of Rice and Zhao<sup>6</sup> at 300 °C has a maximum at 3.3 Å shifted at a higher value than the experimental value of Waseda<sup>35</sup> and Itami *et al.*<sup>8</sup> which is 3.1 Å. The corresponding static structure factors are altogether displayed in Fig. 3(b) and are compared to experiments of Waseda,<sup>35</sup> Kaban,<sup>52</sup> North *et al.*,<sup>5</sup> Itami *et al.*,<sup>8</sup> and Halm *et al.*<sup>56</sup> Our values are near values of Itami *et al.*<sup>8</sup> at low temperatures and Waseda<sup>35</sup> at high temperatures. The oscillations are very well reproduced. It appears that the local Shaw pseudopotential represents, very well, the atomic structure of liquid tin at medium and high temperatures. At low temperatures (250 °C and 300 °C) the height of the first peak is a little overestimated if compared to Waseda.<sup>35</sup> However, it must be noted that at low temperature (300 °C), our calculations agree very well with experimental results of Itami *et al.*<sup>8</sup>

In Fig. 3(c) we show the temperature dependence of the height of the first peak structure factor compared to different experimental results. We can see that our results (solid sphere)

are very continuous compared to the scattered experimental values. They are in very good agreement with experimental results of Itami *et al.*<sup>8</sup> (except at 1100 °C). Our calculations represent excellently the first peak given by Waseda<sup>35</sup> at 700 °C and 900 °C. The results at 300 °C and 800 °C are near the experimental results of Halm *et al.*<sup>56</sup> obtained by x-ray diffraction. Taking into account the scattering of the experimental results we can consider that our results are excellent.

#### E. Isothermal compressibility and first coordination number

To get the values of S(0) (asymptotic limit of the structure factor) and so the isothermal compressibility  $\chi_T$ , we extrapolate the structure factor obtained from ISF (Fig. 2(b)) at  $q = 0$ . The calculated and the experimental sets of values are listed for five temperatures in Table II. Our theoretical predictions of the isothermal compressibility  $\chi_T$  are reasonably close (about 20%–25%) to the values given by Sharafat and Ghoniem,<sup>57</sup> Shimoji and Itami,<sup>55</sup> and Beer.<sup>58</sup> Another interesting structural quantity is the FCN. It can be computed according to one of the four methods of Waseda.<sup>35</sup> To obtain the FCN we choose to integrate the RDF( $r$ ) =  $4\pi r^2 \rho g(r)$  up to its first minimum. We note (Table III) that, with increasing temperature, the FCN of liquid tin decreases monotonously from 11.9 near the melting point to 7.7 at 1600 °C.<sup>8</sup> It is similar to liquid bismuth.<sup>59</sup> This theoretical temperature dependence of the FCN is close to experimental results of Itami *et al.*<sup>8</sup> The other characteristics of the RDF are also given: first and second peak positions  $r_1$ ,  $r_2$ , and the corresponding  $g(r)$  values (Table III). According to Itami *et al.*,<sup>8</sup> the structure of liquid tin is different from that of other metals between  $r_1$  and  $r_2$ . To conclude this section, one can say that as regard to the static ionic structure, LOMP-derived pair potential describes fairly well the effective interatomic force in liquid tin.

#### F. Selfdiffusion coefficient

Difficulties occur in the interpretation of theoretical predictions relative to the transport coefficients. Indeed, the reported measurements are found widely scattered for both the selfdiffusion coefficient and the shear viscosity. So, any comparison is a very complicated task. This fact is due to different experimental protocols that are detailed in the literature.<sup>60–67</sup> For instance, for diffusion Itami *et al.*<sup>60</sup> noted that differences of 800% can be observed between measurements achieved on earth or in microgravity. This may be due to convection effects. Some selected experimental results are reported in Fig. 4(a). Among the different experimental values at ground gravity, we retain the measurements of Bruson *et al.* with a shear cell technique described in Refs. 61 and 62. The mathematical analysis of the concentration profile is given by Bruson and Gerl.<sup>61</sup> The asymmetric profile due to the convection can be corrected. The accuracy announced by the authors is of 3%. The diffusion coefficient of liquid tin is also discussed by Bruson and Gerl<sup>63</sup> together with hetero-diffusion of antimony, silver, and gold in liquid tin. More recently, several authors have measured the diffusion coefficient of tin with a long capillary technique<sup>8,60</sup> or with a shear cell<sup>64,65</sup> in mi-

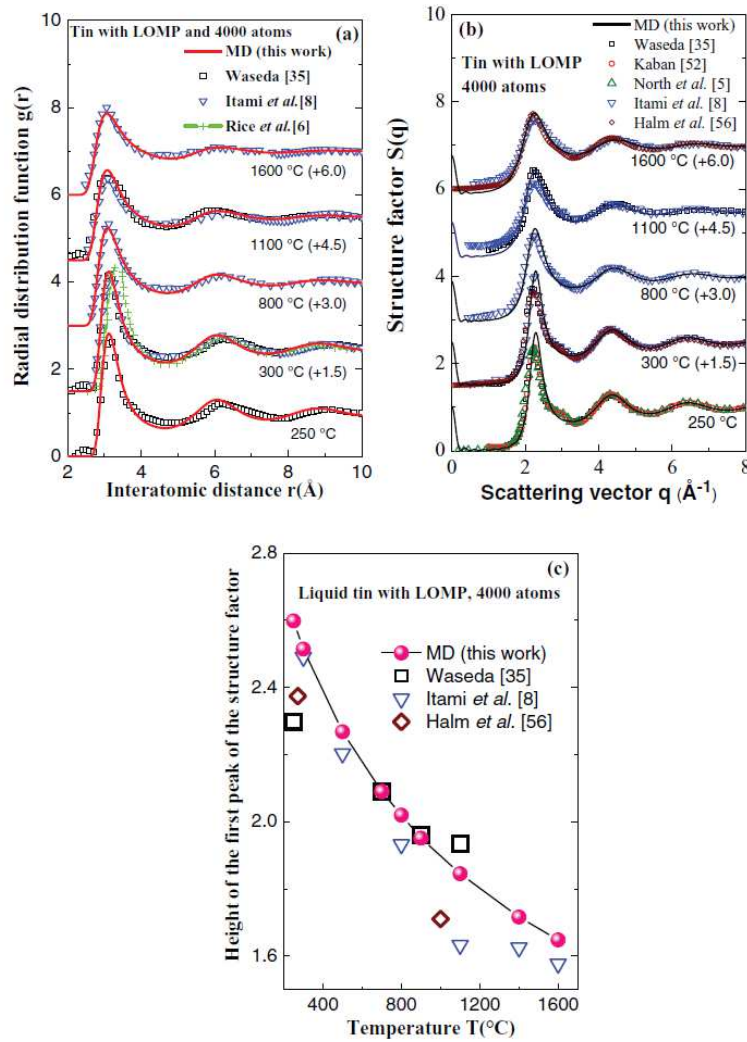


FIG. 3. (a) RDF (solid line) calculated by MD as function of temperature compared to the experimental curves of Waseda (Ref. 35) at 250°C, 300°C, and 1100°C (open squares) and to the Itami *et al.* ones (Ref. 8) at 300°C, 800°C, 1100°C, and 1600°C (open down triangle). (The curves are shifted by 1.5). At 300°C we also compare to the calculated RDF of Rice and Zhao (Ref. 6) (b) Our structure factors (solid line) deduced by FT compared to the experimental values of Waseda (Ref. 35) (open squares), Kaban (Ref. 52) at 272°C (open circles), North *et al.* (Ref. 5) at 250°C (open up triangles), Itami *et al.* (Ref. 8) (open down triangles), and Halm *et al.* (Ref. 56) (open diamond). (The curves are shifted by 1.5.) (c) Height of the first peak structure factor for liquid tin calculated from the LOMP as function of temperature. Our computed values (solid spheres) are compared to values of Waseda (Ref. 35) at 250°C (open squares), Itami *et al.* (Ref. 8) (open down triangles), and experimental results of Halm *et al.* (Ref. 56) (open diamond).

crogravity. These more recent results are less scattered than the values reported in Fig. 3 of Itami *et al.*<sup>60</sup> but important differences persist (10%–30%). It seems that as on earth the shear cell technique is the most accurate. As emphasized by Mathiak *et al.*<sup>66</sup> vibration effects can induce errors up to 40% in microgravity by creating convection (Fig. 1 of Mathiak *et al.*<sup>66</sup>). They deduced that active damping is necessary to reduce these errors. A new shear cell technique is developed<sup>67</sup> for future measurements on International Space Station.

Yoda *et al.*<sup>64</sup> indicated that there is a difference of 20%–30% between identical experiments on the earth and in space.

Itami *et al.*<sup>60</sup> estimated the accuracy of their measurements represented in Fig. 4(a) to  $\pm 5\%$ . Froberg *et al.*<sup>65</sup> estimated them to  $\pm 1\%$ , and estimation of Yoda *et al.*<sup>64</sup> was of  $\pm 5\%$  in microgravity. Evidently, there is an accuracy problem of the experimental selfdiffusion coefficient of liquid tin. It is the reason why it is difficult to compare theoretical calculations to such scattered experimental results. An accurate calculation is thus very interesting to develop. As indicated by Itami *et al.*,<sup>8</sup> we cite: “classical MD for liquid tin based on the Newtonian law of motion have not been published...” and “this may be derived from the fact that for liquid tin, it is not al-

TABLE III. Characteristic parameters of the RDF of liquid tin,  $g(r_1)$  and  $r_1$  indicate the first peak values and their positions;  $g(r_2)$  and  $r_2$  indicate the second peak values and their positions of  $g(r)$ . The ratio  $r_2/r_1$ ,  $g(r_2)/g(r_1)$ , the calculated FCN, and the experimental FCN given by Itami *et al.* (Ref. 8) are tabulated as function of temperature.

T (°C)	$r_1$ (Å)	$g(r_1)$	$r_2$ (Å)	$g(r_2)$	$r_2 / r_1$	$g(r_2)/g(r_1)$	The calculated FCN	Experimental FCN of Itami <i>et al.</i> (Ref. 8)
250	3.117	2.821	6.075	1.303	1.949	0.462	11.89	
300	3.122	2.738	6.079	1.287	1.947	0.470	11.84	10.7
500	3.095	2.490	6.078	1.231	1.964	0.494	11.34	10.2
700	3.081	2.312	6.065	1.189	1.968	0.514	10.91	
800	3.078	2.242	6.072	1.173	1.973	0.523	10.46	9.6
900	3.082	2.176	6.087	1.158	1.975	0.532	10.32	
1100	3.076	2.068	6.095	1.132	1.982	0.548	09.53	8.6
1400	3.067	1.935	6.121	1.103	1.995	0.570	08.53	8.6
1600	3.055	1.863	6.153	1.088	2.014	0.584	07.73	8.3

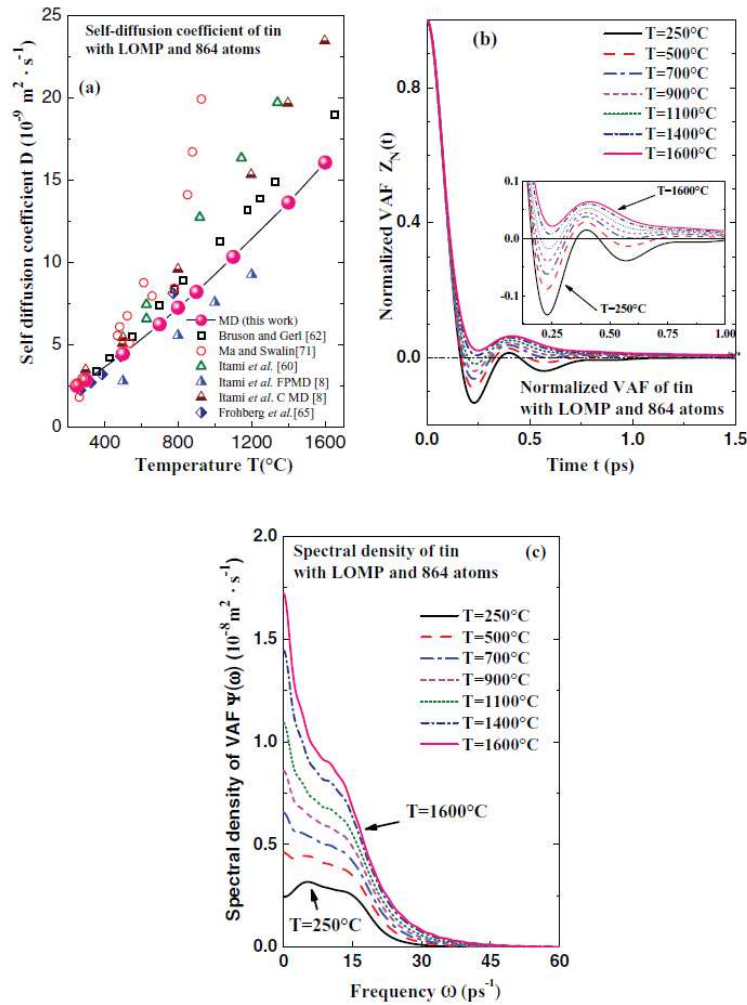


FIG. 4. (a) Our selfdiffusion coefficients (solid sphere symbols) deduced from the spectral density are compared to experimental values of Bruson and Gerl (Ref. 62) (open squares), Ma *et al.* (Ref. 71) (open circles), Itami *et al.* (Ref. 60) obtained under zero gravity (open up triangles), Itami *et al.* (Ref. 8) (FPMD results half right up triangles and classical MD half down triangles), and Froberg *et al.* (Ref. 65) (half right diamonds) results. (b) Liquid tin normalized VAF as function of temperature calculated from the LOMP. A “cage effect” is observed at low temperatures. (c) Spectral density (FT of the VAF) as function of temperature.

ways easy to find an appropriate interionic pair potential. . . .” Our pseudopotential calculation gives very good results to describe the atomic structure, thanks to the parameterized local Shaw potential as indicated above. Masaki *et al.*<sup>67</sup> calculated the effective interatomic pair potential from their experimental structure factor. Their pair potential is atypical (Fig. 1(b)), since it is always positive (up to 12 Å). Bellissent *et al.*<sup>68</sup> also calculated the pair potential of gallium by an inverse technique due to Masserini and Reatto.<sup>69</sup> They used an iterative process until it converges to obtain the original structure factor. Contrarily to Masaki for liquid tin, their potential presents a negative minimum. It is shifted to higher  $r$  values (5–6 Å) than effective potentials obtained from pseudopotentials. The calculated diffusion coefficients obtained by Masaki *et al.*<sup>67</sup> are between the diffusion coefficients obtained in microgravity and those of Bruson and Gerl.<sup>62</sup> Itami *et al.*<sup>60</sup> calculated the diffusion coefficient by “first principle” MD (FPMD) with a cell size of 64 particles using Martin-Troullier pseudopotential during 10 000 steps with a total simulation time of 48 ps,  $L/2$  being equal to 6.3 Å (Fig. 4(a)). Despite the scattered values due to the small cell size, Itami’s calculated results<sup>8</sup> represent well the atomic structure factor.

The values of our MD calculated diffusion coefficient  $D$  obtained by using Eq. (4) (see below), are reported in Fig. 4(a). It is about two third of that of the microgravity experiments of Itami *et al.*<sup>8</sup> The difference is less important with Bruson’s experimental results. Itami *et al.*<sup>8</sup> (see their Fig. 15) explained the difference by the small cell size. They showed that by classical MD doubling the number of particles (125) increases the diffusion coefficient of 30%. They also showed that taking more than 1000 particles leads to an unchanged diffusion coefficient. Very recently, Calderin *et al.*<sup>70</sup> have calculated properties of liquid tin by *ab initio* MD using 205 atoms with around 20 ps of simulation time. They obtained a diffusion coefficient of  $3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s at 300 °C and  $11 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s at 1000 °C which is 20% above Frohberg’s values at 300 °C, 5%–6% above Bruson’s ones at 1000 °C, and 25% below Itami’s ones at the same temperature.<sup>8</sup>

In present work, we first performed MD calculations with 864 atoms to simulate liquid tin at different temperatures. The interatomic forces are described by the LOMP-derived pairwise potential. The simulation cubic box side length is taken to be  $L = 27.42$  Å. The VAF is calculated with 50 000 iterations, corresponding to a total time of about 375 ps (Fig. 4(b)). For the low temperature of 250 °C, i.e., at high density, the corresponding VAF has a negative minimum in time range near 0.23 ps. This one is associated to a vibrational regime (“backscattering or cage effect”). At this temperature, the VAF exhibits a negative tail that is gradually hidden by statistic fluctuations. For similar calculations but for higher temperatures, i.e., for smaller densities, we note that VAF exhibits a positive Gaussian-like peak centered at  $t = 0.4$  ps. Beyond this peak and at high temperatures all curves have the expected behavior with positive tail. In a long-time range this positive tail is hidden by statistic noise. The FT of the VAF gives the spectral density displayed in Fig. 4(c). Our spectral density results (Fig. 4(c)) reflect the corresponding VAF’s behavior. At temperature just above the melting point, the spectral density curve is characterized by a flattened peak centered

at  $\omega = 5$  ps<sup>-1</sup>. It fades gradually to become a shoulder as temperature increases. It is clear from this figure that at zero frequency the spectral function has a slope almost near zero at 250 °C. Above a threshold temperature we note that this slope is negative and becomes steeper as the temperature increases. This is consistent with the negative constant  $d_1$  in the low frequency development of March and Tosi.<sup>19</sup> As it was already stressed, this development is a consequence of a positive long tail time of VAF.

We deduce the temperature dependence of the selfdiffusion coefficients  $D$ . Our results (Fig. 4(a)) are compared to the experimental values “on earth” of Bruson and Gerl,<sup>61</sup> Ma and Swalin,<sup>71</sup> and to the “space measurements” of Itami *et al.*<sup>60</sup> and Frohberg *et al.*<sup>65</sup> Note that even these selected experimental values are very different; a difference of 30%–50% is often observed. The diffusion coefficient is a very difficult measurement since it can be perturbed by convection effects on earth and by vibration in space. Our simulation results of the diffusion coefficient are in good agreement with some experimental and theoretical calculations using “first principle” and classical MD simulations. One can readily see that the diffusion coefficient and the shear viscosity have an opposite behavior with respect to temperature: the first one increases while the second one decreases. This is clear in the Sutherland Einstein law. One can note that, at temperature far enough above the melting point, the development of Gaskell<sup>38</sup> and March explicated in Eqs. (5.30) and (5.31) in the book of March and Tosi<sup>19</sup> can be suitable for an estimation of the shear viscosity. We found the value of 0.70 mPa s at  $T = 1600$  °C that is close to the one obtained by direct GK calculation (see below).

### G. Shear viscosity

Liquid tin has attracted a great number of theoreticians and of experimenters. In the book, “Introduction to liquid state physics,”<sup>19</sup> March and Tosi devoted chapter VI to the viscosity. Iida and Guthrie,<sup>39</sup> in their book “The physical properties of liquid metals,” explain the different theoretical equations for viscosity (Sec. 6.4). Regarding the viscosity, Iida and Guthrie<sup>39</sup> reported values that have very large discrepancies (up to 400%). The shear viscosity has been measured over a very large temperature interval, from 232 °C (melting point) to 1600 °C.<sup>72–74</sup> Different experimental results are reported in Fig. 5. Tan *et al.*<sup>75</sup> using a “tensional oscillating viscosimeter” measured the shear viscosity up to 200 °C above the melting point. Sidorov *et al.*<sup>76</sup> using the same “damping oscillation method” measured the kinematic viscosity of 99.9% tin purity between the melting point and 1600 °C. Sidorov presented also at a COST MP0602 meeting<sup>73</sup> the shear viscosity of 99.999% tin purity, it has been published recently by Rozhitsina *et al.*<sup>74</sup> Concerning the high purity sample they observed a difference between the heating and the cooling curves occurring near 800 °C. This behavior has not been observed by other authors. Sun *et al.*<sup>77</sup> measured the viscosity up to 1000 °C with a “torsional oscillation viscosimeter.” Kehr *et al.*<sup>78</sup> tested their new high temperature oscillating cup viscosimeter with liquid tin up to 1000 °C. The experimental and calculated shear viscosities of

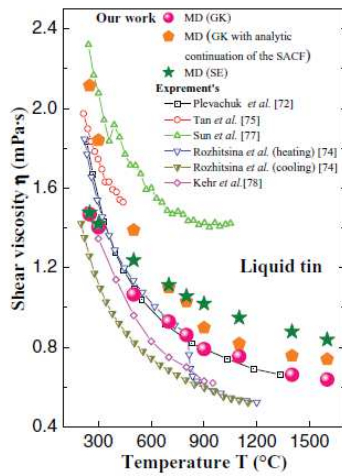


FIG. 5. Our shear viscosity of liquid tin as function of temperature is calculated using the LOMP. The solid spheres are obtained by GK equation, solid pentagons by using an analytic continuation of the SACF by a  $t^{-3/2}$  function at higher times, solid stars are deduced from our MD diffusion calculation by using SE equation. Our results are compared to the experimental values of Plevachuk *et al.* (Ref. 72) (solid line and open squares), Tan *et al.* (Ref. 75) (solid line and open circles), Sun *et al.* (Ref. 77) (solid line and open up triangles), Rozhitsina *et al.* (Ref. 74) (cooling: open down triangles, heating: half right down triangles), and Kehr *et al.* (Ref. 78) (solid line and open diamonds).

liquid tin are reported in Table (6.4) of Shimoji's book<sup>55</sup> and are, respectively, 1.75 and 1.29 mPa s for liquid tin at 250 °C. Several semi-theoretical equations are also described and lead to calculated viscosities of 2.04 and 2.11 mPa s (Table 6.3 of Ref. 39). The experimental (respectively, theoretical) viscosity can be deduced from the experimental (respectively, theoretical) diffusion coefficient by the SE equation or inversely. Iida and Guthrie (Sec. 7.7.1) explain clearly the difference between the SE and the Stokes-Einstein relations. It seems clear that the SE equation has to be taken for liquid metals and is reasonably accurate (20% and less). Its validity is essential, indeed the experimental viscosity can be measured more accurately than the diffusion coefficient, thus this equation may be useful for getting the diffusion coefficient. The theoretical diffusion coefficient is easier to calculate than the viscosity. The SE relation allows obtaining the viscosity from the experimental diffusion coefficient. We did not find viscosities of liquid tin deduced from MD calculations of the diffusion coefficient by SE equation. Calderin *et al.*<sup>70</sup> calculated the atomic structure factor and the diffusion coefficient by *ab initio* MD with 205 atoms in a cubic super-cell. They deduce the shear viscosity from the "transverse current correlation function"  $C_t(q, t)$  by a method first published by Vogelsang and Hoheisel<sup>79</sup> and by Calderin *et al.*<sup>70</sup> obtained for liquid tin a viscosity of 1.7 mPa s at 300 °C and 0.9 mPa s at 1000 °C.

In our work, we first determine the SACF  $\eta(t)$  for liquid tin as described by Stadler *et al.*<sup>44</sup> Inserted in the GK equation (6), we obtained the shear viscosity  $\eta$  with different methods. To get these results, several tests have been made. They concern the effect of the number of iterations and the number of atoms in the cubic box.

Many difficulties occur to get a reasonable viscosity for liquid metals. Several authors<sup>42-44,80</sup> discuss the statistical errors of this method and the accuracy of the calculation. In our approach, we have first tested the effect of the number of iterations and the number of atoms in the cubic box. All simulations have finally been performed for a unit cell of 4000 atoms. Theoretically, the asymptotic SACF, as function of time, obeys a  $t^{-3/2}$  law.<sup>20-23</sup> We can observe in the inset of Fig. 6(a) that the MD results fluctuate around this law, sometimes even by taking negative values. Thus, the Green-Kubo MD (GKMD) calculated viscosity as function of time in general does not converge to a constant value. In Fig. 3 of Stadler *et al.*<sup>44</sup> and Fig. 1 of Alfe and Gillan,<sup>42</sup> the authors have shown that the inaccuracy of the viscosity increases with time. They represent the viscosity up to 1 or 1.5 ps while the calculation was made up to 80 ps. They evaluated their error to nearly 15%–50% at 1 ps in the condition of their calculations (64 atoms for aluminum or for Fe–S). We have plotted in Fig. 6(a) our SACF as function of time for different numbers of iterations. At low times (inset of Fig. 6(a)), the amplitudes of the oscillations decrease with the increase of the number of iterations. For one million iterations the amplitude of the fluctuations is nearly reduced by a factor of ten (bold green curve of inset in Fig. 6(a)). The accuracy of the viscosity (see inset in Fig. 6(b)) is considerably improved by increasing the number of iterations. From this figure we can see that the value of the viscosity obtained with the LOMP pseudopotential of liquid tin at 250 °C reaches  $\eta = 1.5$  mPa s near 2 ps and remains then remarkably constant up to 10 ps.

Theoretically, the accuracy of the calculation must increase with the integration time. It may be surprising for readers to find in the bibliography only viscosity figures with a scale from 0–1 or 5 ps even if the integration time is very larger. To increase the accuracy we made calculations up to 1 000 000 iterations and 7500 ps (ten times more than the best results referenced in this paper). The SACF is displayed in Fig. 6(a) with 4 integration times. It can be observed that the fluctuations increase similarly at the upper limit of the calculation time due to smaller statistics (even for very high integration times). However, we must observe that the statistical inaccuracy is much smaller at small times when a high calculation time is used (Fig. 6(a) and its inset). The high fluctuations are reflected on the plot of the viscosity versus time (Fig. 6(b)). It appears clearly that the results are fully wrong at high integration times (they vary between  $-3$  and  $+6$  mPa s). Thus, we conclude that it is not possible to obtain better results at very high time values of  $\eta(t)$ . However, with high time calculations the results are excellent in the low time range of 2 ps  $\rightarrow$  10 ps (100 of the total integration time) by damping the statistical fluctuations.

We now study the effect of the size of the cubic box on the accuracy of the viscosity. In Figs. 7(a) and 7(b), we represent, respectively, the SACF and the viscosity as function of time for a size of 108, 256, 500, 864, 2048, and 4000 atoms in the cubic cell with a number of iterations of 200 000 corresponding to a maximum time of about 1500 ps. We can see that the viscosity obtained with 108 atoms is lower of about 15% over the whole time range; it becomes reasonable for



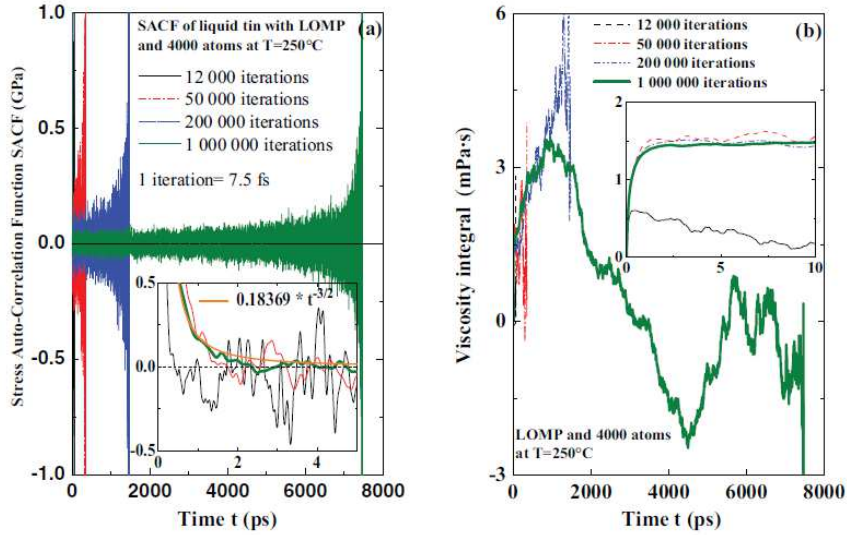


FIG. 6. (a) Comparison of our SACF for liquid tin at 250 °C with different number of iterations at different scales (inset). The  $t^{-3/2}$  analytic continuation curve is also represented in the inset. (b) Comparison of our viscosity integral of SACF for liquid tin at 250 °C as function of time for different iteration numbers at different scales (inset).

a system with more than 500 atoms. As can be observed in Fig. 7(a) the amplitudes of the fluctuations do not really decrease by increasing the number of atoms. To gain some computational time it is not necessary to do calculations with much more than 864 atoms. Below 5 ps, we observe in Fig. 7(b) four curves which oscillate around the same value. At higher times (up to 30 ps) the amplitudes of oscillations

are larger (inset of Fig. 7(b)). With 256 atoms the viscosity increases with integration time.

It is also possible to improve the accuracy by taking an average of a large number of shorter independent runs. We have used 4000 atoms in a cubic cell the system evolves during 12 000 iterations in each run which is a usual number for *ab initio* MD. We take the last atomic configuration to restart

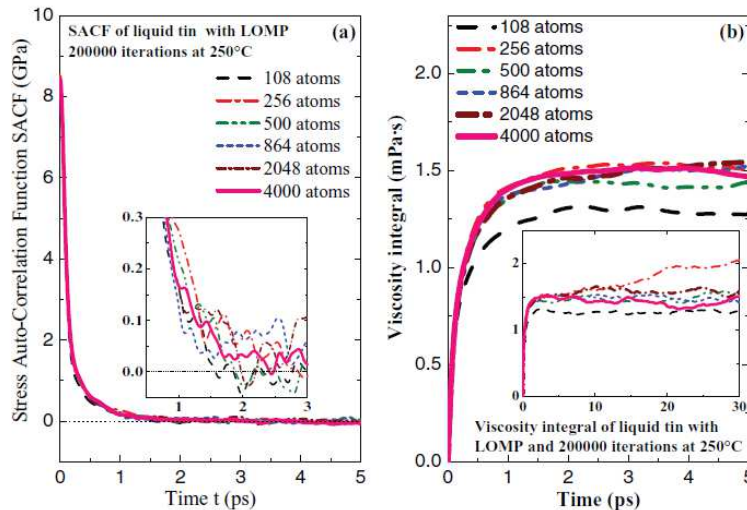


FIG. 7. (a) Comparison of our SACF of liquid tin at 250 °C calculated with different number of atoms (108, 256, 500, 864, 2048, and 4000). (b) Comparison of our viscosity integral of SACF for liquid tin for a system of 108, 256, 500, 864, 2048, and 4000 atoms.

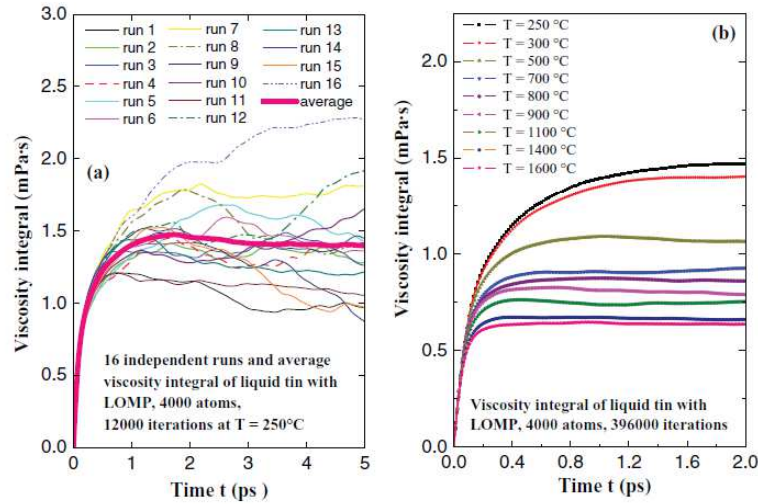


FIG. 8. (a) Sixteen independent short runs (12000 iterations) and the average of these 16 SACF for liquid tin at 250°C. (b) Viscosity integral (396000 iterations) of liquid tin as function of time for different temperatures.

the system for 16 runs. Finally, we take the mean value. The 16 runs and the average value have been represented in Fig. 8(a). At 5 ps the curves vary between the mean value and  $\pm 60\%$ .

#### H. Temperature dependence of the viscosity

After having discussed the influence of the calculation conditions, we now calculate the viscosity of liquid tin at different temperatures. We made calculations using 4000 atoms the system evolves during 2970 ps (396000 iterations). The results at different temperatures are displayed in Fig. 8(b). After 2 ps the viscosity remains nearly constant. The values at 2 ps define our viscosities of liquid tin for each temperature. They have been compared to the experimental values. It appears clearly that the viscosity converges faster to a constant value at higher temperatures. Our viscosity results are plotted in Fig. 5 and are compared to other experimental and theoretical data. Our GK results are very near the experimental values of Plevachuk *et al.*<sup>72</sup> in the whole temperature range and of Rozhitsina *et al.*<sup>74</sup> up to 800°C. At 900°C we obtain 0.79 mPa s that is comparable to the value of Plevachuk *et al.*<sup>72</sup> of 0.78 mPa s. Recently, Kehr *et al.*<sup>78</sup> measured the viscosity of liquid tin. Their results are lower and the temperature dependence is more important (Fig. 5). The experimental results of Tan *et al.*<sup>75</sup> and Sun *et al.*<sup>77</sup> are higher than those of Plevachuk *et al.*,<sup>72</sup> Kehr *et al.*,<sup>78</sup> and Rozhitsina *et al.*<sup>74</sup>

As emphasized by some authors<sup>20-23</sup> the asymptotic behavior of the SACF obeys a  $t^{-3/2}$  law. To bypass the oscillations of the SACF above 2 ps, we use an analytical continuation (SACF =  $At^{-3/2}$ ) of the SACF. We match the logarithmic derivative of the MD SACF with the  $At^{-3/2}$  law. The constant A is determined by fulfilling the matching conditions. To calculate the viscosity  $\eta$ , we integrate the MD SACF up to time  $t_0$  to calculate  $\eta_0$  and add the integral of the  $At^{-3/2}$

function between  $t_0$  and infinity. Our new results are also presented in Fig. 5 by solid pentagons. They are higher than the full numerical integration (of about 10% at high temperatures and reach 40% at low temperatures). The analytical continuation method gives results which are nearer the experimental values at low temperature (Fig. 5) if one compares to Plevachuk *et al.*<sup>72</sup> and to the heating curve of Rozhitsina *et al.*<sup>74</sup> We have also used the SE relation and have deduced the shear viscosity from our selfdiffusion calculations. The viscosity of liquid tin as function of temperature is represented by green solid star symbols in Fig. 5. Our results are superposed at low temperatures and are 20% higher than the full GKMD viscosity calculation at 1600°C. At high temperature, the GK relation seems to give us the most reliable results. At low temperatures, the analytic continuation better represents the high increase of the viscosity near the melting point. This is probably linked to the slower convergence of the viscosity at low temperatures due to the cage effect. Our kinematic viscosities at different temperatures are in good agreement with experimental results of Sidorov *et al.*<sup>76</sup> as for shear viscosity.

In SE relation,<sup>39</sup> the apparent diameter  $d$  has been, by hypothesis, taken equal to the value of the first peak position of the RDF. It allows obtaining either the diffusion coefficient when the viscosity is known or the viscosity when the diffusion coefficient is known. If both properties (diffusion and viscosity) have been determined, it is possible to obtain an "apparent diameter"  $d = k_B T / (2\pi \eta D)$  (or equivalently to a "cross section" if one compares to nuclear physics concepts). In this work we have plotted in Fig. 9 the apparent diameter deduced from the position of the first peak of the RDF and the apparent diameter deduced from the present calculation of diffusion and viscosity. It appears clearly that SE equation gives the same apparent diameter as that of the atomic structure at low temperature (250°C and 300°C) and can be considered as valid. At higher temperature the difference increases to 30% at 1600°C. The "apparent diam-

094501-15 Diffusion and viscosity of liquid tin

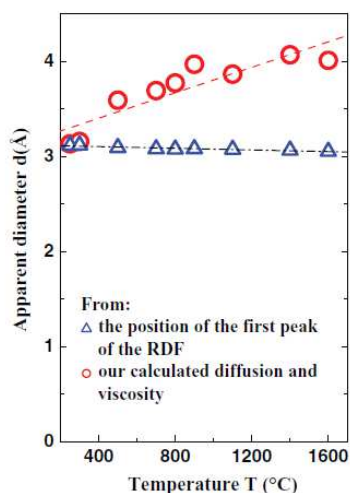
J. Chem. Phys. **136**, 094501 (2012)

FIG. 9. Apparent particle size as function of temperature. Circles are calculated using the SE relation from our MD diffusion coefficient and our calculated GK viscosity. Triangles are obtained from the temperature dependence of the position of the first maximum of the RDF.

eter” can only be determined from theoretical results. Indeed, experimental viscosities and diffusion coefficients are so scattered that no reliable “apparent diameter” can be deduced.

To conclude, there are two possibilities: either the apparent diameter is related to the position of the first peak of the RDF and SE equation is not completely exact, or SE equation is exact and it is necessary to introduce the concept of an “apparent diameter” (or apparent cross section) from the size of an atom deduced from the RDF. This result may perhaps be an interesting tool to interpret isotopic separation and its temperature dependence either by electromigration or/and by thermal transport.

## V. CONCLUDING REMARKS

To summarize we have shown that the inter-atomic forces in liquid tin can be very nicely modeled by an accurate effective pairwise potential deduced from electronic-structure calculation through a local version of the “first principles” pseudopotential of Shaw. The reliability of this potential has been validated by comparing our results to the experimental ionic structure and gives us reliable macroscopic transport coefficients. To do this, we implemented MD simulations with a large number of atoms (4000) and a large number of iterations (up to 396 000). The calculated structure factors and their temperature dependence well represent the experimental data. We observe that several well-known *ab initio* and “first principles” potentials with more physical underground failed in describing the atomic structure of liquid tin while for simple metals they work well. This is probably related to the depth of the pseudogap of the electronic density of states. Concerning the atomic transport properties, we observe that the selfdiffusion coefficient and the shear viscosity are quantitatively predicted. It turns out that, in MD calculations, a large

number of atoms, a long-duration of MD runs, and the manner to deal with long-time tail behavior of the time autocorrelation functions is determinant to predict dynamical properties with sufficient accuracy. The negative slope of the frequency spectrum seems to reflect the positive tail behavior of velocity autocorrelation function. This appears at temperatures sufficiently higher than the melting point. Only in this case, low frequency development given by March and Tosi is checked.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by Fonds National de la Recherche Luxembourg. The authors would like to acknowledge the financial support of the Ministry of Research and High Education of the “Grand Duchy of Luxembourg” (TR-PHD BFR08/106).

- <sup>1</sup>W. Jank and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **41**, 1497 (1990); W. Jank and J. Hafner, *ibid.* **45**, 2739 (1992).
- <sup>2</sup>G. Indlekofer, P. Oelhafen, R. Lapka, and H. J. Güntherodt, *Z. Phys. Chem.* **157**, 465 (1988); G. Indlekofer, Ph.D. dissertation, University of Basel, 1987.
- <sup>3</sup>J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams* (Springer-Verlag, New York, 1987).
- <sup>4</sup>J. Hafner and G. Kahl, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 2259 (1984).
- <sup>5</sup>D. M. North, J. E. Enderby, and P. A. Egelstaff, *J. Phys. C* **1**, 1075 (1968).
- <sup>6</sup>S. A. Rice and M. Zhao, *J. Phys. Chem. A* **103**(49), 10159 (1999).
- <sup>7</sup>T. Masaki, H. Aoki, S. Munejiri, Y. Ishii, and T. Itami, *J. Non-Cryst. Solids* **312**, 191 (2002).
- <sup>8</sup>T. Itami, S. Munejiri, T. Masaki, H. Aoki, Y. Ishii, T. Kamiyama, Y. Senda, F. Shimojo, and K. Hoshino, *Phys. Rev. B* **67**, 064201 (2003).
- <sup>9</sup>R. W. Shaw, *Phys. Rev. B* **174**, 769 (1968).
- <sup>10</sup>N. Harchaoui, S. Hellal, J. G. Gasser, and B. Grosdidier, *Philos. Mag.* **90**, 1307 (2010).
- <sup>11</sup>G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- <sup>12</sup>S. Hellal, J. G. Gasser, and B. Grosdidier, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3495 (2007); S. Hellal, Ph.D. dissertation, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2006.
- <sup>13</sup>C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. MacLaren, and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995).
- <sup>14</sup>R. W. Shaw, *Phys. Rev. B* **5**, 4742 (1972).
- <sup>15</sup>M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1987).
- <sup>16</sup>P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1994).
- <sup>17</sup>J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed. (Academic, London, 1986).
- <sup>18</sup>C. Hoheisel, *Theoretical Treatment of Liquids and Liquid Mixtures* (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- <sup>19</sup>N. H. March and M. P. Tosi, *Introduction to Liquid State Physics* (World Scientific Publishing Co., Singapore, 2002).
- <sup>20</sup>B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev. A* **1**, 18 (1970); B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **53**, 3813 (1970).
- <sup>21</sup>M. H. Ernst, E. H. Hauge, and J. M. J. van Leeuwen, *Phys. Rev. A* **4**, 2055 (1971).
- <sup>22</sup>Y. Pomeau, *Phys. Rev. A* **5**, 2569 (1972).
- <sup>23</sup>R. Zwanzig and M. Bixon, *Phys. Rev. A* **2**, 2005 (1970).
- <sup>24</sup>W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (Benjamin, New York, 1966).
- <sup>25</sup>G. B. Bachelet, in *Strategies for Computer Chemistry*, edited by C. Tosi (Kluwer Academic, Dordrecht, 1989).
- <sup>26</sup>V. Heine, in *Solid State Physics*, edited by M. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, (Academic, New York, 1970), Vol. 24, p. 1.
- <sup>27</sup>M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- <sup>28</sup>S. Hellal, J. G. Gasser, and A. Issolah, *Phys. Rev. B* **68**, 094204 (2003).
- <sup>29</sup>D. Pines and P. Nozières, *Theory of Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).

094501-16 Mouas *et al.*J. Chem. Phys. **136**, 094501 (2012)

- <sup>30</sup>J. C. Kimball, *Phys. Rev. A* **7**, 1648 (1973); *J. Phys. A* **8**, 1513 (1975).
- <sup>31</sup>S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
- <sup>32</sup>F. S. Ham, *Solid State Phys.* **1**, 127 (1955).
- <sup>33</sup>V. Heine and I. Abarenkov, *Philos. Mag.* **9**, 451 (1964).
- <sup>34</sup>R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- <sup>35</sup>Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquid and Amorphous Solids* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- <sup>36</sup>J. R. Dorfman and E. G. D. Cohen, *Phys. Rev. A* **6**, 776 (1972).
- <sup>37</sup>D. Levesque and W. T. Ashurst, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 277 (1974).
- <sup>38</sup>T. Gaskell and N. H. March, *Phys. Lett.* **7**, 169 (1963).
- <sup>39</sup>T. Iida and R. I. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals* (Clarendon, Oxford, 1993).
- <sup>40</sup>S. J. Jeans, *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases* (Cambridge University press, Cambridge, England, 2008).
- <sup>41</sup>F. J. Cherne, M. I. Baskes, and P. A. Deymier, *Phys. Rev. B* **65**, 024209 (2002).
- <sup>42</sup>D. Alfe and M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5161 (1998).
- <sup>43</sup>D. Alfe, G. D. Price, and M. J. Gillan, *Phys. Earth Planet. Inter.* **110**, 191 (1999).
- <sup>44</sup>R. Stadler, D. R. Bowler, D. Alfe, and M. J. Gillan, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 5109 (2000).
- <sup>45</sup>L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967); **165**, 201 (1968).
- <sup>46</sup>Y. Zhang, G. Guo, and G. Nie, *Phys. Chem. Miner.* **27**, 164 (2000).
- <sup>47</sup>L. Reatto, D. Levesque, and J. J. Weis, *Phys. Rev. A* **33**, 3451 (1986).
- <sup>48</sup>C. H. Woo, S. Wang, and M. Matsuura, *J. Phys. F* **5**, 1836 (1975).
- <sup>49</sup>N. W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966).
- <sup>50</sup>M. Tanaka, *J. Phys. F: Met. Phys.* **10**, 2581 (1980).
- <sup>51</sup>L. D. Lucas, "Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques," Formulaire M65, France.
- <sup>52</sup>I. Kaban, Technische Universität Chemnitz, 2002, see <http://www.tu-chemnitz.de/physik/RND/entry.phpid=6>.
- <sup>53</sup>N. M. Laurendeau, *Statistical Thermodynamics, Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, New York, 2005).
- <sup>54</sup>D. S. Kleinerman, C. Czaplowski, A. Liwo, and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **128**, 245103 (2008).
- <sup>55</sup>M. Shimoji and T. Itami, *An Introduction to Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State* (Academic, London, 1986).
- <sup>56</sup>Th. Halm, W. Hinz, and W. Hoyer, *Phys. Scr.* **1995**, 33 (1995).
- <sup>57</sup>S. Sharafat and N. Ghoniem, "Summary of thermo-physical properties of Sn and compounds of Sn-H, Sn-O, Sn-C, Sn-Li, and Sn-Si and comparison of properties of Sn, Sn-Li, Li, and Pb-Li" Report UCLA-UCMEP-00-31 (University of California, Los Angeles, 2000).
- <sup>58</sup>S. Beer, *Liquid Metals, Chemistry and Physics* (Marcel Dekker, New York, 1972).
- <sup>59</sup>D. Es-Sbihi, B. Grosdidier, A. B. Abdellah, and J. G. Gasser, *Philos. Mag.* **90**, 1511 (2010).
- <sup>60</sup>T. Itami, T. Masaki, H. Aoki, S. Munejiri, M. Uchida, S. Matsumoto, K. Kamiyama, and K. Hoshino, *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**, 177 (2002).
- <sup>61</sup>A. Bruson and M. Gerl, *Phys. Rev. B* **19**, 6123 (1979).
- <sup>62</sup>A. Bruson and M. Gerl, *J. Phys. (France)* **41**, 533 (1980).
- <sup>63</sup>A. Bruson and M. Gerl, *Phys. Rev. B* **21**, 5447 (1980).
- <sup>64</sup>S. Yoda, T. Masaki, and H. Oda, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Suppl. II* **15**, 343 (1998).
- <sup>65</sup>G. Froberg, K. H. Kraatz, and H. Weber, in *Proceedings of the 6th European Symposium on Material Sciences under Microgravity Conditions, Bordeaux, France*, (ESA SP-256) 585 (1986).
- <sup>66</sup>G. Mathiak, E. Plescher, and R. Willnecker, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 336 (2005).
- <sup>67</sup>T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami, and S. Yoda, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 327 (2005).
- <sup>68</sup>M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque, and J. J. Weis, *Phys. Rev. A* **39**, 6310 (1989).
- <sup>69</sup>G. L. Masserini and L. Reatto, *Phys. Rev. B* **30**, 5367 (1984).
- <sup>70</sup>L. Calderin, D. J. Gonzalez, L. E. Gonzalez, and J. M. Lopez, *J. Chem. Phys.* **129**, 194506 (2008).
- <sup>71</sup>C. H. Ma and R. A. Swallin, *J. Chem. Phys.* **46**, 3014 (1962).
- <sup>72</sup>Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, W. Hoyer, and I. Kaban, *J. Mater. Sci.* **41**, 4632 (2006).
- <sup>73</sup>V. Sidorov, S. Uporov, E. Rozitsina, D. Yagodin, K. Grushevskij, and N. Ilinykh, *EPJ Web Conf.* **15**, 01015 (2011).
- <sup>74</sup>E. V. Rozhitsina, S. Gruner, I. Kaban, W. Hoyer, V. E. Sidorov, and P. S. Popel, *Russ. Metall.* **2**, 118 (2011).
- <sup>75</sup>M. Tan, B. Xiufang, X. Xianying, Z. Yanning, G. Jing, and S. Baoan, *Physica B* **387**, 1 (2007).
- <sup>76</sup>V. Sidorov, S. Uporov, N. Okulova, N. Konstantinova, D. Yagodin, N. Fomina, and L. Son, *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**, 062018 (2008).
- <sup>77</sup>C. Sun, H. Geng, Z. Yang, J. Zhang, and R. Wang, *Mater. Charact.* **55**, 383 (2005).
- <sup>78</sup>M. Kehr, W. Hoyer, and I. Egly, *Int. J. Thermophys.* **28**, 1017 (2007).
- <sup>79</sup>R. Vogelsang and C. Hoheisel, *Phys. Rev. A* **35**, 3487 (1987).
- <sup>80</sup>C. Desgranges and J. Delhommelle, *J. Chem. Phys.* **128**, 084506 (2008).

## IX. Conclusion

Nous avons vérifié que les modèles de pseudopotentiels « first principles » ou *ab initio* conduisent à une représentation non réaliste des propriétés structurales de l'étain liquide. En se référant à la densité d'état (DOS) expérimentale qui montre un profond pseudogap, nous avons donné un argument plausible qui explique cet échec à savoir que le formalisme du pseudopotentiel *ab initio* et first principle ne prennent pas en compte une densité d'états qui ne soit proche de celle des électrons libres ou presque libres. Il est toutefois possible de modéliser l'étain liquide avec un potentiel effectif de paires. De ce fait, la nécessité d'inclure des interactions à trois corps n'est pas justifiée. Une bonne modélisation est obtenue avec le modèle de Shaw à un paramètre LOMP. Celui-ci reproduit correctement le facteur de structure complexe de l'étain liquide et ce à toutes températures. Nos calculs de dynamique moléculaire avec le

potentiel effectif issu de ce modèle utilisent un grand nombre d'atomes (4000) et un grand nombre d'itérations (jusqu'à 396 000). Dans les mêmes conditions, ces calculs ont été étendus aux propriétés de transport atomique. La détermination précise de certaines fonctions d'autocorrélation nous ont permis d'obtenir les coefficients de transport grâce à la relation de Green-Kubo. Les valeurs respectives du coefficient d'autodiffusion et de la viscosité dynamique sont conformes aux données expérimentales compte tenu d'une trop grande dispersion de ces dernières.

### Bibliographie

1. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
2. M. P. Allen and D. J. Tildesley; "Computer Simulation of Liquids", (Clarendon Press, Oxford, 1990).
3. B. J. Alder and T. E. Wainwright; J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959).
4. B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys: **53**, 3813 (1970).
5. M. H. Ernst, E. H. Hauge, J. M. J. van Leeuwen. Phys. Rev. A: **4**, 2055 (1971).
6. Y. Pomeau. Phys. Rev. A: **5**, 2569 (1972).
7. J. R. Dorfman. E.G.D. Cohen, Phys. Rev. A: **6**, 776 (1972).
8. D. Levesque and W. T. Ashurst, Phys. Rev. Lett. **33**, 277 (1974).
9. T. Gaskell and N. H. March, Phys. Lett. **7**, 169 (1963).
10. R. Zwanzig and M. Bixon, Phys. Rev. A **2**, 2005 (1970).
11. R. Stadler, D. R. Bowler, D. Alfe and M. J. Gillan, J. Phys. Cond. Matter: **12**, 5109 (2000).
12. D. Alfe and M. J. Gillan, Phys. Rev. Lett: **81**, 5161 (1998).
13. D. Alfe, G. D. Price, and M. J. Gillan, Phys. Earth Planet. Inter. **110**, 191(1999).
14. Y. Zhang, G. Guo, G. Nie. Phys. Chem. Minerals: **27**, 164 (2000).
15. R. W. Shaw, Phys. Rev. B **174**, 769 (1968).
16. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
17. C. Fiolhais, J.P. Perdew, S. Q. Armster, J. MacLaren, M. Brajczewska, Phys. Rev. **B51**, 14001 (1995).
18. P. Vashista and K. S. Singwi; Phys. Rev. B **6**, 875 (1972).
19. S. Ichimaru and K. Utsumi; Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981).
20. L. D. Lucas, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques, Formulaire M65, France.
21. J. Hafner, and G. Kahl, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2259 (1984).
22. Y. Waseda. The Structure of Non-crystalline Materials: Liquid and Amorphous Solids (Mc Graw-Hill, New York, 1980).
23. I. Kaban; <http://www.tu-chemnitz.de/physik/RND/entry.phpid=6>, Tech. Universität Chemnitz (2002).
24. D. M. North, J. E. Enderby and P. A. Egelstaff, J. Phys. C. Solid State Phys: C **1**, 1075 (1968).
25. R. Albaki, Thèse de Doctorat de spécialité, université de Metz (2002).
26. N. Harchaoui, S. Hellal, J. G. Gasser, B. Grosdidier. Philos. Mag. **90**, 1307 (2010).
27. J.P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids (London: Academic Press, 2nd ed., 1986).
28. G. Indlekofer; Ph. D. Thesis, University of Basel (1987).
29. D. Es-Sbihi, B. Grosdidier, A. Ben Abdellah, J. G. Gasser. Philos. Mag. **90**, 1478 (2010).
30. N. W. Ashcroft; Phys Lett. **23**, 48 (1966).
31. S. Hellal, J.-G. Gasser, A. Issolah, Phys. Rev., B, **68**, 94204 (2003).
32. N. M. Laurendeau, Statistical thermodynamics, Fundamentals and applications, (Cambridge University press, New York, 2005).
33. M. Shimoji: Liquid Metals (Academic Press, London, New York, San Francisco, 1977).
34. J. Hafner, From Hamiltonians to Phase Diagrams, Springer-Verlag, New York, (1987).



**Chapitre IV**  
**Propriétés statiques et dynamiques des**  
**métaux nobles liquides**

---



## I. Introduction

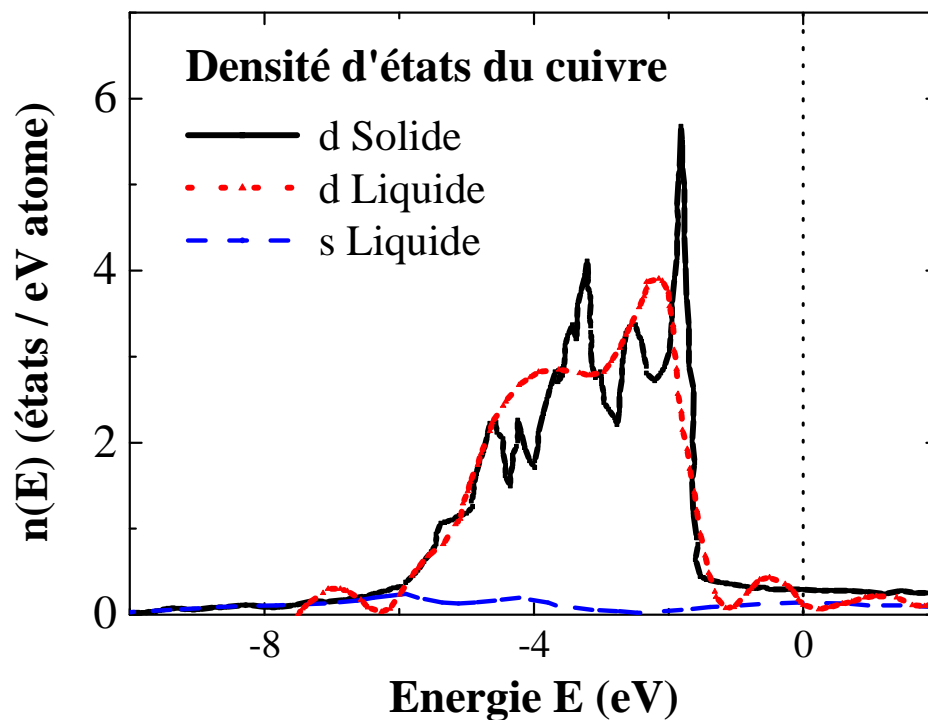
Les premiers calculs sur les propriétés de transport électronique de métaux nobles par Dreirach et al. [1] par diffusion des électrons par un potentiel de muffin-tin dans le formalisme de la matrice  $t$  ont été effectués en postulant que ceux-ci pouvaient être décrit par un modèle d'électrons libres avec une bande « s » et un seul électron de conduction. La bande des états d reléguée en fond de bande était censée ne pas avoir d'influence sur ces propriétés. Par la suite, Esposito et al. [2] ont décrit de manière plus physique le comportement des métaux nobles en intégrant les électrons d dans la bande de conduction. La valeur de l'énergie de Fermi  $E_f$  par rapport au fond de la bande s p d était plus importante que celle obtenue par Dreirach. Esposito et al. [2] ont introduit le concept de valence effective. Ce même concept a été utilisé par Moriarty [3] et par Dagens [4] dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels. Nous avons d'abord mis en évidence le fait que le pseudopotentiel de Shaw local ne pouvait pas reproduire la structure des métaux noble liquides quelle que soit la valeur de  $R_c$ , contrairement au cas de l'étain. Il était dans ces conditions normal de vouloir prendre en compte la présence d'une bande d pour les métaux en introduisant le concept de valence effective comme découlant de l'hybridation des bandes. Nous avons par conséquent utilisé les valeurs numériques des « valences effectives » calculées par Dagens [4] et par Moriarty [3] pour ajuster le paramètre  $R_c$  afin de reproduire la structure. Grâce à ce concept, nous avons été en mesure de décrire la structure atomique des métaux nobles. Nous avons ensuite, comme dans le cas de l'étain, calculé le coefficient d'autodiffusion et la viscosité de cisaillement en fonction de la température. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et confirment notre approche.

## II. Densité d'états et concept de valence effective

Dans ce paragraphe, nous avons utilisé la même méthodologie que celle utilisée pour l'étain liquide pour étudier les propriétés de transport atomique de métaux liquides purs cuivre, argent, or et de leurs alliages avec l'étain pour former les nouvelles soudures sans plomb. Nous calculons le coefficient d'autodiffusion et la viscosité de cisaillement qui sont deux propriétés importantes à la fois d'un point de vue scientifique et de leurs applications industrielles dans plusieurs domaines des sciences des matériaux [5-10]. Grâce au concept de pseudopotentiel [11], nous sommes en mesure de calculer l'énergie électronique totale, de

décrire l'interaction électron-ion [12-14] en termes de potentiel effectif de paires interioniques  $V_{\text{eff}}(r)$ , de déduire l'énergie du métal et d'accéder enfin au facteur de structure du métal liquide étudié.

Comme pour l'étain liquide, nous avons tout d'abord testé les différents modèles de pseudopotentiels : potentiel non local de Shaw optimisé NLOMP, de Bachelet et al., d'Ashcroft (ECP) ainsi que le potentiel de Shaw local. Nous avons calculé le potentiel de paires interionique et la structure du cuivre liquide en utilisant d'abord la valence chimique ( $Z_V = 1$ ) associée à la fonction diélectrique statique d'Ichimaru-Utsumi (IU). Avec les modèles NLOMP et de Bachelet et al., nous n'avons pas pu représenter la structure du cuivre liquide mesurée expérimentalement par Waseda [15]. Les oscillations des facteurs de structure calculés sont totalement décalées par rapport à l'expérience obtenue expérimentalement. Avec les modèles d'Ashcroft et de Shaw local, les positions des pics sont bien représentées mais pas les amplitudes. En combinant ce formalisme de pseudopotentiel avec le concept de valence effective, nous avons pu surmonter à ce problème. La valence effective  $Z_{\text{eff}}$  prend en compte la contribution de la bande d (figure 4.1).



**Figure 4.1 :** Exemple de la densité d'états électronique (DOS) du cuivre solide (courbe continue) et liquide (d en discontinue et s en pointillé) [16-18].

Ceci a été discuté par plusieurs auteurs [3, 4, 19, 20]. Moriarty [3] indique qu'il y a hybridation avec une perte de 0,5 électron / atome pour les états d qui passent dans la bande s.

Dagens [4] exprime l'énergie totale des métaux en fonction de l'énergie de structure de bande  $d$  qui est définie en fonction d'une valence effective  $Z_{\text{eff}}$ . Wills et Harisson [19] ont inclus l'effet de l'hybridation entre les états  $s$  et  $d$ . Ils ont calculé la valence effective au moyen de l'occupation relative de la bande  $s$  et de la bande  $d$ . Ils estiment la valence  $Z_s$  de la bande  $s$  à 1,5 pour les métaux de transition et les métaux nobles, à l'exception de l'or pour lequel les paramètres utilisés dans un calcul nécessitent une valence plus grande ( $Z_s = 2$ ). Regnaut et al. [20] en utilisant la théorie des pseudopotentiels généralisés et l'approximation de la phase aléatoire optimisée (ORPA) ont constaté que l'hybridation  $s$ - $d$  et le chevauchement des interactions réduisent les attractions à courte portée. Ils ont calculé un facteur de structure en quasi accord avec l'expérience pour le cuivre liquide, en utilisant l'approche des pseudopotentiels généralisés [21, 22] et ont comparé leurs résultats aux mesures d'Eder obtenues par diffraction de neutrons [23] et de Waseda par de diffraction des rayons X [15]. Pasquarello et al. [24] en utilisant d'une part le pseudopotentiel *ab initio* ultrasoft de Vanderbilt et d'autre part la dynamique moléculaire ont étudié la structure du cuivre liquide. Ils ont construit la configuration électronique en prenant pour le cuivre  $3d9,5 4s1 4p0,5$ . Le nombre d'électrons  $s$   $p$  est de 1,5. Ils ont obtenu de très bons résultats par rapport au facteur de structure expérimental de Waseda [15]. Récemment, Vora [25] a utilisé pour le cuivre et l'argent une valence  $Z_s = 1,5$ . Pour l'or, il a utilisé une valence  $Z_s = 2$ , avec le potentiel ECP d'Ashcroft [26]. Il a utilisé ses mêmes valences pour étudier la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique absolu et la conductivité thermique en utilisant le modèle de sphères dures pour la structure. De la même manière, Russier et al. [27] montrent également que  $Z_s$  est différente de la valeur de la valence chimique de l'atome libre. Pour le cuivre et l'argent  $Z_s$  vaut 1,5. Cette valeur est due à deux contributions dans la densité d'états DOS à partir de laquelle l'énergie de Fermi peut être définie [27-29]. Les valeurs de  $Z_{\text{eff}}$  utilisées dans ce travail sont reportées plus loin sur le tableau (4.2.3). Nous avons choisi la meilleure fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi [30] pour tenir compte de l'échange et de la corrélation. La simulation numérique par dynamique moléculaire est utilisée en conjonction avec le potentiel effectif calculé par le pseudopotentiel LOMP afin de décrire la structure ionique des métaux nobles liquides. Après avoir prouvé que le pseudopotentiel LOMP décrit très bien la structure atomique; nous l'avons utilisé pour calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses et la densité spectrale pour différentes valences effectives. Nous avons ensuite déduit la diffusion et la viscosité de cisaillement pour le cuivre, l'argent et l'or liquide. Une discussion de la dépendance en température est faite. Les résultats obtenus en utilisant le concept de valence effective sont comparés avec les différentes données expérimentales et théoriques.

### III. Etude de la structure du cuivre liquide

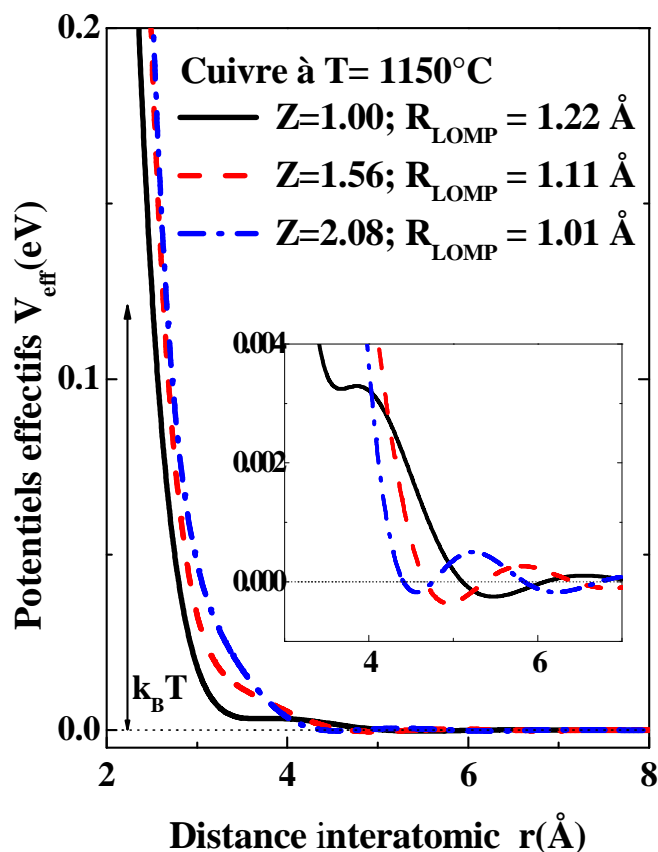
#### 3.1. Potentiel effectif du cuivre liquide

Nos calculs sont réalisés en utilisant la densité de Lucas [31] représentée par l'équation:  $\rho = a - b (T - T_f)$ , où  $T_f$  est la température de fusion du métal. Les paramètres, dans le cas du cuivre, de l'argent et de l'or, sont donnés dans le tableau (4.1):

**Tableau 4.1** : Paramètres pour le calcul de la densité du cuivre, de l'argent et de l'or liquide :

Elements	$T_f$ (°C)	a (kg / m <sup>3</sup> )	b ×10 <sup>-1</sup> (kg / m <sup>3</sup> · K <sup>-1</sup> )
<b>Cuivre</b>	1084,50	7,937	7,290
<b>Argent</b>	960,70	9,320	9,699
<b>Or</b>	1064,43	17,310	13,430

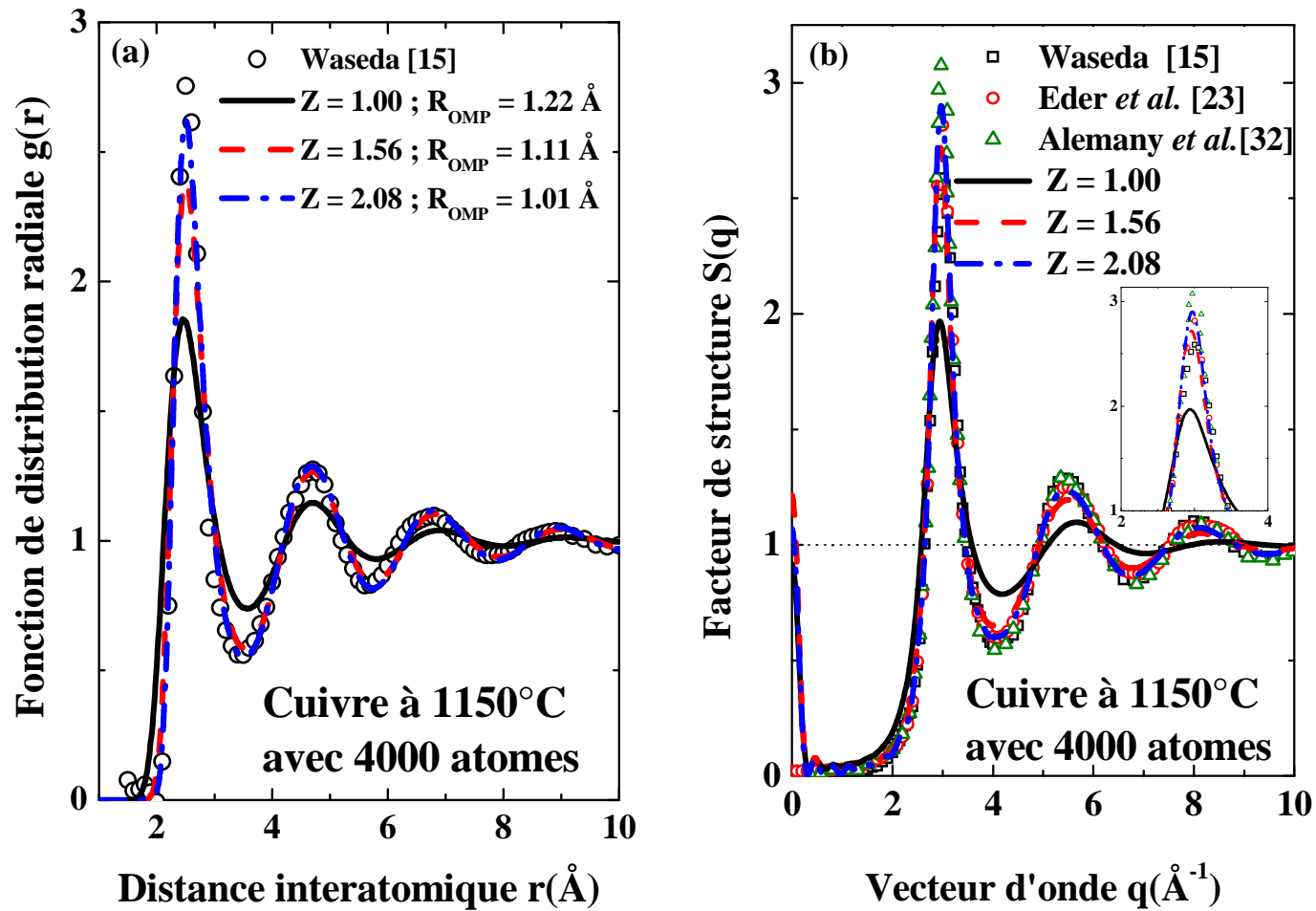
Le pseudopotentiel LOMP associé à la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi nous a permis d'avoir le meilleur ajustement des paramètres ( $Z_{\text{eff}}$  et  $R_{\text{LOMP}}$ ) pour calculer la structure atomique des métaux nobles, ils sont reportés plus loin sur le tableau (4.3). Les positions des pics de la fonction de distribution radiale correspondent à celles des mesures de Waseda [15]. Sur la figure (4.2), on compare les potentiels effectifs du cuivre liquide calculés par LOMP pour les trois valences effectives  $Z = 1$ ,  $Z = 1,56$  [3], et  $Z = 2,08$  [4]. Le potentiel obtenu avec  $Z=1$ , présente un épaulement vers  $r = 3.63 \text{ \AA}$ . Il disparaît avec les grandes valeurs de  $Z$ . Les minimums des potentiels effectifs correspondants sont très petits par rapport à  $k_B T = 0,099 \text{ eV}$  à  $T = 1150^\circ\text{C}$  ( $-0,0002 \text{ eV}$  à  $5,48 \text{ \AA}$  pour  $Z = 1$ ,  $-0,00036 \text{ eV}$  à  $4,94 \text{ \AA}$  pour  $Z = 1,56$  et  $-0,00017 \text{ eV}$  à  $4,56 \text{ \AA}$  pour  $Z = 2,08$ ). Pour  $Z = 1,56$ , le meilleur paramètre  $R_{\text{LOMP}}$  est de  $1,11 \text{ \AA}$ , tandis que pour  $Z = 2,08$  il diminue à  $1,01 \text{ \AA}$ . Si on considère que la partie répulsive commence lorsque le potentiel est supérieur à  $k_B T$ , cette limite est atteinte à  $2,65 \text{ \AA}$  pour  $Z = 1,56$  et  $2,72 \text{ \AA}$  avec  $Z = 2,08$ . Ces valeurs sont supérieures à celle ( $2,51 \text{ \AA}$ ) obtenue avec la valence chimique ( $Z_v = 1$ ).



**Figure 4.2** : Potentiels effectifs du cuivre liquide obtenus par le pseudopotentiel de LOMP et la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi avec différentes valences effectives :  $Z = 1$ ,  $Z = 1,56$  et  $Z = 2,08$ .

### 3.2. Fonction de distribution radiale et facteur de structure

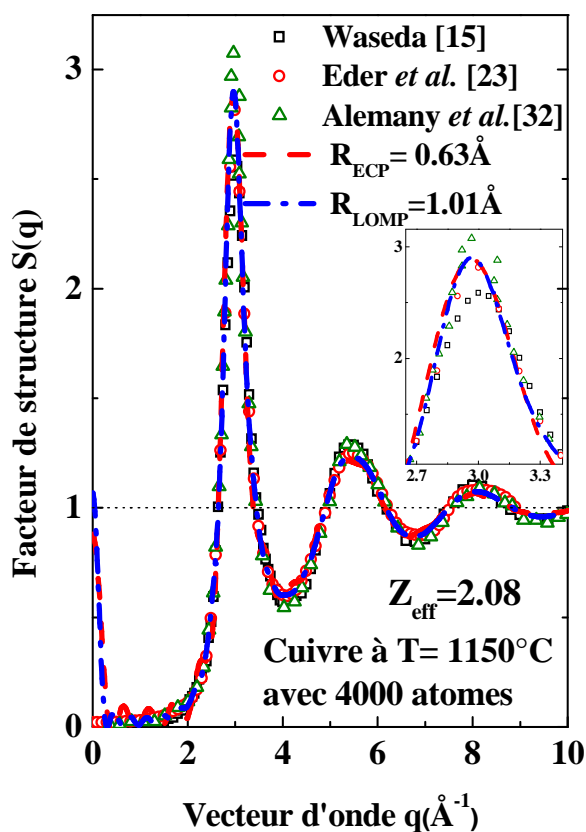
Nous représentons sur la figure (4.3.a) les fonctions de distribution radiale obtenues à 1150°C pour les trois valences effectives citées ci-dessus. La boîte de simulation utilisée comprenait 4000 particules. On remarque qu'avec  $Z=1$ , le pseudopotentiel LOMP permet de reproduire les positions des pics de  $g(r)$ , mais pas les amplitudes des oscillations qui sont très faibles par rapport à la fonction de distribution radiale tabulée par Waseda [15]. En augmentant la valence ( $Z=1,56$ ), la position et les amplitudes se rapprochent de l'expérience. Avec  $Z=2,08$ , notre calcul est en excellent accord avec les différentes expériences. Les facteurs de structure correspondants sont présentés sur les figures (4.3.b). On remarque que le potentiel effectif obtenu avec la valeur de  $Z=2,08$  reproduit très bien les mesures de diffraction de rayon X de Waseda [15], les mesures de diffraction de neutron de Eder et al. [23], ainsi que les calculs d'Alemanly et al. [32].



**Figure 4.3 :** a) Fonctions de distribution radiale calculées avec les différentes valences effectives comparées aux données de Waseda [15]. b) Facteurs de structure correspondants comparés aux différentes mesures [15, 23, 32].

### 3.3. Comparaison de l'effet des pseudopotentiels locaux LOMP et ECP

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le pseudopotentiel d'Ashcroft (ECP) avec la même fonction diélectrique et une valence effective  $Z=2,08$  (rappelons qu'avec ce pseudopotentiel, on n'a pas pu reproduire la structure de l'étain liquide quelque soit le rayon de cœur  $R_{ECP}$  et quelque soit la valence  $Z$ ). Avec une valeur  $R_{ECP}=0,63\text{\AA}$ , on obtient un très bon résultat du facteur de structure  $S(q)$  que nous comparons avec notre résultat de calcul obtenu avec le pseudopotentiel LOMP et aux différentes mesures de Waseda [15], de Eder et al. [23] et aux calculs de Alemany et al. [32] (Figure 4.4). Néanmoins avec le pseudopotentiel ECP nous n'avons pas pu reproduire la structure de l'étain liquide, nous continuons notre travail uniquement avec le pseudopotentiel LOMP de façon à pouvoir effectuer des calculs sur les alliages.

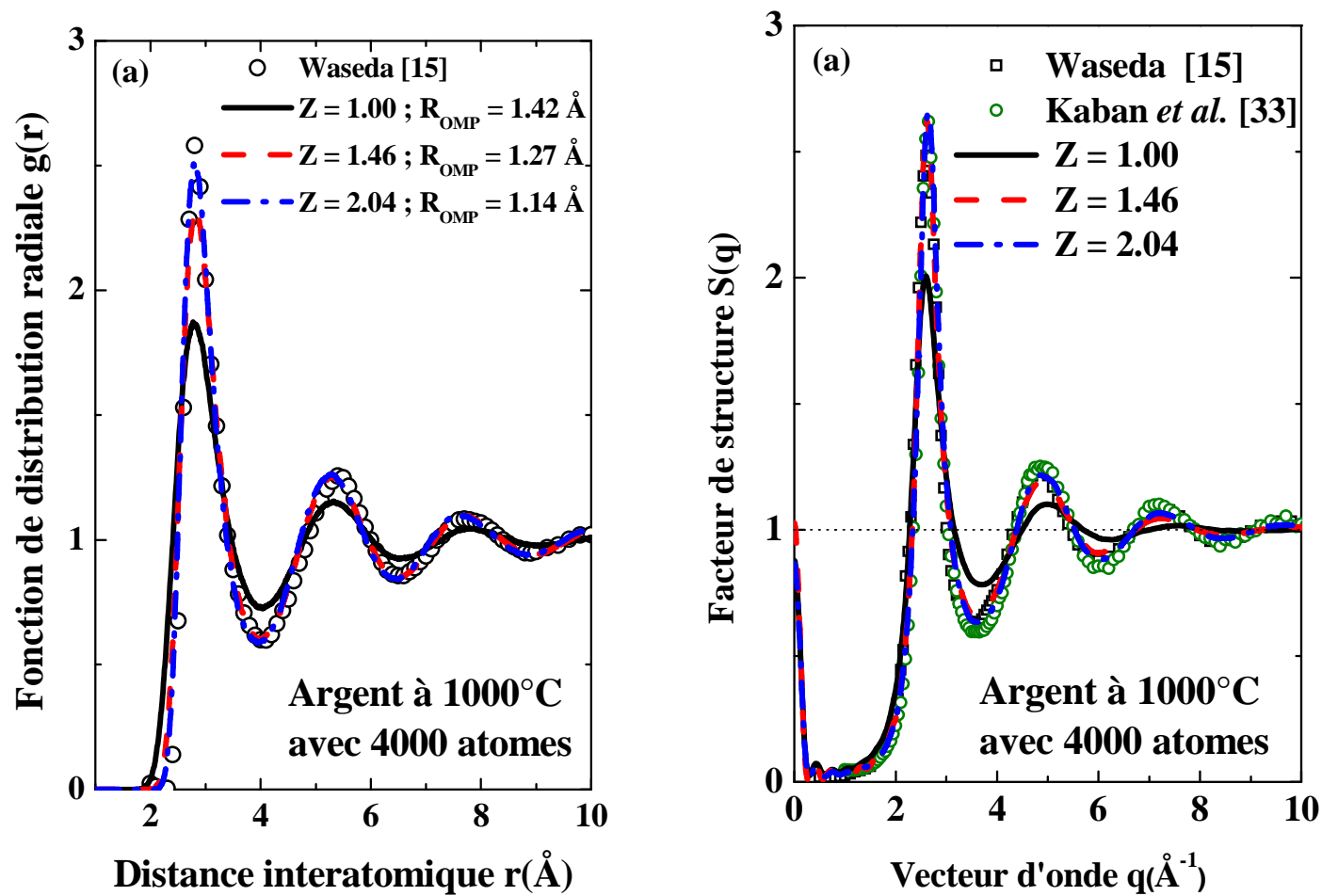


**Figure 4.4 :** Facteurs de structure calculés avec la valence effective de  $Z=2,08$  en utilisant le pseudopotentiel d'Ashcroft ECP (rayon de cœur  $R_{ECP}=0,63\text{\AA}$ ) et le pseudopotentiel LOMP (rayon de cœur  $R_{LOMP}=1,01\text{\AA}$ ). Nos résultats sont comparés aux mesures de Waseda [15], Eder et al. [23] et aux calculs d'Alemany et al. [32].

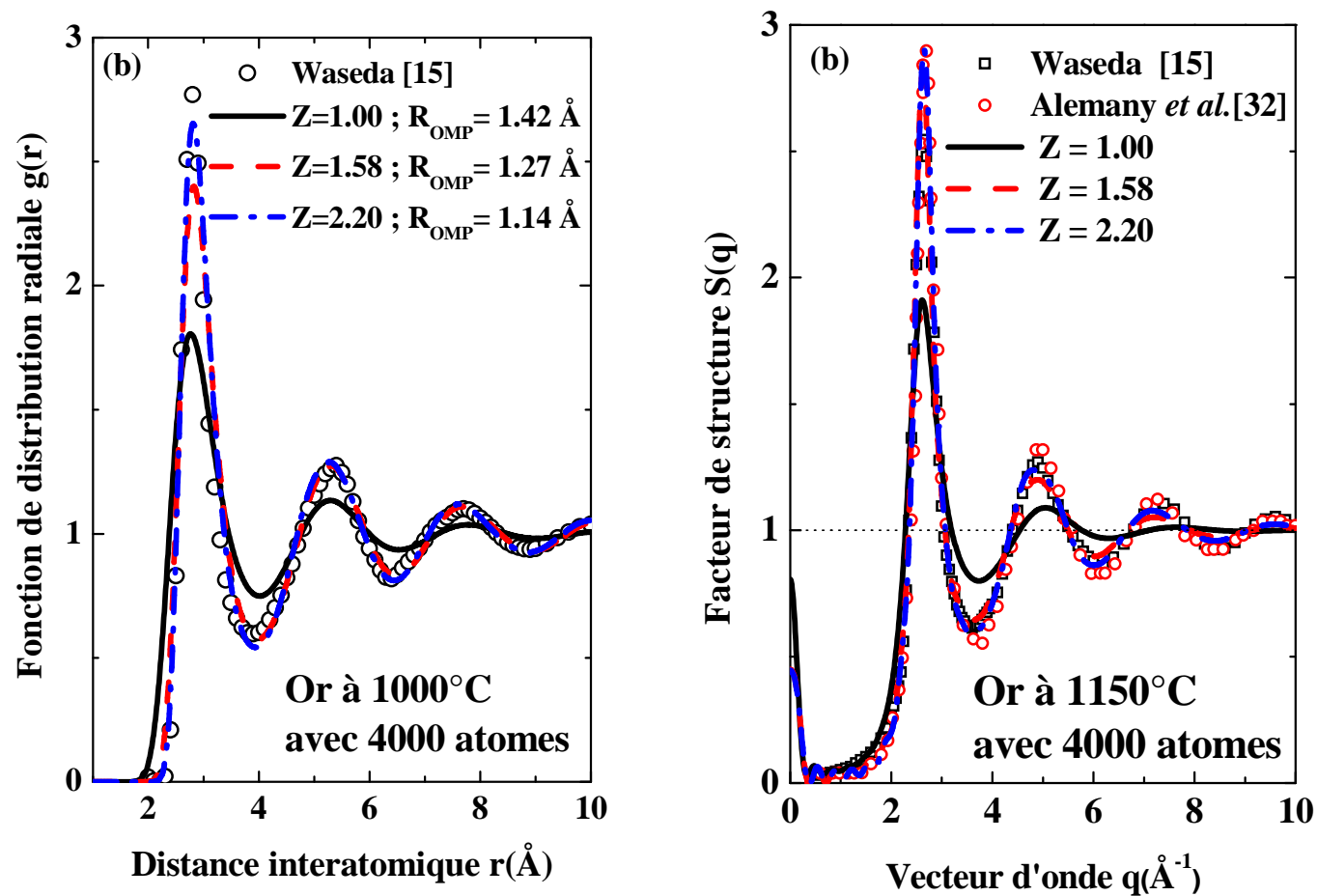
#### IV. Etude de la structure de l'argent et de l'or liquides

De la même manière et avec la même méthode, les structures de l'argent et de l'or liquides sont calculées avec le potentiel LOMP. Les valences utilisées et les rayons de cœur  $R_{LOMP}$  correspondants pour les métaux nobles sont reportés plus loin sur le tableau (4.3). On remarque qu'avec les valences chimiques et quelque soit le rayon de cœur  $R_{LOMP}$ , il est impossible de reproduire les amplitudes des pics des facteurs de structure des différentes mesures de Waseda [15], Kaban [33], Kleinhempel [34] et les calculs d'Alemanly et al. [32]. En utilisant les valences calculées par Moriarty ( $Z=1,46$  et  $1,58$ ), on améliore la structure atomique des métaux nobles comme le montrent les figures (4.5.a) et (4.5.b). Avec les valences fournies par Dagens [4] ( $Z=2.04$  et  $Z=2.20$  respectivement), on reproduit ainsi très bien les différentes structures de l'argent et de l'or qui sont proches des mesures de Waseda [15] et Kaban [33] pour l'argent et de Waseda [15], ainsi que les calculs d'Alemanly et al. [32] pour l'or (figures (4.5.c) et (4.5.d)).





**Figure 4.5 :** a) Fonctions de distribution radiales obtenue par le pseudopotential LOMP avec les différentes valences effectives pour l'argent liquide. Les fonctions de distribution radiales sont comparées aux mesures de Waseda [15]. c) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Waseda [15] et de Kaban et al.[33].



**Figure 4.5 :** b) Fonctions de distribution radiales obtenue par le pseudopotential LOMP avec les différentes valences effectives pour l'or liquide. Les fonctions de distribution radiales sont comparées aux mesures de Waseda [15].  
 d) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Waseda [15] et aux calculs d'Alemany et al. [32].

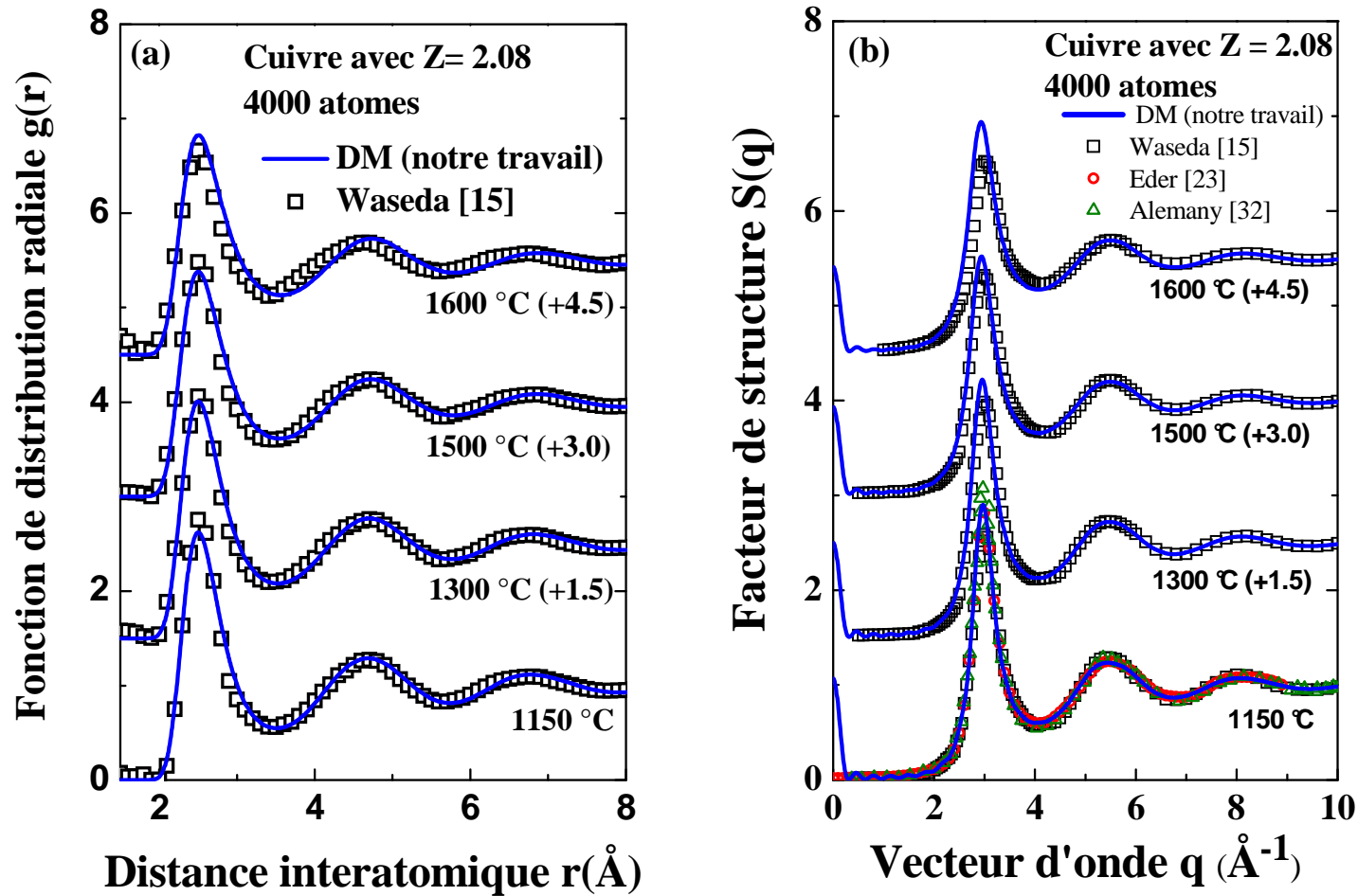
## V. Propriétés statiques en fonction de la température

### 5.3. Structure en fonction de la température

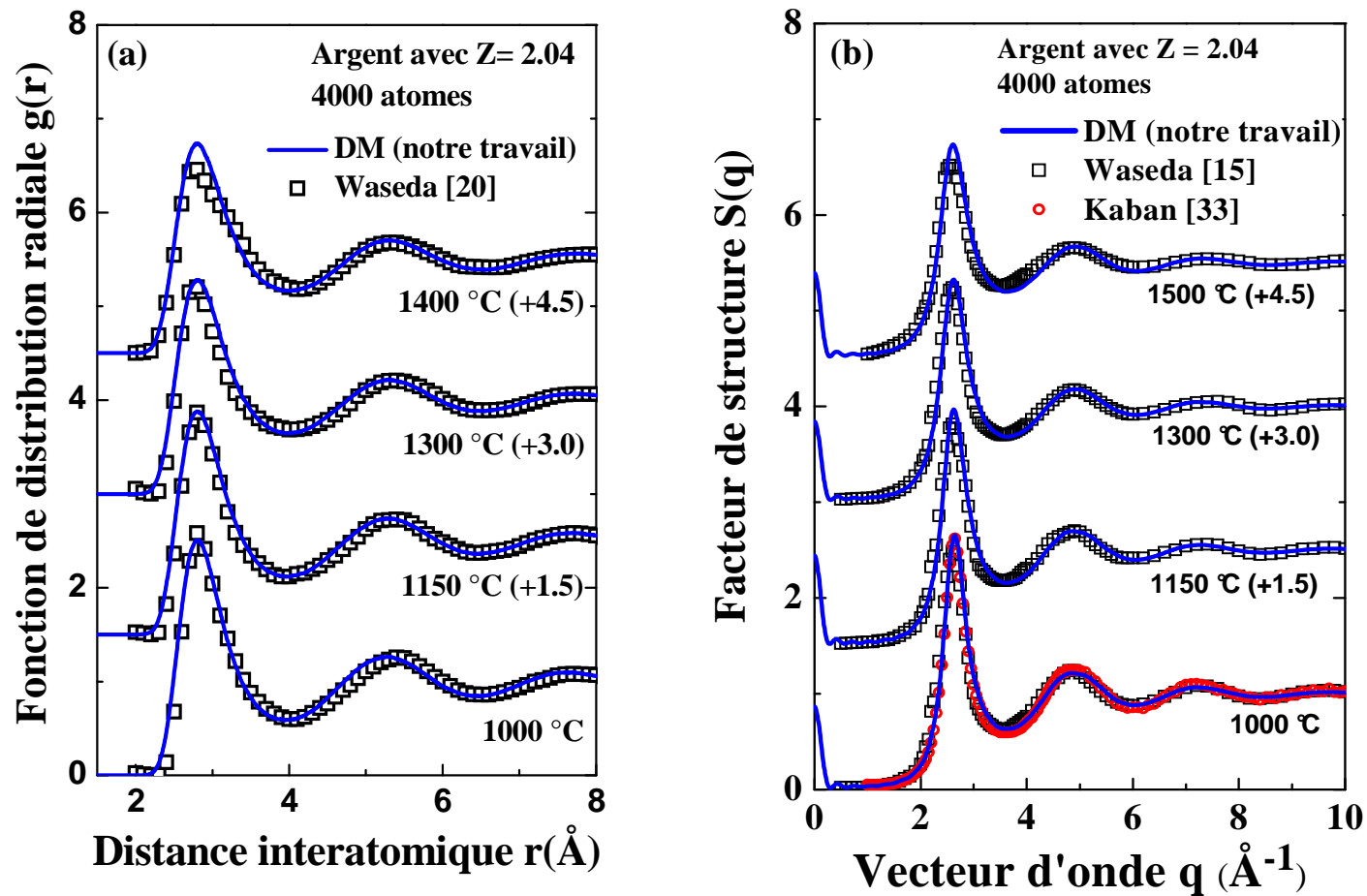
Pour étudier la dépendance de la structure ionique par rapport à la température, on utilise une boîte de simulation de 4000 particules et on utilise le même rayon de cœur  $R_{LOMP}$  pour chaque valence effective à toutes les températures. Sur la figures (4.6. a, c, e), nous présentons les fonctions de distribution radiale en fonction de la température pour les trois métaux nobles cuivre, argent et or. Nous les comparons aux mesures de Waseda [15]. Nos résultats en utilisant les valences effectives de Dagens sont en très bon accord avec les mesures de diffraction des rayons X de Waseda [15].

Les facteurs de structure correspondants sont présentés sur les figures (4.6. b, d, f). Pour le cuivre, ils sont comparés à des expériences de Waseda [15], Eder [23] à 1150°C et aux calculs d'Alemanly et al. [32]. Nos résultats obtenus avec LOMP sont en très bons accord avec les différentes expériences. On remarque aussi que les amplitudes des premiers pics de des facteurs de structure calculés par Alemanly et al. [32] sont plus grandes que les nôtres et que les amplitudes expérimentales. Les oscillations sont très bien reproduites. Il est clair que le pseudopotentiel local de Shaw représente très bien la structure atomique des métaux nobles à toutes températures si l'on utilise les valences effectives.

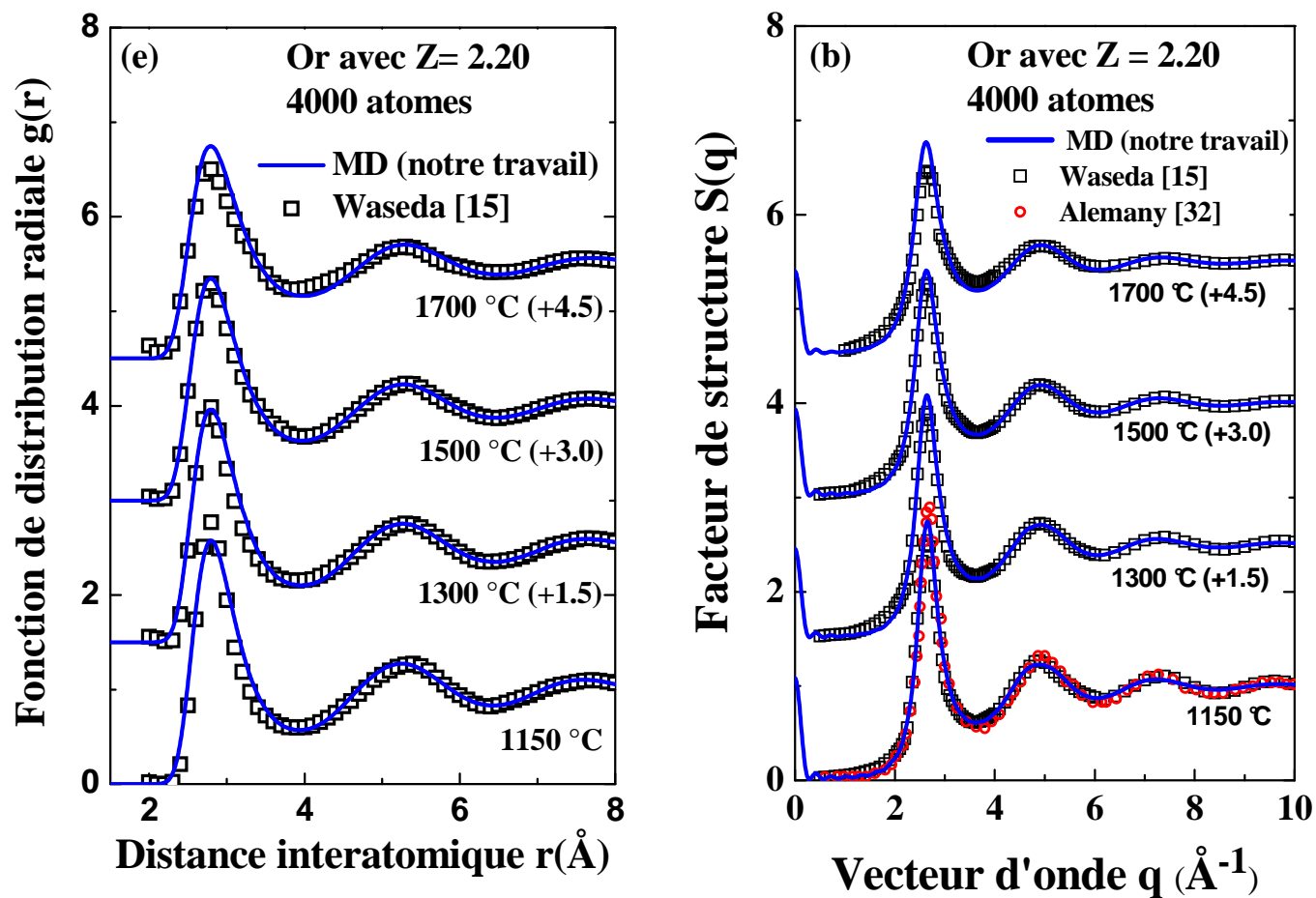
Les structures des autres métaux nobles en fonction de la température sont aussi en très bon accord avec les mesures de diffraction de rayons X de Waseda [15], de Kaban et al. [33], aux mesures de diffraction de neutron d'Eder et al. [23] et aux calculs d'Alemanly et al. [32].



**Figure 4.6 :** a) Fonctions de distribution radiale obtenues par le pseudopotentiel LOMP à différentes températures pour le cuivre liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda [15]. b) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Waseda [15], Eder et al. [23] et aux calculs d'Alemany et al. [32].



**Figure 4.6 :** c) Fonction de distribution radiale obtenue par le pseudopotentiel LOMP à différentes températures pour l'argent liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda [15]. d) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Waseda [15] et Kaban et al. [33].



**Figure 4.6 :** e) Fonction de distribution radiale obtenue par le pseudopotentiel LOMP à différentes températures pour l'or liquide. Les résultats sont comparés aux mesures de Waseda [15]. f) Facteurs de structure correspondants comparés aux mesures de Waseda [15] et aux calculs d'Alemany et al. [32].

## 5.2. Compressibilité isotherme

En utilisant la fonction de diffusion intermédiaire à proximité de  $q=0$ , on déduit par extrapolation les valeurs limites du facteur de structure  $S(0)$ . Ceci nous permet de calculer la compressibilité isotherme  $\chi_T$ . Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau (4.2). On remarque que la compressibilité isotherme  $\chi_T$  augmente avec la température. Les densités, les différentes valeurs de  $S(0)$  et les compressibilités isothermes correspondantes  $\chi_T$  sont calculées en fonction de la température pour les trois métaux liquides cuivre, argent et or, elles sont toutes résumées dans le tableau (4.2). Nos calculs surestiment la compressibilité isotherme de 0,3 environ par rapport aux valeurs de Shimoji [35]. En revanche, ils sont en bon accord avec les calculs de Khaleque et al. [36] et Bhuiyan et al. [37].

**Tableau 4.2 :** Différentes propriétés des métaux nobles en fonction de la température  $T(^{\circ}\text{C})$  : Densité  $\rho_0$  (atomes /  $\text{\AA}^3$ ), valeur asymptotique du facteur de structure  $S(0)$  et compressibilité isotherme  $\chi_T$  ( $10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ ).

<b>Cuivre avec <math>Z = 2.08</math> [4]</b>				
<b>T</b>	1150	1300	1500	1600
<b><math>\rho_0</math></b>	0,075	0,074	0,072	0,072
<b>S(0)</b>	0,018	0,020	0,023	0,025
<b><math>\chi_T</math></b>	1,227	1,244	1,305	1,343
<b><math>\chi_T</math> (Exp) [35]</b>	1,49			
<b><math>\chi_T</math> (Calc) [36]</b>	1,22			
<b><math>\chi_T</math> (Calc) [37]</b>	0,99			
<b>Argent avec <math>Z = 2.04</math> [4]</b>				
<b>T</b>	1000	1150	1300	1400
<b><math>\rho_0</math></b>	0,052	0,051	0,050	0,050
<b>S(0)</b>	0,016	0,018	0,020	0,021
<b><math>\chi_T</math></b>	1,750	1,796	1,842	1,818
<b><math>\chi_T</math> (Exp) [35]</b>	2,11			
<b><math>\chi_T</math> (Calc) [36]</b>	0,71			
<b><math>\chi_T</math> (Calc) [37]</b>	1,55			
<b>Or avec <math>Z = 2.20</math> [4]</b>				
<b>T</b>	1150	1300	1500	1700
<b><math>\rho_0</math></b>	0,053	0,052	0,051	0,050
<b>S(0)</b>	0,010	0,013	0,016	0,017
<b><math>\chi_T</math></b>	0,960	1,151	1,285	1,315
<b><math>\chi_T</math> (Calc) [36]</b>	0,35			
<b><math>\chi_T</math> (Calc) [37]</b>	1,26			

### 5.3. Nombre de coordination

A partir des fonctions de distribution radiale calculées par le pseudopotentiel LOMP, nous calculons le nombre de premiers voisins  $N_C$  (nombre de coordination). Pour cela nous intégrons  $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  jusqu'à la position du premier minimum de  $g(r)$ . Nous notons sur le tableau (4.3) les différents résultats en fonction de la température pour les trois métaux liquides Cu, Ag et Au. On remarque que lorsque la température augmente  $N_C$  diminue de façon monotone, par exemple pour le cas du cuivre avec  $Z=2,08$ , en passant de 12,38 à proximité du point de fusion à 12,03 à 1600 °C. Nos calculs surestiment le nombre de premiers voisins de 0,8 environ par rapport aux valeurs de Waseda [15].

**Tableau 4.3** : Dans ce tableau on donne les valences effectives obtenues par Moriarty [3] et par Dagens [4], les rayons de cœur  $R_{LOMP}$  et les nombre de premiers voisins pour le cuivre, l'argent et l'or liquide pour différentes température  $T(^{\circ}C)$ .

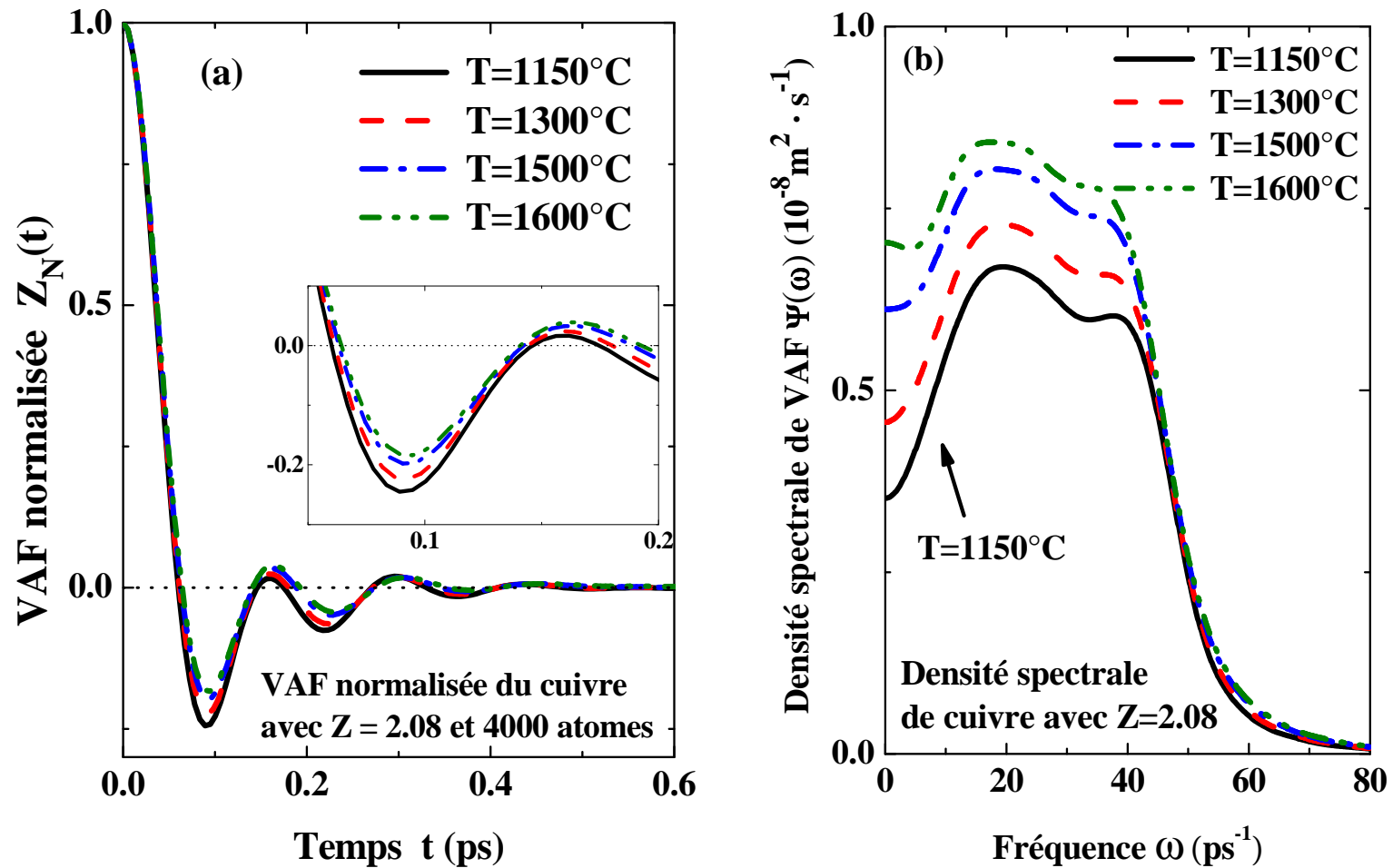
Elément		Premier nombre de coordination $N_C$			
Cuivre		T (°C)			
Valence Z	rayons de cœur $R_{LOMP}$ (Å)	1150	1300	1500	1600
1	1,22	11,48	11,32	11,21	10,60
1,56 [3]	1,11	12,34	12,27	12,11	12,01
2,08 [4]	1,01	12,38	12,28	12,06	12,03
Waseda [15]		11,3			
Argent		T (°C)			
Valence Z	rayons de cœur $R_{LOMP}$ (Å)	1000	1150	1300	1400
1	1,42	11,83	11,56	10,73	10,45
1,46 [3]	1,27	12,25	12,21	12,02	11,78
2,04 [4]	1,14	12,06	11,91	11,75	11,67
Waseda [15]		11,3			
Or		T (°C)			
Valence Z	rayons de cœur $R_{LOMP}$ (Å)	1150	1300	1500	1700
1	1,42	11,61	11,30	10,80	10,28
1,58 [3]	1,27	12,43	12,40	12,02	11,73
2,20 [4]	1,14	12,23	12,13	11,83	11,59
Waseda [15]		10,9			



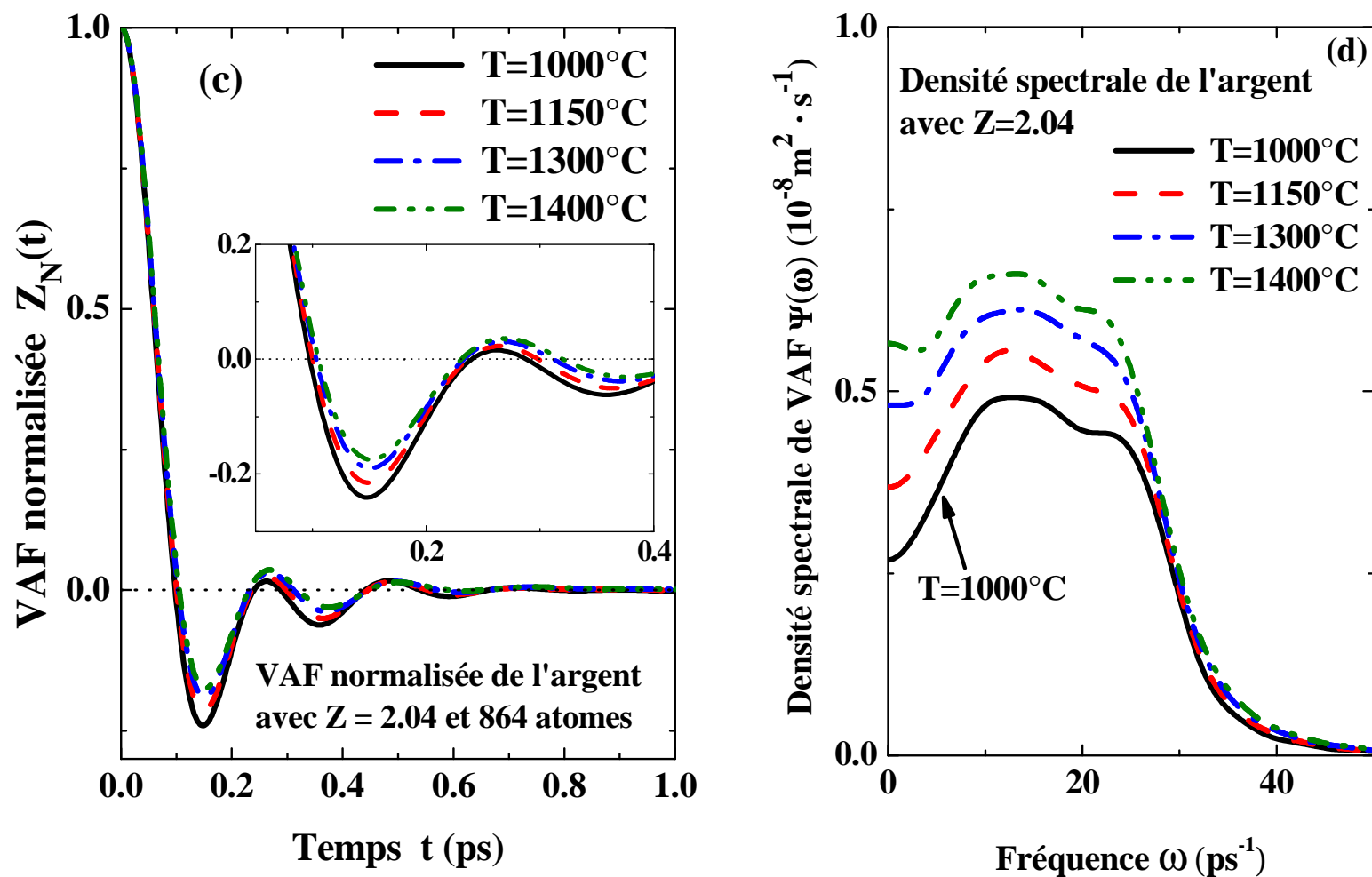
## VI. Etude de la diffusion atomique

### 6.1. Fonction d'autocorrelation des vitesses et densités spectrales

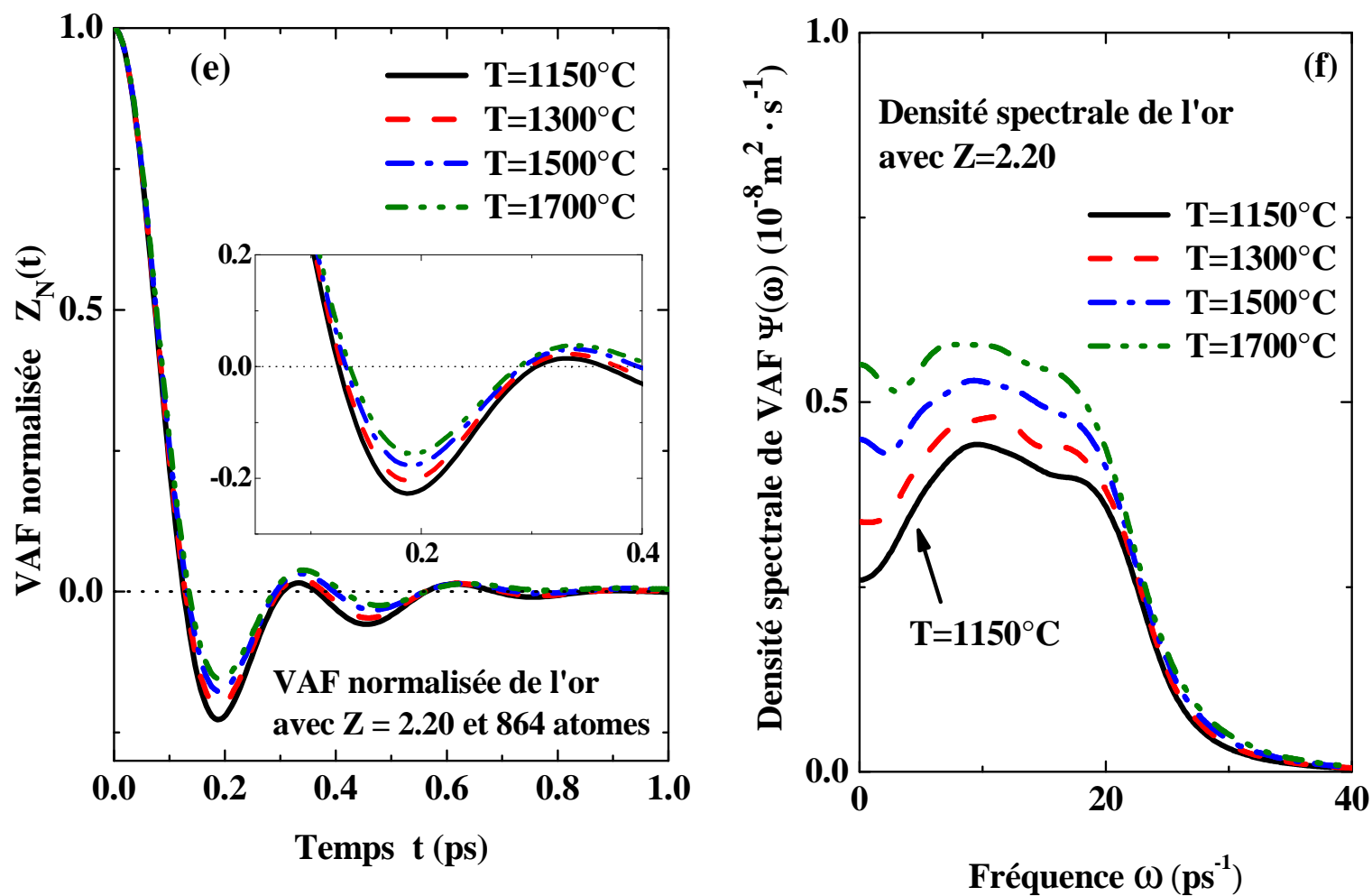
Les résultats de la fonction de distribution de vitesses VAF pour le cuivre, l'argent et l'or liquide sont présentés en fonction de la température. Ce calcul a été effectué avec 864 particules. Les VAF sont présentées sur les figures (4.7.a, c et e), elles présentent des minimums proches de 0,1 ps pour le cuivre, de 0,15 ps pour l'argent et de 0,2ps pour l'or. Les densités spectrales correspondantes sont présentées sur les figures (4.7.b, d et f). Elles sont caractérisées par deux pics à basses températures (dans le cas du cuivre : à  $\omega_1 = 12 \text{ ps}^{-1}$  et à  $\omega_2 = 22 \text{ ps}^{-1}$ ) qui disparaissent progressivement et qui tendent vers un palier à hautes températures. Aux basses températures, près de la température de fusion, les densités spectrales sont caractérisées par une fonction oscillante qui s'annule puis devient décroissante à haute température. Ceci est cohérent avec les résultats trouvés pour l'étain liquide.



**Figure 4.7 :** a) Fonctions d'autocorrélation des vitesses pour le cuivre liquide à différentes températures. b) Densités spectrales correspondantes.



**Figure 4.7 :** c) Fonctions d'autocorrélation des vitesses pour l'argent liquide à différentes températures. d) Densités spectrales correspondantes.



**Figure 4.7 :** e) Fonctions d'autocorrélation des vitesses pour l'or liquide à différentes températures. f) Densités spectrales correspondantes.

Les fonctions d'autocorrélation des vitesses sont toutes caractérisées par des oscillations amorties. Elles présentent toutes un premier minimum très profond qui caractérise le phénomène de rétrodiffusion d'un atome. A l'instant  $t$ , l'atome suit un mouvement quelconque, il est gêné par ses plus proches voisins qui le cernent et forment ainsi une cage. Ce phénomène correspond à un régime vibrationnel, appelé « effet de cage » dans la littérature. Cet effet apparaît clairement tout près de l'état solide, il disparaît progressivement à très hautes températures où la fonction VAF approche celle d'un gaz.

## 6.2. Coefficient d'autodiffusion des métaux nobles

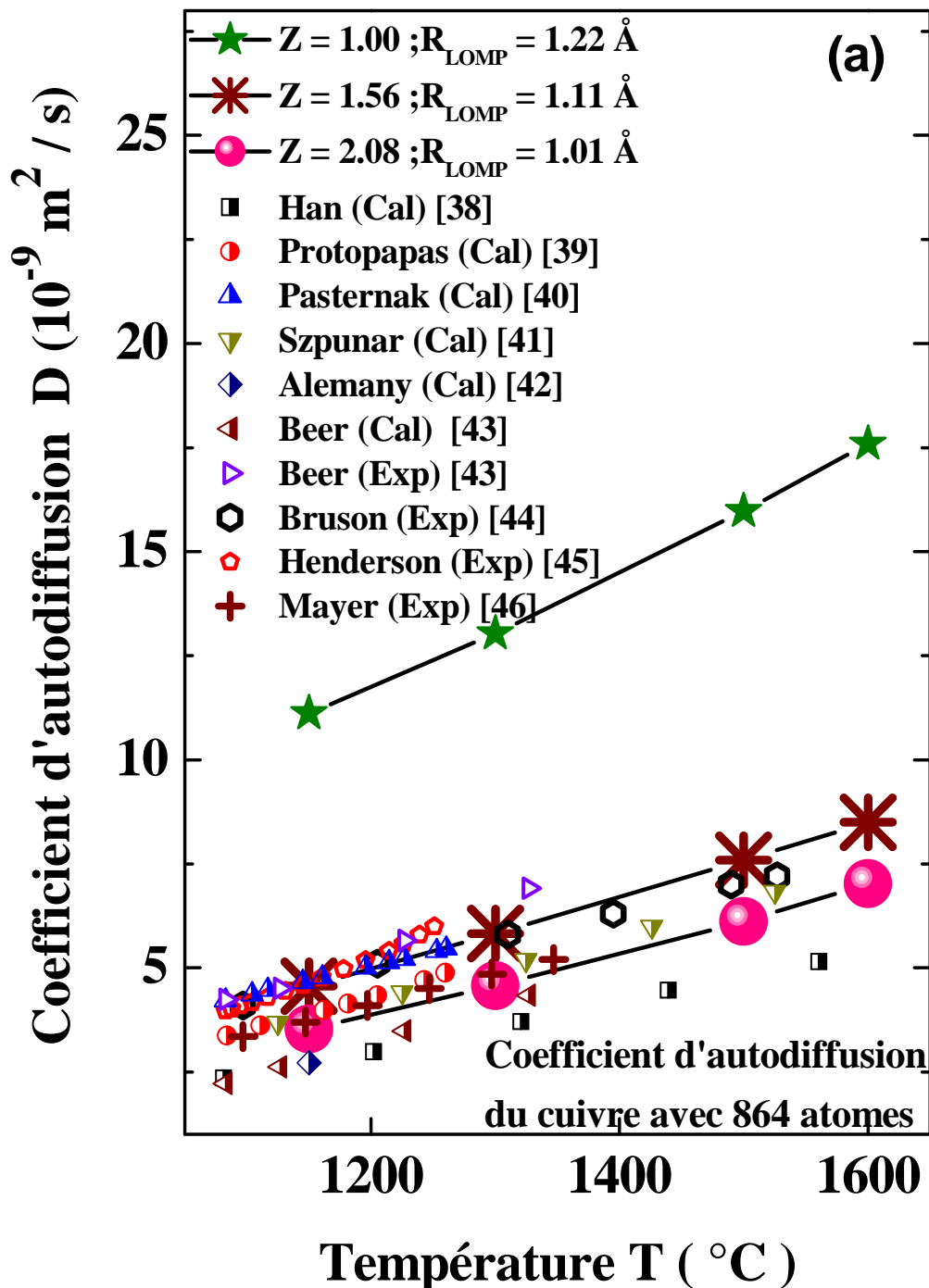
Les coefficients de diffusion des métaux nobles sont déduits des valeurs des densités spectrales à  $\omega=0$ . Ils sont présentés sur les figures (4.8.a), (4.8.b) et (4.8.c) en fonction de la température.

Dans le cas du cuivre liquide, nos calculs avec les différentes valences effectives ( $Z=1$  ; 1,56 ; 2,08) sont comparés aux différentes mesures de Han et al. [38], Protopapas et al. [39], Pasternak et al. [40], Szpunar et al. [41], Alemany et al. [42], Beer et al. [43], Bruson et al. [44], Henderson et al. [45], Mayer [46] et aux calculs de Beer et al. [43]. Les coefficients de diffusion calculés en utilisant la valence chimique ( $Z_V=1$ ) donnent des résultats très différents des expériences. Ils sont décalés à des valeurs beaucoup plus élevées par rapport aux différentes mesures. A basses températures, nos calculs en utilisant la valence effective de Moriarty ( $Z=1,56$ ) sont en très bon accord avec les mesures de Bruson [44], de Beer et al. [43], de Henderson et al. [45] et représentent très bien les calculs de Pasternak et al. [40]. A hautes températures, nos résultats en utilisant la valence effective de Dagens ( $Z=2,08$ ) se rapprochent des mesures de Bruson [44] et sont en très bon accord avec les mesures de Mayer et al. [46], différents calculs de Protopapas et al. [39], et les valeurs de Pasternak et al. [40], Szpunar et al. [41] et Beer et al. [43]. Nos résultats de calcul sont en moins bon accord avec les résultats de Han et al. [38].

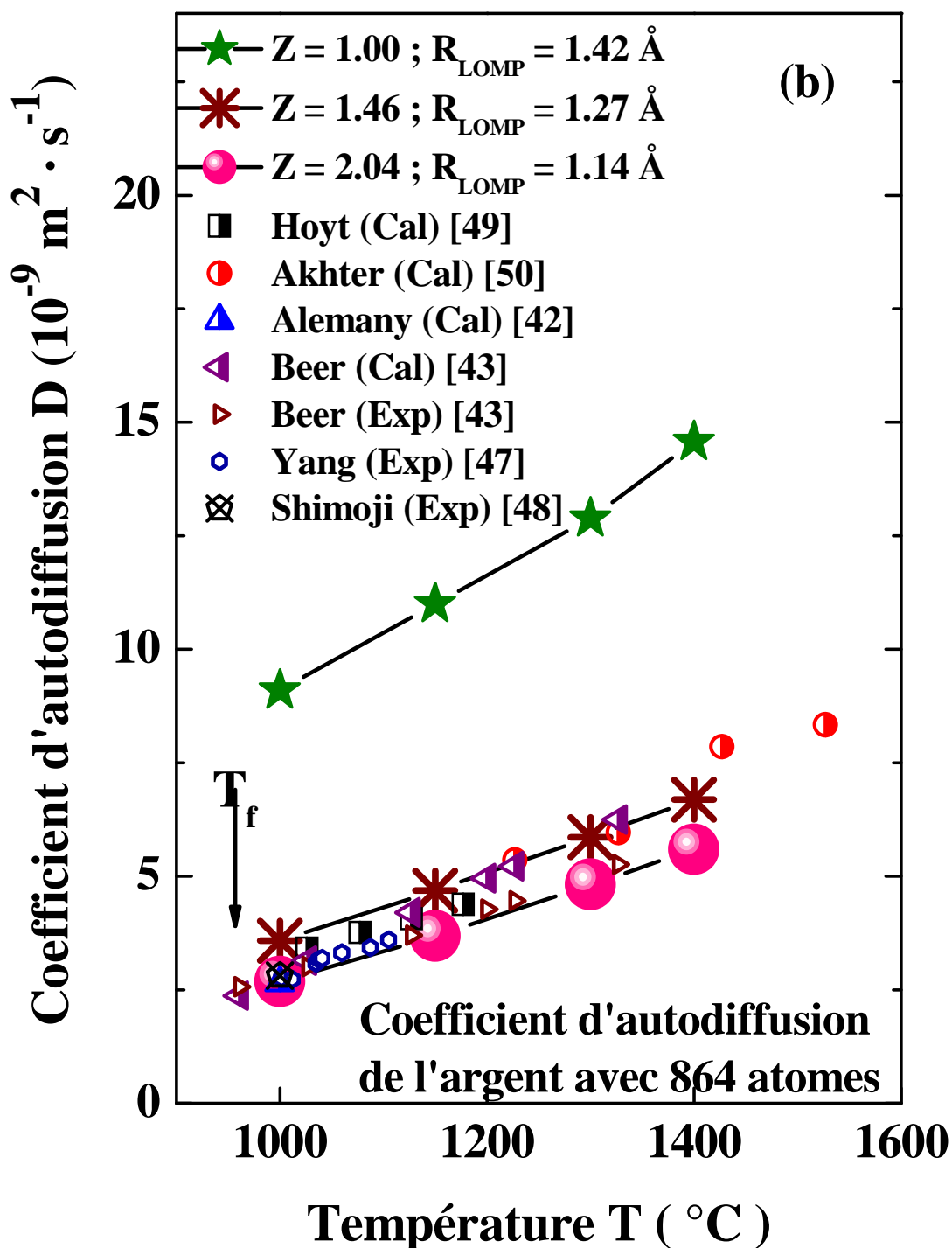
Dans le cas de l'argent liquide, les coefficients d'autodiffusion calculés avec la valence effective de Dagens ( $Z=2,04$ ) en fonction de la température sont en bon accord avec les expériences de Beer et al. [43], de Yang et al. [47], les données de Shimoji et al. [48], les calculs d'Alemany et al. [42]. Nos valeurs des coefficients d'autodiffusion avec la valence effective de Moriarty ( $Z=1,46$ ) sont proches des calculs de Hoyt et al. [49], d'Akhter et al. [50] et de Beer et al. [43] à hautes températures. Nos résultats avec  $Z=1$  sont très différents,

ils sont décalés à des valeurs beaucoup plus élevées par rapport aux différents calculs théoriques et aux différentes mesures.

Finalemment, nos valeurs de coefficient d'autodiffusion de l'or liquide sont calculées en fonction de la température. En utilisant la valence effective de Moriarty ( $Z = 1,58$ ), nos calculs représentent d'une manière très satisfaisante les différents calculs de Akhter et al. [50], Szpunar et al. [41], Hoyt et al. [49], Bogicevic et al. [51]. Nos résultats calculés avec une valence effective de Dagens ( $Z = 2,20$ ) sont en très bon accord avec l'expérience de Yang et al. [47] et les calculs d'Almany et al. [42]. Nos résultats avec  $Z = 1$  sont très différents et décalés à des valeurs beaucoup plus élevées par rapport aux différents calculs et expériences trouvés dans littérature.

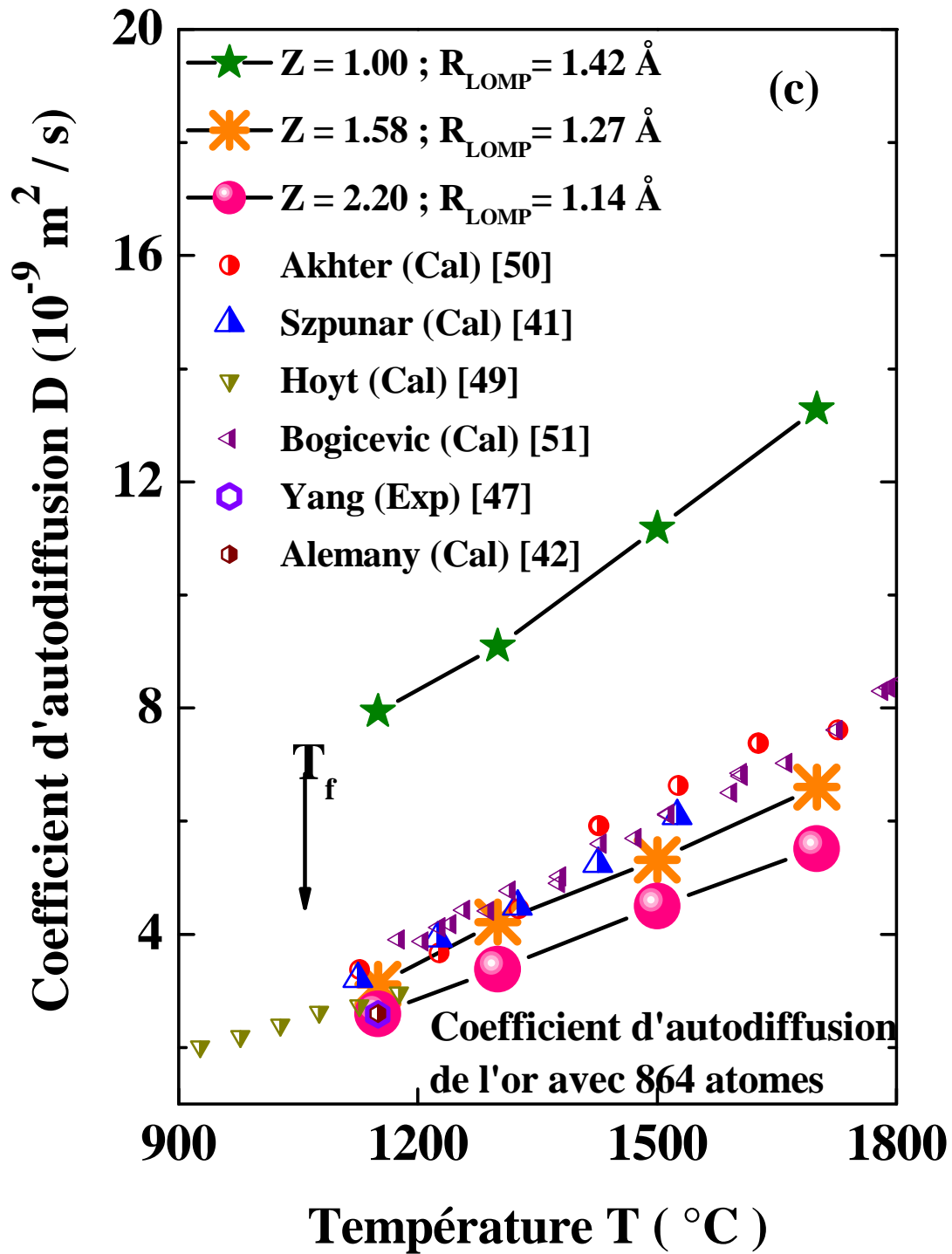


**Figure 4.8 :** a) Coefficients d'autodiffusion du cuivre liquide en fonction de la température. Le calcul par dynamique moléculaire a été effectué avec différentes valences effectives. Nos résultats sont comparés aux différentes expériences et aux différents calculs de la bibliographie.



**Figure 4.8 :** b) Coefficients d'autodiffusion de l'argent liquide en fonction de la température. Le calcul par dynamique moléculaire a été effectué avec différentes valences effectives. Nos résultats sont comparés aux différentes expériences et aux différents calculs de la bibliographie.





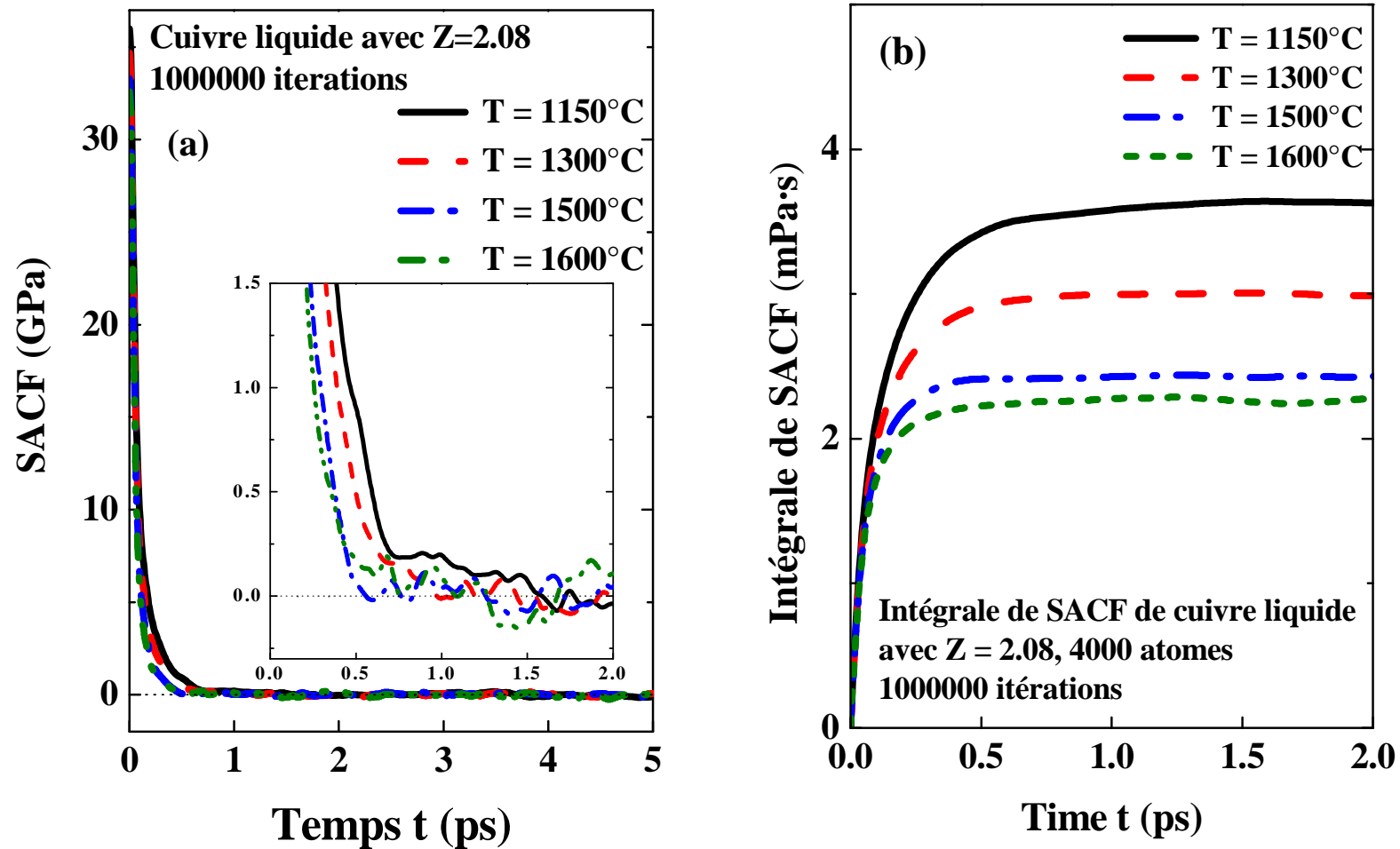
**Figure 4.8 :** c) Coefficients d'autodiffusion de l'or liquide en fonction de la température. Le calcul par dynamique moléculaire a été effectué avec différentes valences effectives. Nos résultats sont comparés aux différentes expériences et aux différents calculs de la bibliographie.

La confrontation de nos calculs avec les données de la littérature montre la validité du modèle de pseudopotentiel LOMP associé au concept de valence effective. L'utilisation de ce pseudopotentiel LOMP avec la simulation numérique par dynamique moléculaire nous a permis de représenter d'une manière très satisfaisante les coefficients d'autodiffusion des métaux nobles à condition d'utiliser le concept de valences effectives. Nos résultats avec les valences effectives de Moriarty [3] et Dagens [4] sont en excellent accord avec les différentes expériences et les différents calculs théoriques.

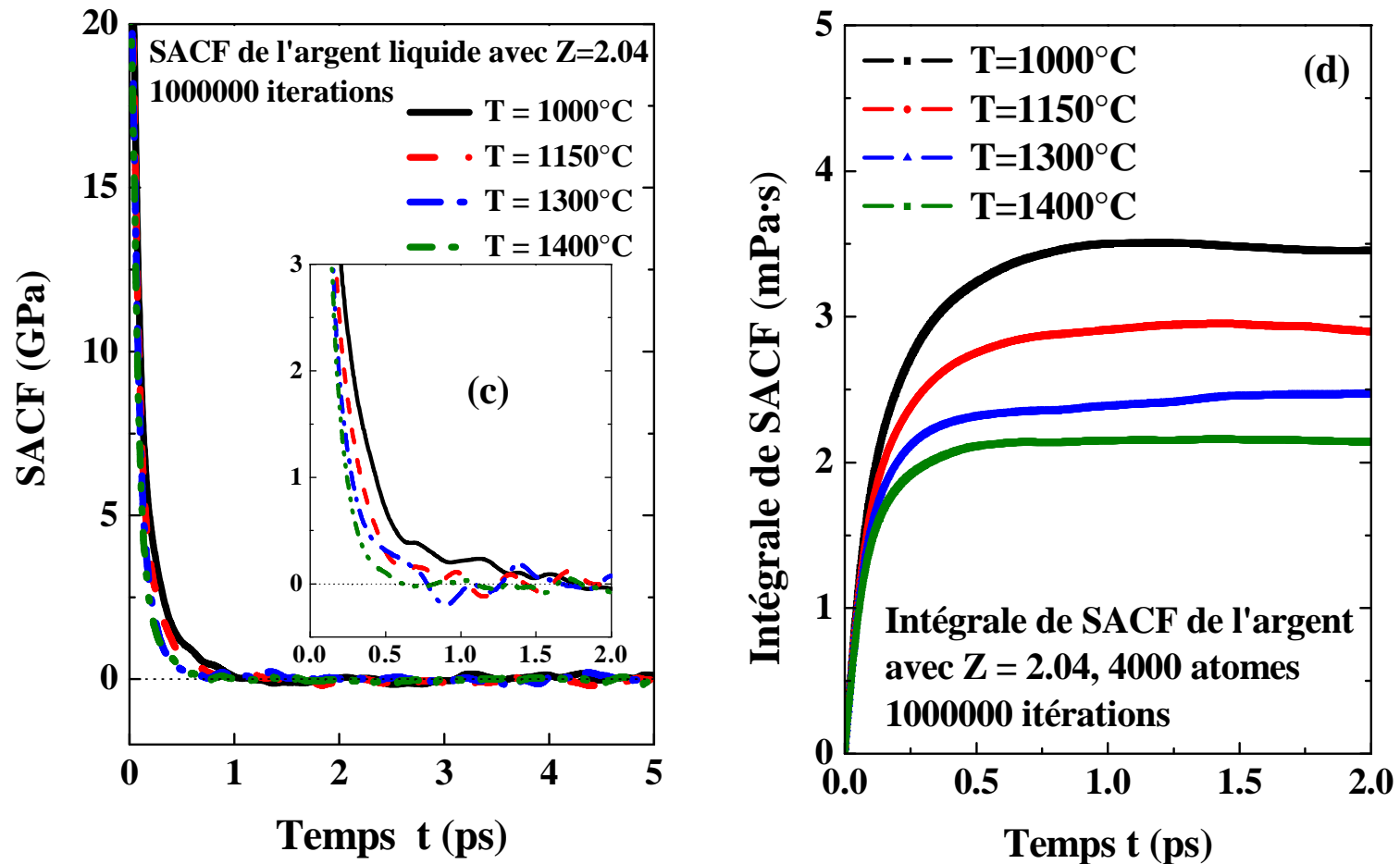
## **VII. Etude de la viscosité**

### **7.1 Fonction d'autocorrélation de contraintes et de leurs intégrales**

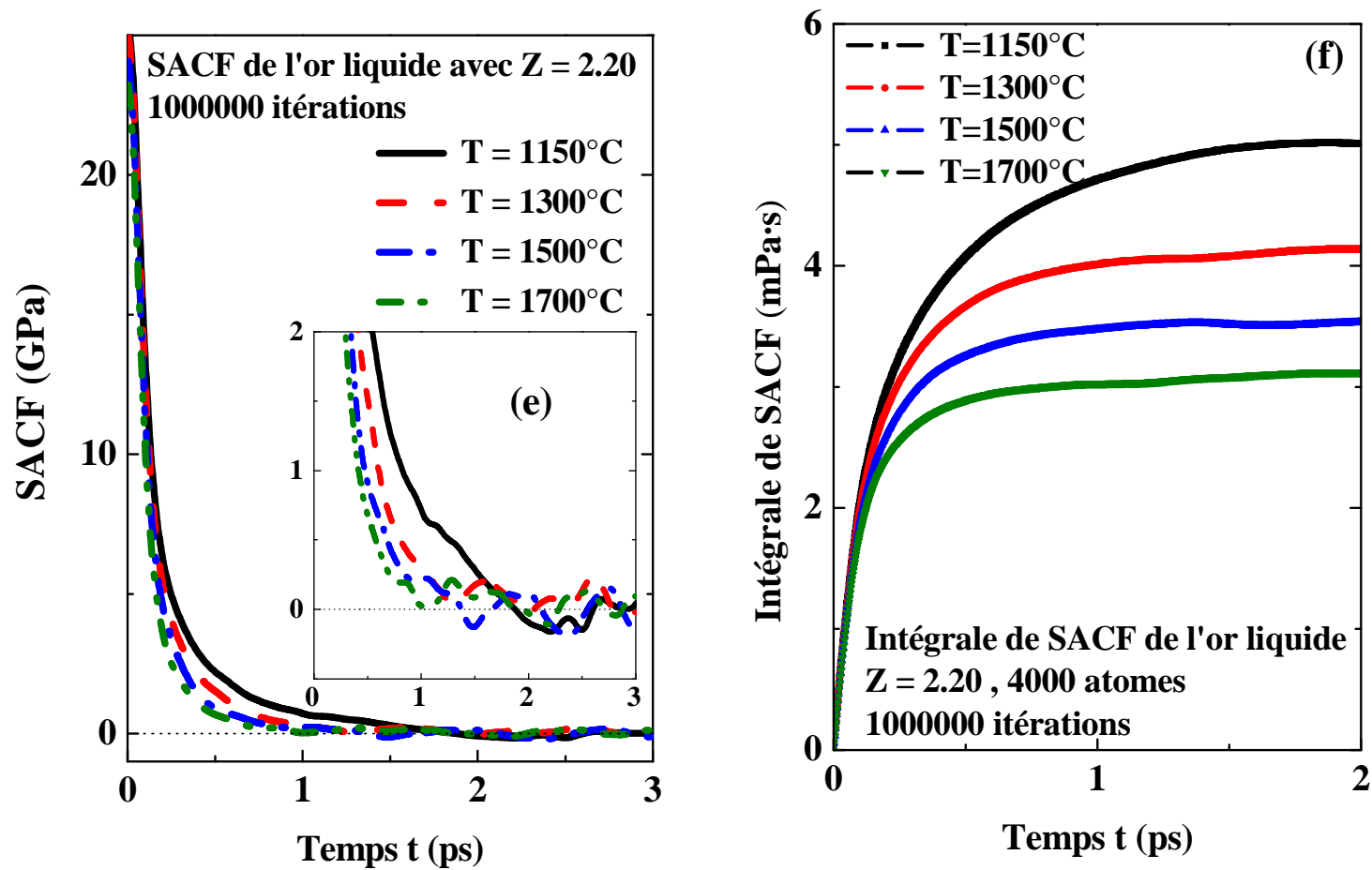
Les calculs de viscosité les plus précis utilisent la formule de Green-Kubo. Ils nécessitent un grand nombre de particules et un très long temps de simulation. Comme pour l'étude précédente pour l'étain liquide, on travaille avec 4000 particules et 1 million d'itérations pour avoir de très bons résultats. Dans les cas des métaux nobles liquides, la fonction d'autocorrélation de contraintes SACF et l'intégrale de la viscosité en fonction de la température sont présentées sur les figures (4.9.a et b) pour le cuivre, (4.9.c et d) pour l'argent, (4.9.e et f) pour l'or.



**Figure 4.9 :** a) Fonctions d'autocorrélation des contraintes à différentes températures calculées par le pseudopotentiel LOMP et les valences effectives de Dagens. b) Intégrales des fonctions d'autocorrélation de contraintes correspondantes pour le cuivre. La valeur asymptotique est égale la viscosité.



**Figure 4.9 :** c) Fonctions d'autocorrélation des contraintes à différentes températures calculées par le pseudopotentiel LOMP et les valences effectives de Dagens. d) Intégrales des fonctions d'autocorrélation de contraintes correspondantes pour l'argent. La valeur asymptotique est égale la viscosité.



**Figure 4.9 :** e) Fonctions d'autocorrélation des contraintes en fonctions de la température calculées par le pseudopotentiel LOMP et les valences effectives de Dagens. f) Intégrales des fonctions d'autocorrélation de contraintes correspondantes. La valeur asymptotique est égale la viscosité.

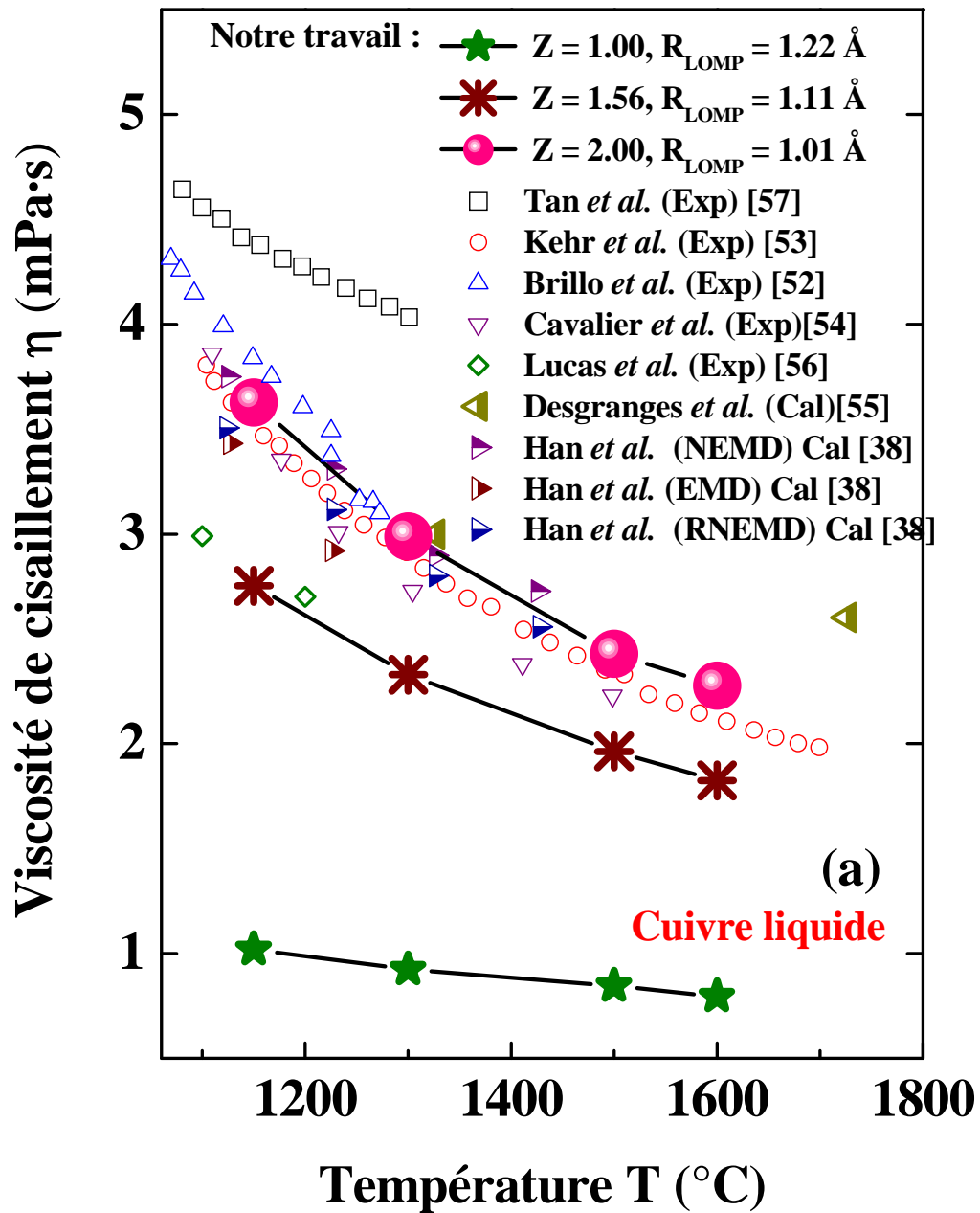
## 7.2. Viscosité des métaux nobles

Les résultats de viscosité sont obtenus à partir du pseudopotentiel LOMP par simulation numérique par dynamique moléculaire en utilisant le formalisme de Green-Kubo pour respectivement le cuivre, l'argent et l'or avec différentes valences effectives. Les résultats sont respectivement présentés sur les figures (4.10.a, b et c) en fonction de la température.

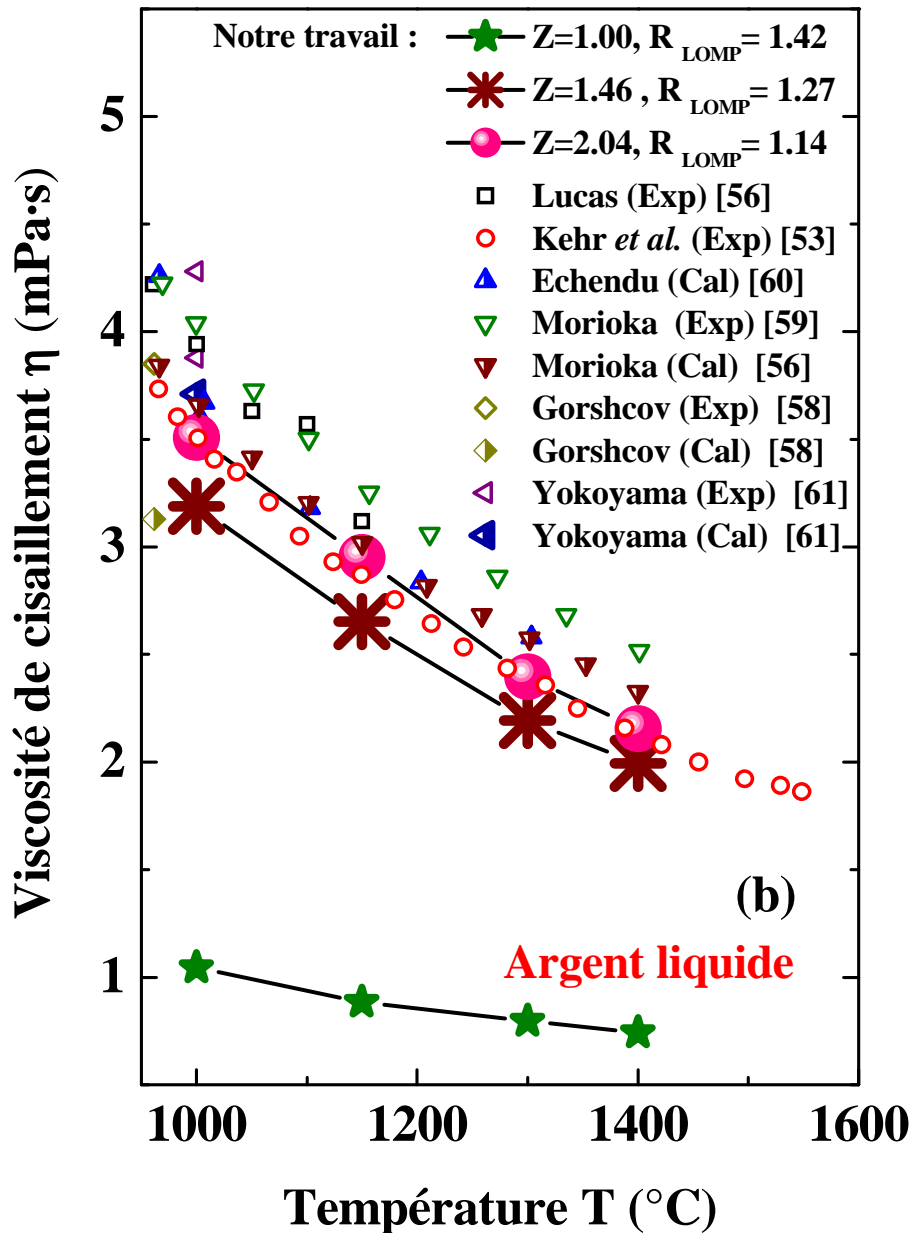
Dans le cas du cuivre liquide (figure 4.10.a), on remarque que nos valeurs calculées avec la valence effective de Dagens sont en très bon accord avec les mesures de Brillo et al. [52], de Kehr et al. [53], de Cavalier et al. [54]. Nos calculs sont aussi très proches des valeurs obtenues par Desgranges et al. [55] et par Han et al. avec les trois méthodes NEMD, EMD et RNEMD [38]. Nos valeurs calculées avec la valence effective de Moriarty sont inférieures d'environ 30% et sont proches des données de Lucas [56]. Les mesures de Tan et al. [57] sont très élevées par rapport aux autres données de la littérature et à nos calculs. Comme le coefficient de diffusion, les viscosités calculées avec la valence  $Z=1$  sont très éloignées des expériences de la littérature.

La viscosité de l'argent liquide est présentée sur la figure (4.10.b), nos calculs avec la valence effective de Dagens ( $Z=2,04$ ) sont excellents par rapport aux mesures de Kehr et al.[53], de Gorshcov et al.[58] et aux calculs de Morioka et al. [59], d'Echendu et al. [60] et de Yokoyama et al. [61]. Les mesures de Lucas et al. [56] et de Morioka et al. [59] sont plus élevées que nos calculs et les autres données expérimentales et théoriques. Nos valeurs calculées avec la valence effective de Moriarty ( $Z=1,46$ ) sont inférieures de 10%. Avec  $Z=1$ , nos valeurs sont trois à quatre fois plus petites que celles calculées avec la valence effective de Dagens et les données expérimentales que l'on peut qualifier de fiables.

Sur la figure (4.10.c), on présente la viscosité de cisaillement de l'or liquide calculée par le formalisme de Green-Kubo. Une fois de plus, nos valeurs avec la valence de Dagens ( $Z=2,20$ ) sont très proches des données de Yokoyama et al. [61] et de Srivastava et al. [62]. Les valeurs calculées de Bhuiyan et al. [37] sont proches des nôtres à basses températures, mais s'en écartent à haute températures. Nos valeurs avec  $Z=1,58$  sont inférieures de 20% à hautes températures et de 15% à basses températures. Celles calculées avec  $Z=1$  sont trois fois inférieures aux données expérimentales.

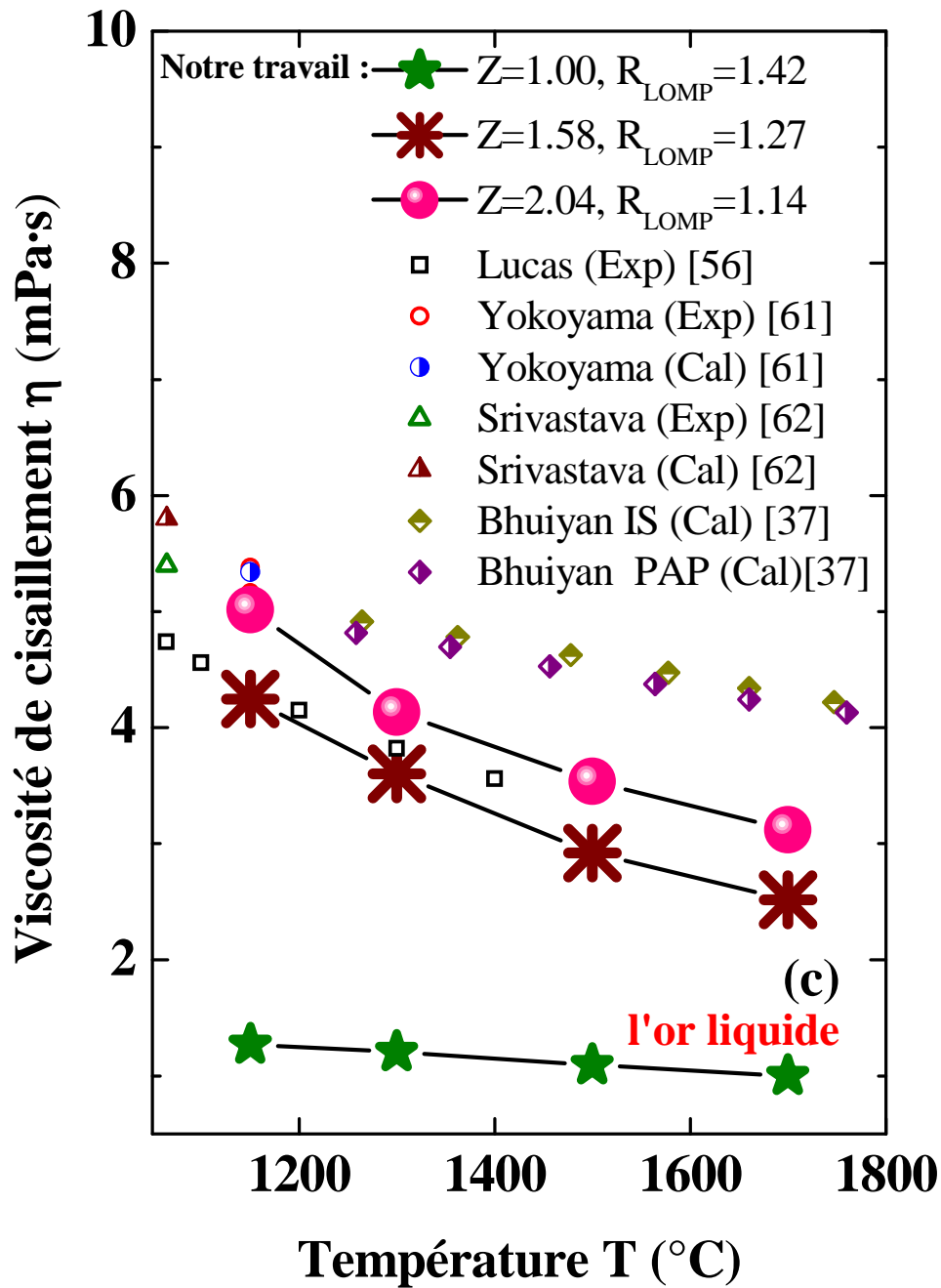


**Figure 4.10 :** a) Viscosités de cisaillement du cuivre liquide en fonction de la température calculées par le modèle LOMP avec les différentes valences effectives de Dagens, de Moriarty et avec  $Z=1$ . Nos résultats sont comparés à différentes expériences et calculs.



**Figure 4.10: b)** Viscosités de cisaillement de l'argent liquide en fonction de la température calculées par le modèle LOMP avec les différentes valences effectives de Dagens, de Moriarty et avec  $Z=1$ . Nos résultats sont comparés à différentes expériences et calculs.





**Figure 4.10 : c)** Viscosités de cisaillement de l'or liquide en fonction de la température calculées par le modèle LOMP avec les différentes valences effectives de Dagens, de Moriarty et avec  $Z=1$ . Nos résultats sont comparés à différentes expériences et calculs.

### VIII. Conclusion

Il résulte de cette étude que la structure atomique, l'autodiffusion et la viscosité de cisaillement des métaux nobles en fonction de la température sont presque parfaitement représentées par le potentiel local de Shaw « LOMP » à condition d'y associer le concept de valence effective. Les valences effectives calculées par Dagens sont en excellent accord avec toutes les expériences. Avec les valences effectives de Moriarty, les résultats de coefficients de diffusion sont légèrement surestimés, les résultats de viscosité légèrement sous-estimés. L'utilisation d'une valence 1 pour les métaux nobles ne permet en aucun cas d'obtenir de bons résultats. Il est remarquable de constater que nos résultats sont en accord avec l'expérience pour les trois métaux nobles, pour les trois propriétés et à toutes températures.

### Bibliographie

1. O. Dreirach, R. Evans, H.-J. Gunthcredt and H.-U. Kunzi, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2**, 709 (1972).
2. E. Esposito, H. Ehrenreich and C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **18**, 3913 (1978)
3. J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **26**, 1754 (1982).
4. L. Dagens, *J. Phys. F: Met. Phys.* **7**, 1167 (1977).
5. O. Madara, O.K. Gul. *Engineering design: a practical guide*. Trafford Publishing. p. 445. (2004).
6. J. I. Akhter, E. Ahmed, M. Ahmad, *Materials Chemistry and Physics* **93**, 504 (2005).
7. E. L. Cussler, *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, (1984).
8. K. J. Puttlitz, K. A. Stalter. *Hand book of lead-free solder technology for microelectronic assemblies*, New York, USA, (2004).
9. K. Sukanuma, *Soldering in Electronics*, New York, USA, (2004).
10. P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1994).
11. V. Heine and I. V. Abarenkov; *Phil. Mag.* **9**, 451 (1964).
12. W.A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (Benjamin, New York, 1966).
13. J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams*, Springer-Verlag, New York, (1987).
14. P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State* (Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1994).
15. Y. Waseda. *The Structure of Non-crystalline Materials: Liquid and Amorphous Solids* (Mc Graw-Hill, New York, 1980).
16. G. Kresse and J. Hafner *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
17. G. Duscher, M. F. Chisholm, U. Alber and M. Rühle, *Nature Materials* **3**, 621 (2004).
18. L. DoPhuong, A. Pasturel and D. Nguyen Manht, *J. Phys: Cond. Mat.* **5**, 1901 (1993).
19. J. M. Wills, W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **28**, 4363 (1983).
20. C. Regnaut, E. Fusco and J. P. Badiali, *Phys. Rev. B* **31**, 771 (1985).
21. J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **10**, 3075 (1974).
22. J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **16**, 2537 (1977).
23. O. J. Eder, E. Erdpresser, B. Kunsch, H. Stiller, and M. Suda, *J. Phys. F* **10**, 183 (1980).
24. A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1982 (1992).
25. A. M. Vora, *Chinese J. Phys.* **46** 426 (2008).
26. N. W. Ashcroft; *Phys Lett.* **23**, 48 (1966).
27. V. Russier and J. P. Badiali, *Phys. Rev. B* **174**, 769 (1968).
28. L. M. Roth, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1570 (1972).
29. L. M. Roth, *Phys. Rev. B* **7**, 4321 (1973).

30. S. Ichimaru and K. Utsumi; Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981).
31. L. D. Lucas, « Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques », Formulaire M65, France.
32. M. M. G. Alemany, O. Dieguez, C. Rey, and L. J. Gallego, Phys. Rev. B, **60**, 13 (1999).
33. I. Kaban, W. Hoyer, J. non-cryst. Solids: **312**, 46 (2002).
34. R. Kleinhempel, Diploma Thesis, TU Chemnitz (2003).
35. M. Shimoji, Liquid Metals (Academic Press, p26, 1977).
36. M.A. Khaleque, G.M. Bhuiyan, R.I.M.A. Rashid. Solid-state phys., **98**, 739 (1998).
37. G. M. Bhuiyan, A. Rahman, M.A. Khaleque, R.I.M.A. Rashid, and S.M.M. Rahman: Phys. Chem. Liq. **38**, 1 (2000).
38. X. J. Han · M. Chen · Y. J. Lü, Int. J. Thermophys. **29**, 1408 (2008)
39. P. Protopapas, Hans C. Andersen, and N. A. D. Parlee, J. Chem. Phys. **59**, 15 (1973).
40. A. D. Pasternak and D. R. Olander, J. AIChE (Am. Inst. Chem. Eng.) **13**, 1052 (1967).
41. B. Szpunar, R. W Smith, J. Phys.: Condens. Matter **22** 035105 (2010).
42. M. M. G. Alemany, C. Rey, and L. J. Gallego, J. Chem. Phys. **109**, 13 (1998).
43. S. Z. Beer, Liquid Metals; (Marcel Dekker Inc.: New York, 1972).
44. A. Bruson et M. Gerl, J. Physique, **41**, 533 (1980). Thèse, université de Nancy, France, (1980).
45. J. Henderson, L. Yang, Trans. Soc. Min. Eng. AIME. **221**, 72 (1961).
46. A. Mayer, Phys. Rev. B **81**, 012102 (2010).
47. L. Yang, S. Kado, and G. Dirge, Trans. AIME **212**, 628 (1958).
48. M. Shimoji, T. Itami, Atomic transport in liquid metals, (Trans. Tech. Zurich, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986).
49. J. J. Hoyt, and M. Asta, Phys. Rev. B **65**, 214106 (2002).
50. J. I. Akhter, E. Ahmed, M. Ahmad, Mater. Chem. Phys. **93**, 504 (2005).
51. A. Bogicevic, L. B. Hansen, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **55**, 5 (1997).
52. J. Brillo, R. Brooks, I. Egry, and P. N. Quested, Int. J. Mater. Res. **98**, 457, 2007.
53. M. Kehr, W. Hoyer, I. Egry. Int. J. Thermophys: **28**, 1017 (2007).
54. M. G. Cavalier, in "The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds, Proceedings of a Symposium held at the National Physical Laboratory on the 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup>, and 6<sup>th</sup>, 1958, H. M. Stationery, Off., London, **2**, (1959).
55. C. Desgranges and J. Delhommelle. J. Chem. Phys: **128**, 084506 (2008).
56. L. D. Lucas, « Techniques de l'Ingénieur, Viscosité des principaux métaux et métalloïdes », Formulaire M66, France.
57. M. Tan, B. Xiufang, X. Xianying, Z. Yanning, G. Jing, S. Baoan; Physica. B, Cond. Matter: **387**, 1 (2007).
58. A. V. Gorshkov, Inorg. Mater., **36**, 688 (2000).
59. S. Morioka, Mater. Sci. Eng. A **362**, 223 (2003). S. Morioka, J. Non-Cryst. Solids. **341**, 46 (2004).
60. O. K. Echendu, B. C. Anusionwu, the African Rev. of Phys. **6**, 0005 (2011).
61. I. Yokoyama, Physica. B **269**, 244 (1999). Physica. B **271**, 230 (1999).
62. S. K. Srivastava, N. H. March, Condensed Matter Disordered Solids, (World Scientific Publishing Co, Singapore, 1995).



**Chapitre V**  
**Propriétés statiques et dynamiques des**  
**alliages constituant des soudures sans plomb**



## I. Introduction

L'étude des propriétés des métaux liquides a une grande importance dans le domaine scientifique et industriel, notamment en microélectronique [1-7]. Le remplacement de la soudure traditionnelle étain-plomb par des soudures sans plomb est une question importante dans l'industrie électronique. Les alliages de soudures sans plomb les plus appropriés sont à base d'étain et contiennent du cuivre ou / et de l'argent...etc. Le choix d'une soudure sans plomb nécessite une étude complète des diverses propriétés physiques. Plusieurs problématiques concernant le point de fusion, la solidification, la dissolution et les interactions interfaciales devront être prises en considération dans les procédés de soudage. Les alliages Sn-Cu et Sn-Ag sont étudiés dans ce chapitre. Ils sont choisis en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques [8]. Les propriétés de chaque alliage dépendent fortement de leur structure. Celle-ci nous aide à calculer, comprendre et interpréter les autres propriétés dynamiques comme la diffusion et la viscosité. L'aptitude à l'étalement d'une soudure sur un substrat dépend entre autre de la viscosité, de la densité, de la tension superficielle et interfaciale.

D'un point de vue théorique, les calculs des propriétés statiques et dynamiques des métaux liquides purs en utilisant le formalisme des pseudopotentiels, donnent de très bons résultats pourvu que le modèle de départ soit bien choisi. Nous allons examiner dans ce chapitre la transférabilité aux alliages liquides des pseudopotentiels que nous avons déjà développés pour les corps purs. Pour tester et prouver que le pseudopotentiel LOMP décrit d'une manière adéquate les propriétés d'un alliage, nous allons étudier sa structure atomique puis calculer les différents coefficients de diffusion ainsi que la viscosité de cisaillement. Les alliages binaires étudiés sont à base d'étain liquide et constituent des soudures sans plomb. Nous utilisons la simulation par dynamique moléculaire pour calculer les facteurs de structure partiels. Ceux-ci combinés entre eux (chapitre I) permettent de calculer le facteur de structure total qui est une quantité mesurable expérimentalement.

Notre approche consiste à utiliser le pseudopotentiel LOMP avec les mêmes paramètres que pour les métaux purs. Nous avons utilisé la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi [9] pour l'écrantage du modèle. Concernant l'étain liquide nous utilisons la même valence chimique ( $Z_V = 4$ ) et pour les métaux nobles nous avons utilisé le concept de valence effective [10-18]. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que les meilleurs valences effectives sont celles

données par Dagens et al. [11] ( $Z_{\text{eff}}(\text{Cu}) = 2,08$  et  $Z_{\text{eff}}(\text{Ag}) = 2,04$ ). Le calcul de la structure atomique (fonctions de distribution radiale et facteurs de structure partiels) a été réalisé par dynamique moléculaire (MD) sur un système NVT de 4000 particules. Le facteur de structure total de l'alliage est comparé aux analogues expérimentaux. Comme pour les métaux purs, nous calculons par dynamique moléculaire les fonctions partielles d'autocorrélation des vitesses (VAF) et les fonctions d'autocorrélation de contraintes. Grâce à celles-ci, nous accédons, au moyen de la relation de Green-Kubo, aux coefficients de transport, à savoir les coefficients de diffusion partiels et à la viscosité. Nos résultats sont présentés en fonction de la température et en fonction de la concentration.

## **II. Etude de la structure de l'alliage Sn-Cu**

La solidification des métaux et des alliages liquides gouverne les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, magnétiques, etc... qui sont corrélées avec la phase de chaque système [19-20]. Le diagramme de phase (Figure 5.1) permet de voir et de prévoir les changements structurels lors de la solidification. Plusieurs études sur l'alliage Sn-Cu ont montré qu'il est constitué d'agrégats intermétalliques noyés dans une matrice d'étain [21] (figure 5.1). L'étude de la structure, la détermination des coefficients de diffusion et de la viscosité de cisaillement nous permettent de comprendre le comportement et de suivre le déplacement des atomes en fonction du temps dans l'alliage. Il est intéressant de mettre au point une méthodologie pour caractériser ces différentes propriétés. En effet, les études expérimentales en fonction de la concentration et en fonction de la température sont très difficiles à réaliser et nécessitent beaucoup de temps. Le dépôt de soudure (constituée essentiellement d'étain) sur un substrat en cuivre va poser le problème de la diffusion du cuivre à l'interface soudure/substrat et conduire à des agrégats intermétalliques. La prédiction d'un tel comportement et de sa cinétique présente évidemment un intérêt industriel. Par exemple, dans le processus du packaging en électronique, la viscosité est considérée comme l'une des propriétés essentielles des matériaux. Elle affecte le remplissage et la soudabilité d'un substrat. Pour ces raisons, la structure et les propriétés dynamiques de l'alliage  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$ , et de l'eutectique  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  (en pourcentage atomique) ont été étudiées en fonction de la température.



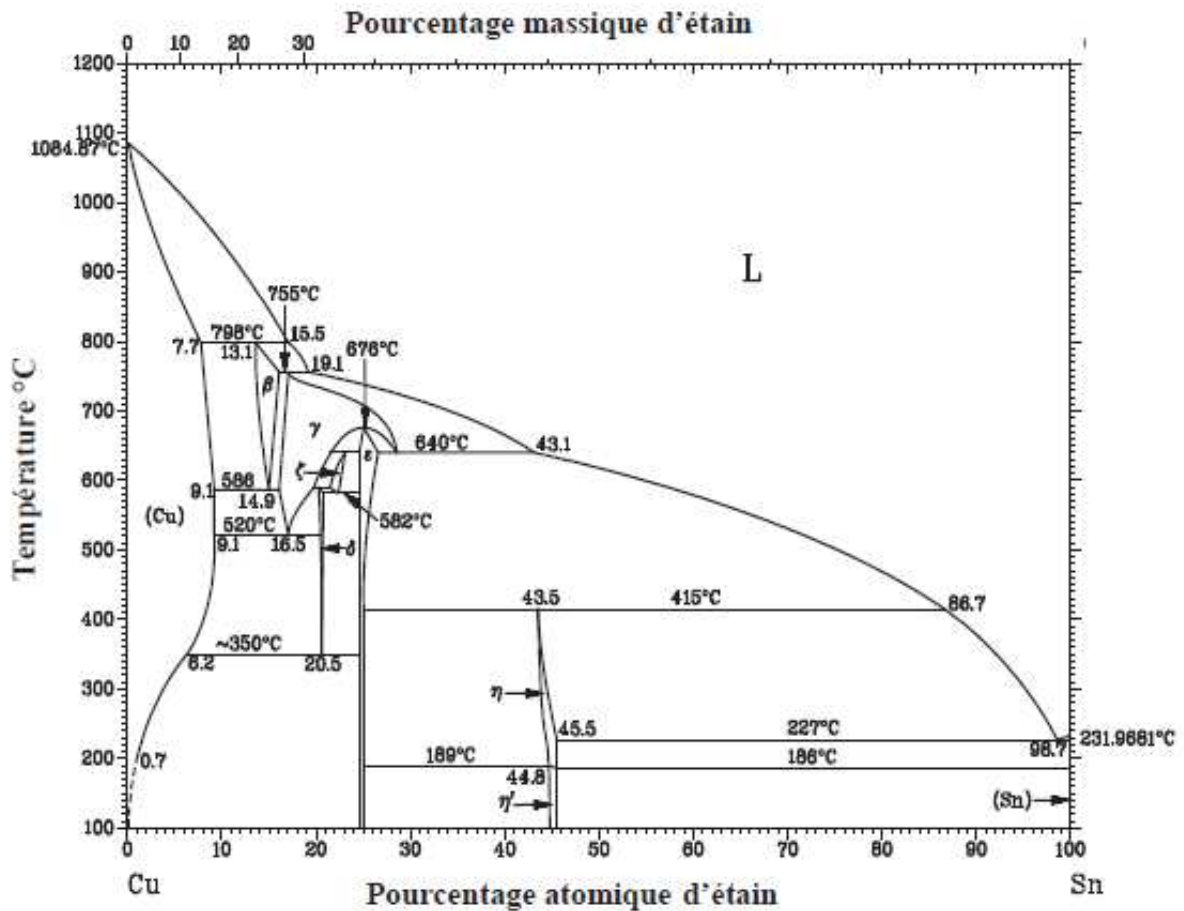


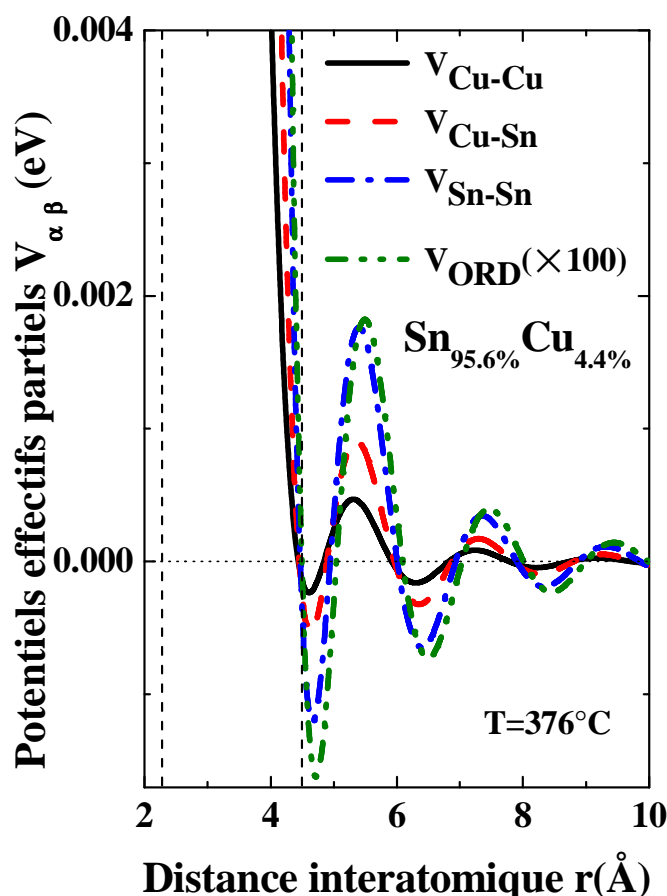
Figure 5.1 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Sn-Cu [21].

## 2.1. Etude de la structure de l'alliage $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$

### 2.1.1. Potentiels effectifs partiels

Sur la figure (5.2) sont présentés les trois potentiels effectifs partiels de l'alliage  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$  calculés par le pseudopotential LOMP :  $V_{\text{Cu-Cu}}(r)$ ,  $V_{\text{Sn-Cu}}(r)$  et  $V_{\text{Sn-Sn}}(r)$  (Eq.1.8). Le potentiel d'ordre de l'alliage (1.25) est représenté sur la même figure. Le potentiel effectif  $V_{\text{Sn-Sn}}$  présente un premier minimum à  $r = 4,664\text{\AA}$  avec une profondeur  $-0,0012\text{ eV}$ . Il est plus profond que le potentiel effectif  $V_{\text{Cu-Cu}}$  qui présente un premier minimum à  $r = 4,608\text{\AA}$  avec une profondeur de  $-0,0002\text{ eV}$ . Le potentiel croisé présente un minimum (entre les deux) à  $r = 4,636\text{\AA}$  avec  $-0,0005$

eV de profondeur. Le signe négatif du potentiel d'ordre à des distances proches de la distance interatomique indique que l'alliage a une tendance à l'hétérocoordination.

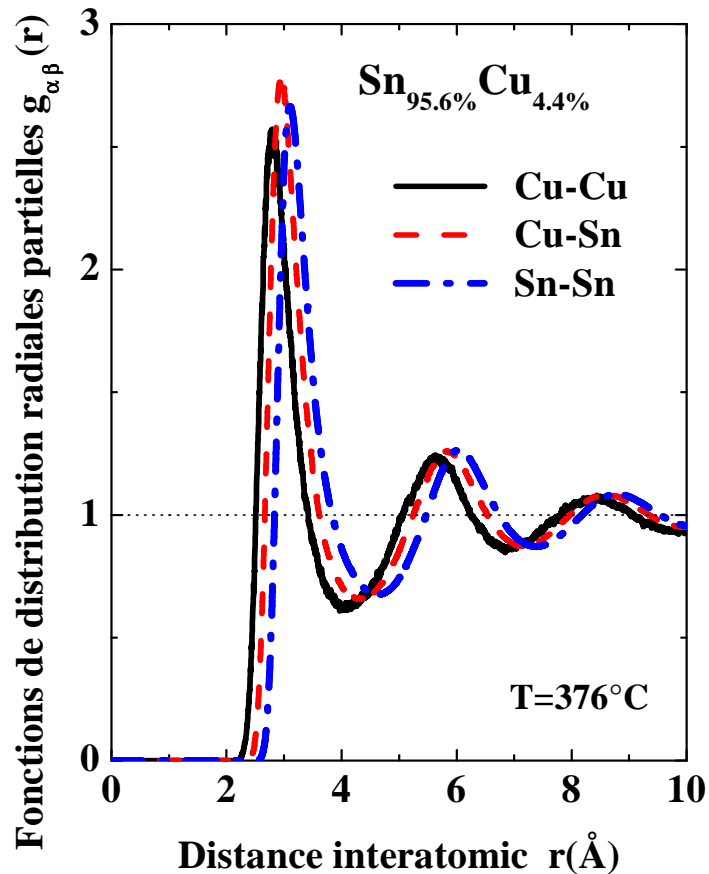


**Figure 5.2 :** Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage  $\text{Sn}_{95,6}\text{-Cu}_{4,4}$  liquide à  $376\text{ °C}$  sous pression normale calculés en utilisant le pseudopotentiel LOMP.

### 2.1.2. Fonctions de distributions radiales partielles

Les trois fonctions de distributions radiales partielles  $g_{\text{Cu-Cu}}(r)$ ,  $g_{\text{Cu-Sn}}(r)$  et  $g_{\text{Sn-Sn}}(r)$  qui correspondent aux trois potentiels effectifs partiels calculés à partir du pseudopotentiel LOMP sont présentées sur figure (5.3). Nous avons utilisé la dynamique moléculaire avec une boîte de simulation contenant 4000 particules. Nous observons un décalage de la position du premier pic

bien que les potentiels effectifs partiels aient leur minimum à des abscisses très voisines. En outre, l'intensité du pic principal de  $g_{\text{Cu-Sn}}(r)$  est légèrement plus grande que dans le cas de  $g_{\text{Cu-Cu}}(r)$  et de  $g_{\text{Sn-Sn}}(r)$ . Ceci est le signe clair de l'hétérocoordination.



**Figure 5.3 :** Fonctions de corrélation de paires partielles de l'alliage  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{-Cu}_{4,4\%}$  liquide à  $376\text{ °C}$  calculés en utilisant le pseudopotentiel LOMP.

### 2.1.3. Nombre de coordination

Les nombres de coordination sont calculés à partir des différentes fonctions de corrélation de paires partielles. Ces nombres permettent de déterminer le paramètre d'ordre local de Cargill-Speapen [22, 23] donné par :

$$\eta_{12} = \eta_{21} = 1 - \frac{N_{12}^1 \langle z \rangle}{c_2 z_1 z_2} \text{ avec } z_1 = N_{11}^1 + N_{12}^1, z_2 = N_{22}^1 + N_{21}^1 \text{ et } \langle z \rangle = c_1 z_1 + c_2 z_2$$

Un paramètre d'ordre local positif indique une préférence à l'hétérocoordination. Donnons les exemples des alliages  $\text{Pb}_{44}\text{-Bi}_{56}$  avec  $\eta_{12} = \eta_{21} = 0,0324$  et  $\text{Sn}_{74}\text{Pb}_{26}$  avec  $\eta_{12} = \eta_{21} = 0,035$ .

Le tableau (5.1) donne les paramètres structuraux  $r_{ij}$  et  $N_{ij}^1$  de l'alliage liquide  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$  à  $376^\circ\text{C}$ . Les  $r_{ij}$  sont les distances interatomiques les plus probables.  $N_{ij}^1$  sont les nombres de coordination des premiers voisins.

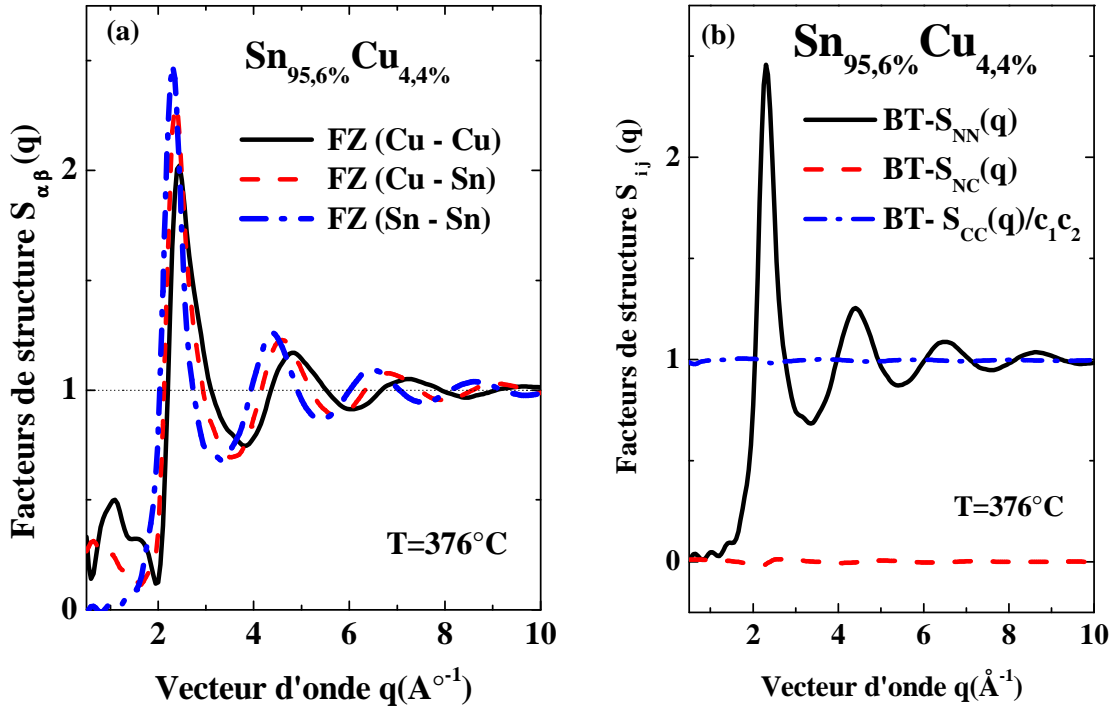
**Tableau 5.1** : Paramètres structuraux  $r_{ij}$  et  $N_{ij}^1$  de l'alliage liquide  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$  à  $376^\circ\text{C}$ .

Coordination	$r_{ij}$ (Å)	$N_{ij}^1$
<b>Cu-Cu</b>	2,79	0,27
<b>Cu-Sn</b>	2,95	6,63
<b>Sn-Cu</b>	2,95	0,30
<b>Sn-Sn</b>	3,11	7,60

La valeur calculée de  $\eta_{12} = \eta_{21} = 0,1173$  est positive et montre ainsi que l'alliage  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$  est hétérocoordonné.

#### 2.1.4. Facteurs de structures partiels

Les facteurs de structures sont calculés par transformée de Fourier des trois fonctions de distribution partielles. Nous présentons tout d'abord sur la figure (5.4.a) les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman et sur la figure (5.4.b) les facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton obtenus à partir du modèle LOMP avec la fonction diélectrique d'IU et le concept de valences effectives pour le cuivre liquide. Les facteurs de structures Bhatia-Thornton montrent clairement une fois de plus que l'alliage étudié est hétérocoordonné car la fonction  $S_{cc}(q) / (c_1 c_2)$  est inférieur à l'unité pour  $q$  tendant vers zéro.

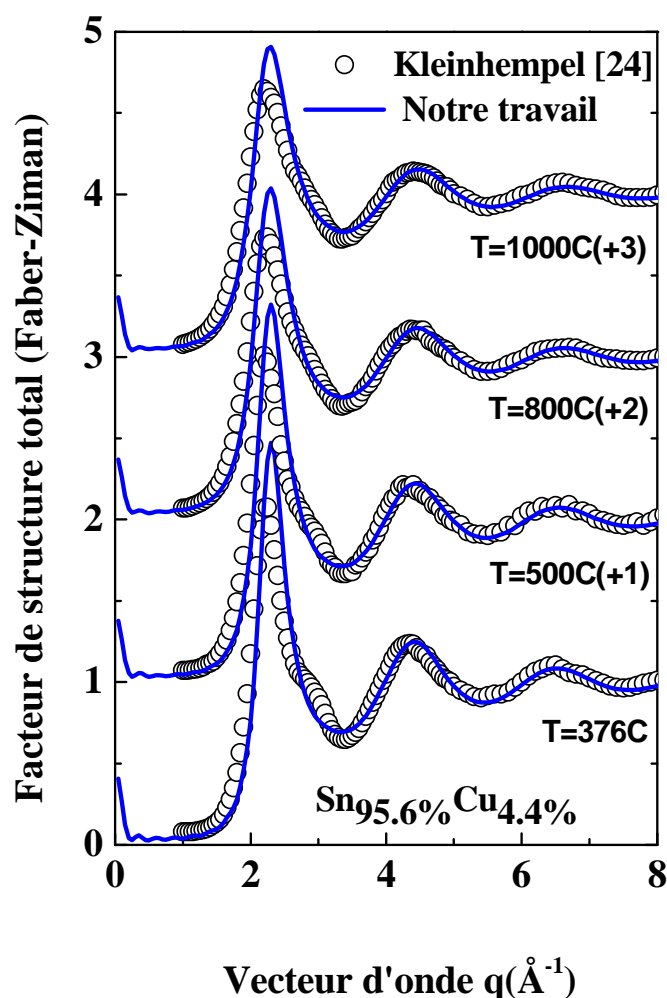


**Figure 5.4:** a) Facteurs de structure partiels de Faber-Ziman calculés par DM avec 4000 atomes à partir du pseudopotentiel LOMP. b) Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton. Au-dessous de  $q < 0,5 \text{\AA}^{-1}$ , les oscillations dues à la transformée de Fourier sont non physiques.

### 2.1.5. Facteur de structure total

A partir des facteurs de structures partiels décrits précédemment, nous calculons le facteur de structure total à différentes températures. Il est comparé (figure 5.5) aux expériences de diffraction des rayons X de Kleinhempel *et al.* [24]. Le premier pic du facteur de structure est en moins bon accord que pour l'étain pur avec le seul résultat expérimental que nous connaissons, par contre les oscillations et l'amortissement sont parfaitement représentés. La qualité de transférabilité du modèle de pseudopotentiel LOMP des métaux purs aux alliages, est donc vérifiée.

Dans la suite de cette section, on utilise la même méthode pour étudier la structure des autres alliages. Dans ce qui suit on ne présentera que les résultats du facteur de structure total en fonction de la température, puis les résultats de l'interdiffusion et de la viscosité de cisaillement.



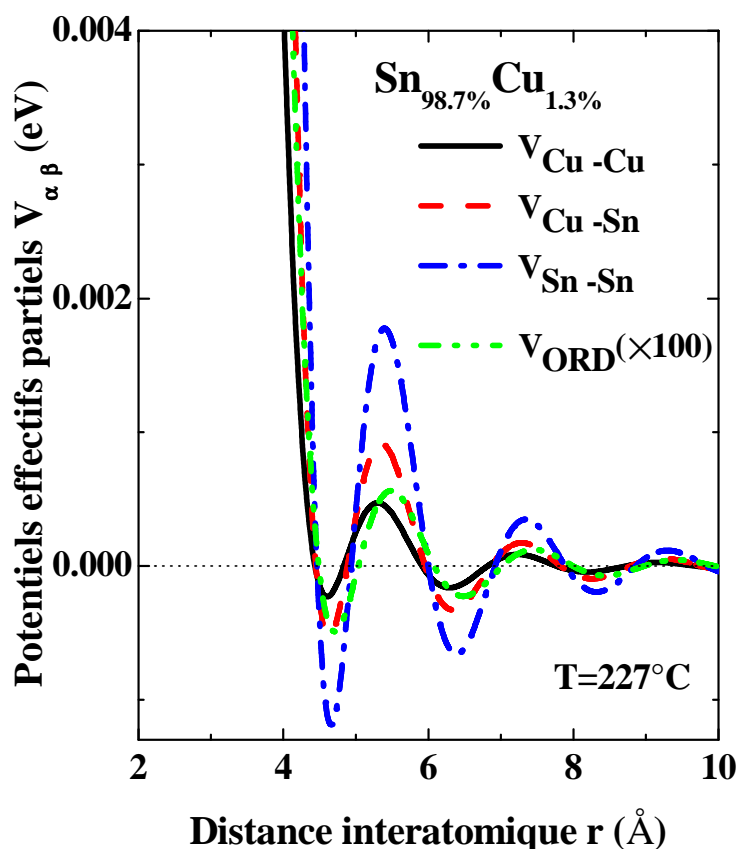
**Figure 5.5:** Facteur de structure total de l'alliage liquide  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$  à différentes températures. Les cercles ouverts représentent les expériences de Kleinhempel et al. [24].

### 3.2. Etude de la structure de l'alliage eutectique $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$

L'alliage  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  présente un avantage : il est plus économique sur le marché. Il a un point de fusion de  $227^\circ\text{C}$ . L'alliage  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  liquide a été utilisé pour le brasage (assemblage) 'à la vague' [25, 26]. Cet alliage riche en étain a l'inconvénient de dissoudre le substrat en cuivre. Il y a formation de précipités intermétalliques au fond de la soudure.

### 3.2.1. Potentiels effectifs partiels

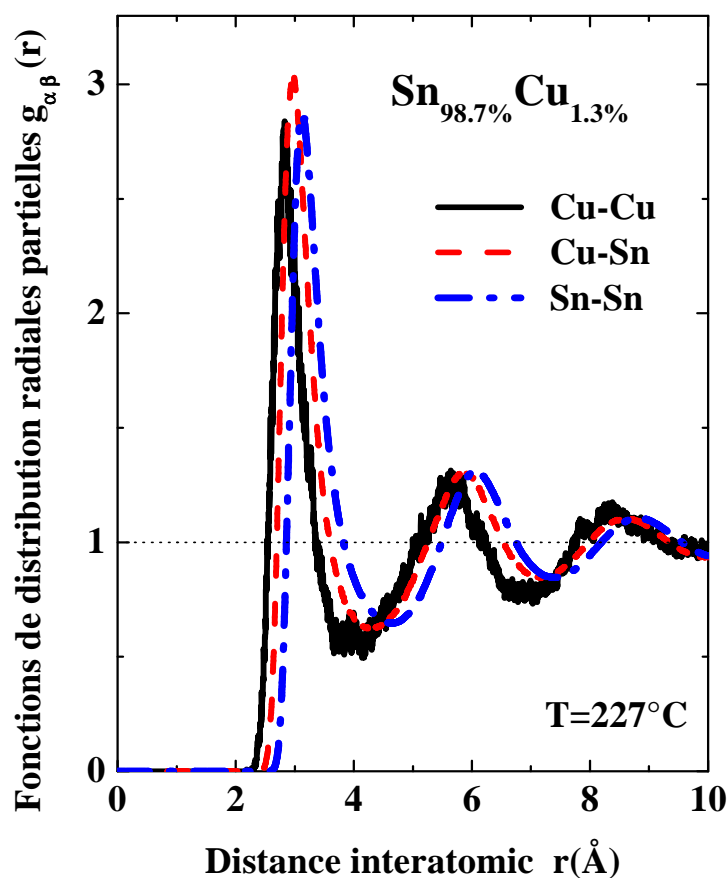
Les trois potentiels effectifs de l'alliage  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  sont calculés par le pseudopotentiel LOMP à  $T=227^\circ\text{C}$  en utilisant les mêmes paramètres que pour l'alliage précédent. Le résultat est présenté sur la figure (5.6). On remarque que les trois potentiels effectifs ont un minimum voisin de  $r \sim 4,64\text{\AA}$ . Le potentiel caractérisant l'interaction entre les atomes de l'étain est plus profond, il est de  $-0,0012\text{ eV}$ , tandis que le potentiel croisé se situe entre les deux avec une profondeur en énergie de  $-0,0005\text{ eV}$ . Le potentiel caractérisant l'interaction entre les atomes de cuivre a un minimum de  $-0,0002\text{ eV}$ . Au vu du potentiel d'ordre, la tendance à l'hétérocoordination est moins marquée que pour l'alliage précédent.



**Figure 5.6 :** Potentiels effectifs partiels et potentiel d'ordre de l'alliage  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  liquide à  $227^\circ\text{C}$  et sous pression normale calculée à partir du pseudopotentiel local de Shaw LOMP avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

### 3.2.2. Fonctions de distributions radiales partielles

On utilise 4000 atomes dans la boîte de simulation interagissant via les trois potentiels effectifs d'alliage à cette concentration et issus de LOMP. Le nombre d'itérations dans les calculs est de 200000 avec un pas de temps de 1,5 fs. Les trois fonctions de distribution de paires partielles  $g_{\text{Cu-Cu}}(r)$ ,  $g_{\text{Cu-Sn}}(r)$  et  $g_{\text{Sn-Sn}}(r)$  sont présentées sur la figure (5.7). Les petites fluctuations sur  $g_{\text{Cu-Cu}}(r)$  sont dues au petit pourcentage du nombre d'atomes du cuivre dans l'alliage. Pour les mêmes raisons que celles données auparavant pour l'alliage  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$ , la figure (5.7) montre que l'alliage est hétérocoordonné.



**Figure 5.7 :** Fonctions de distribution radiales partielles de l'alliage  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  liquide à  $227^\circ\text{C}$  calculées à partir du pseudopotentiel local de Shaw LOMP avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.



Les distances interatomiques les plus probables  $r_{ij}$  et les nombres de coordination des premiers voisins  $N_{ij}^1$  de l'alliage liquide Sn<sub>98,7</sub>Cu<sub>1,3</sub> à 227 °C sont données dans le tableau (5.2) suivant :

**Tableau 5.2** : Paramètres structuraux  $r_{ij}$  et  $N_{ij}^1$  de l'alliage liquide Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> à 227 °C.

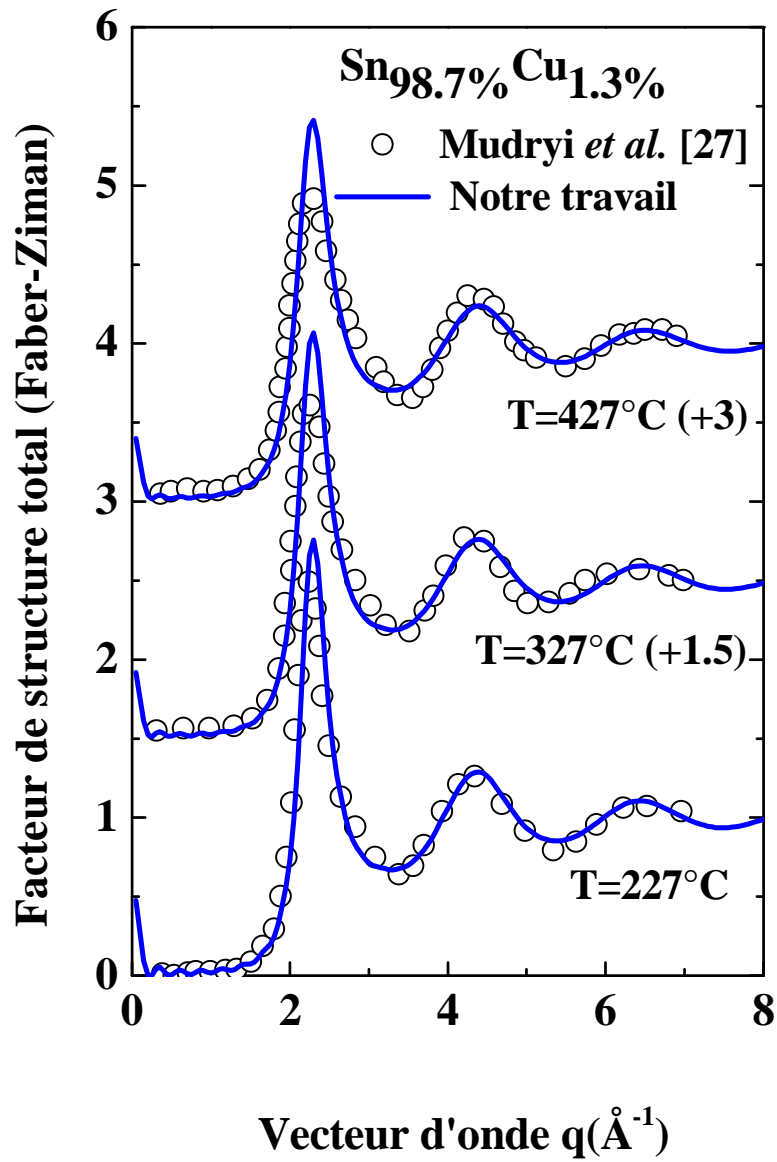
Coordination	$r_{ij}$ (Å)	$N_{ij}^1$
<b>Cu-Cu</b>	2,83	0,09
<b>Cu-Sn</b>	2,97	10,18
<b>Sn-Cu</b>	2,97	0,13
<b>Sn-Sn</b>	3,12	11,88

La valeur calculée de  $n_{12} = n_{21} = 0,1394$  (voir définition dans sous paragraphe 2.1.3.) montre que l'alliage Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> a une tendance à l'hétérocoordination.

### 3.2.3. Facteur de structure total

On calcule le facteur de structure total à partir des facteurs de structure partiels du paragraphe précédent à différentes températures. Les résultats sont présentés sur la figure (5.8) et sont comparés aux données de diffraction de rayon X mesurées par Mudryi et al. [27].

On remarque que nos calculs de DM en fonction de la température sont en très bon accord avec les facteurs de structures de Mudryi *et al.* [27] obtenus par diffraction des rayons X à l'exception de la hauteur du premier pic à hautes températures.



**Figure 5.8 :** Facteur de structure total de l'alliage liquide Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> à différentes températures. Les cercles ouverts représentent les valeurs expérimentales de Mudryi *et al.* [27].

### III. Étude de la structure de l'alliage eutectique Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub>

L'alliage Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub> est un eutectique (figure 5.9), il présente l'avantage d'avoir un point de fusion plus bas (221°C) que celui de Sn<sub>98,7%</sub> Cu<sub>1,3%</sub>, mais il a un coût élevé de près de quatre fois le prix de la soudure traditionnelle étain-plomb. L'alliage Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub> est très utilisé dans les équipements de service alimentaire, de réfrigération, chauffage, climatisation, plomberie [26-29].

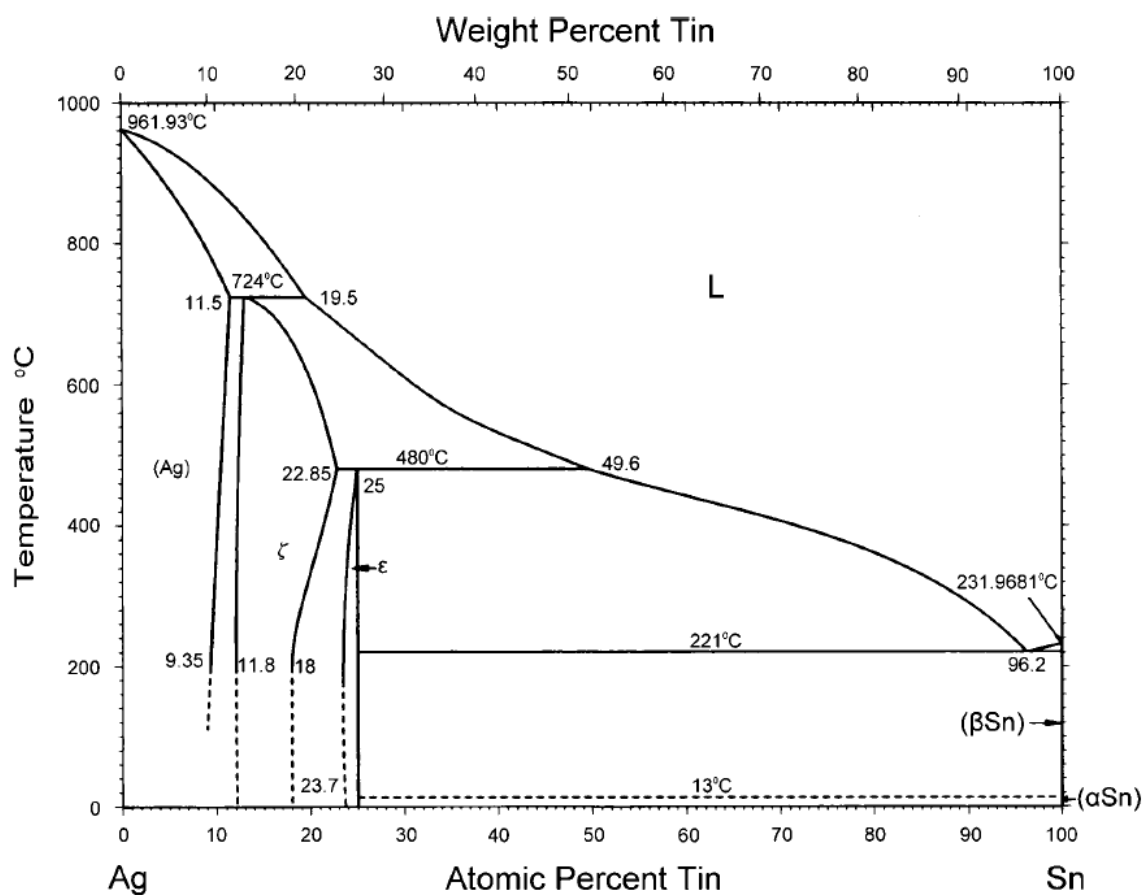
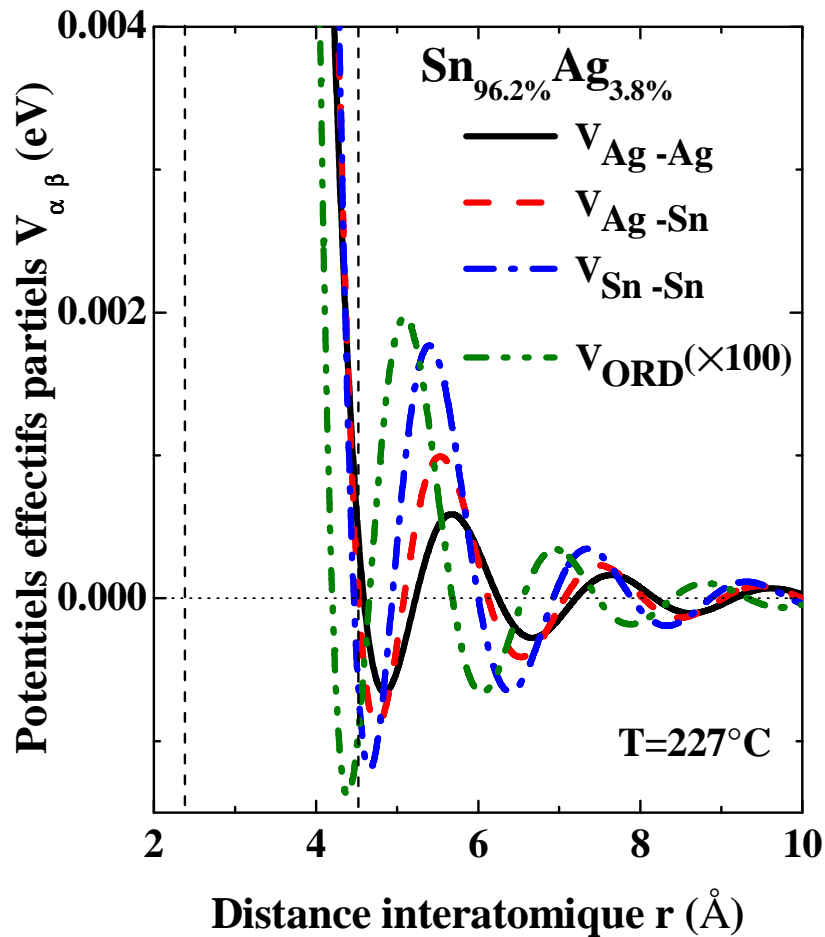


Figure 5.9 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Sn-Ag [29].

#### 3.1. Potentiels effectifs partiels

Les potentiels effectifs de l'alliage Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub> sont calculés par le pseudopotentiel LOMP à T=227°C, les paramètres utilisés sont ceux sélectionnées pour les métaux purs. Les trois potentiels effectifs sont présentés sur la figure (5.10). On remarque que les trois potentiels effectifs ont des minimums décalés. Le potentiel caractérisant l'interaction entre les atomes

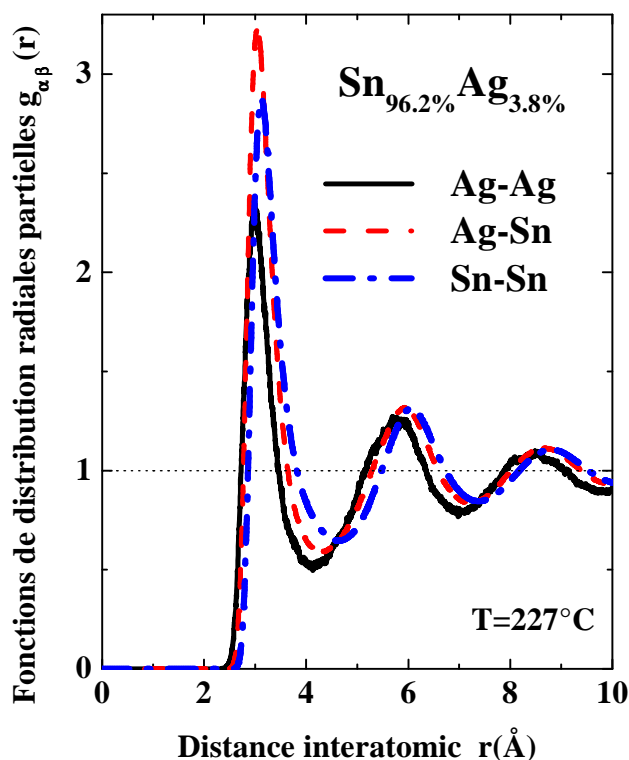
d'étain est le plus profond ( $-0,0012$  eV à  $r = 4,66\text{\AA}$ ). Le potentiel croisé se situe entre les deux ( $r = 4,75\text{\AA}$  à  $-0,0008$  eV). Le potentiel caractérisant l'interaction entre les atomes de l'argent se situe à  $r = 4,84\text{\AA}$  qui correspond à  $V_{\min} = -0,0006$  eV .



**Figure 5.10** : Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  liquide à  $227\text{ °C}$  et sous pression normale calculée par DM à partir du pseudopotentiel local de Shaw LOMP et avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

### 3.2. Fonctions de distributions radiales partielles

On utilise 4000 atomes dans la boîte de simulation qui évoluent pendant 200000 itérations. Les trois fonctions de distribution de paires partielles  $g_{\text{Ag-Ag}}(r)$ ,  $g_{\text{Ag-Sn}}(r)$  et  $g_{\text{Sn-Sn}}(r)$ , issues des trois potentiels effectifs partiels de l'alliage calculés par le pseudopotentiel LOMP, sont présentées sur figure (5.11). La hauteur du premier pic de  $g_{\text{Ag-Sn}}(r)$  étant supérieur à la moyenne des hauteurs de  $g_{\text{Ag-Ag}}(r)$  et  $g_{\text{Sn-Sn}}(r)$ , ceci nous indique une forte tendance à l'hétérocoordination.



**Figure 5.11 :** Fonctions de distribution radiales partielles de l'alliage  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  liquide à  $227^\circ\text{C}$  et sous pression normale calculée par DM à partir du pseudopotentiel local de Shaw LOMP et avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

Les paramètres structuraux que sont les distances interatomiques les plus probables  $r_{ij}$  et les nombres de coordination des premiers voisins  $N_{ij}^1$  de l'alliage liquide Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub> à 227 °C sont donnés dans le tableau (5.3) suivant :

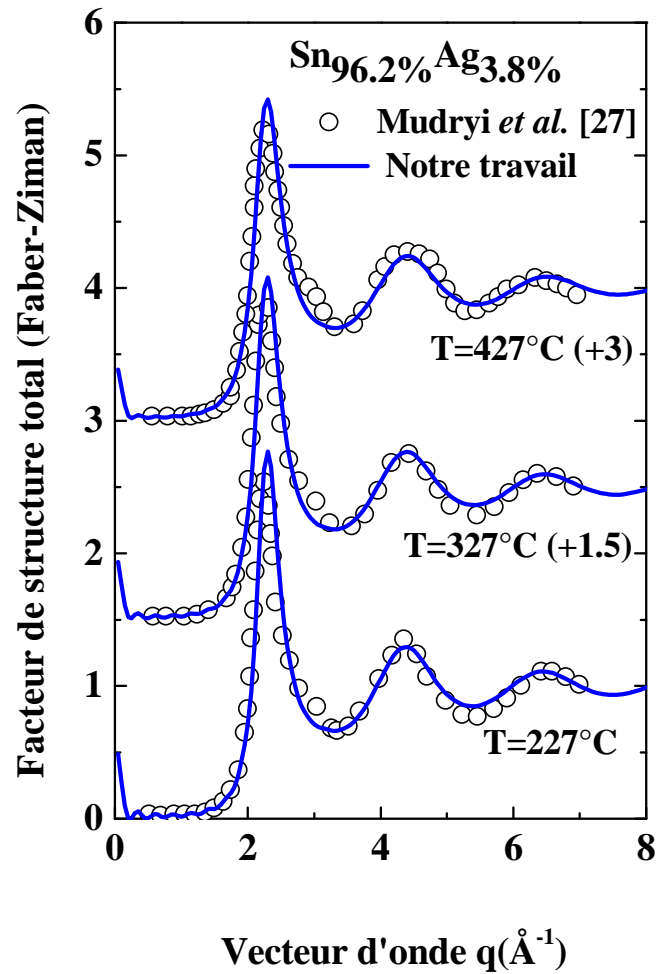
**Tableau 5.3** : Paramètres structuraux  $r_{ij}$  et  $N_{ij}^1$  de l'alliage liquide Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub> à 227 °C.

Coordination	$r_{ij}$ (Å)	$N_{ij}^1$
Ag-Ag	2,99	0,29
Ag-Sn	3,04	10,44
Sn-Ag	3,04	0,41
Sn-Sn	3,12	11,49

La valeur calculée de  $n_{12} = n_{21} = 0,0848$  montre que l'alliage Sn<sub>96,2%</sub>Ag<sub>3,8%</sub> a également une tendance à l'hétérocoordination.

### 3.3. Facteur de structure total

On calcule le facteur de structure total à partir des facteurs de structures partiels à différentes températures. Les résultats sont présentés sur la figure (5.12) et sont comparés aux données de diffraction de rayon X mesurées par Mudryi *et al.* [27].



**Figure 5.12:** Facteur de structure total de l'alliage liquide  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  à différentes températures. Les cercles ouverts représentent les expériences de Mudryi *et al.* [27].

Nos calculs par DM en fonction de la température sont en excellent accord avec les facteurs de structure de Mudryi *et al.* [27] mesurés par diffraction de rayons X.

#### IV. Etude de la diffusion

##### 4.1. Diffusion dans l'alliage Sn<sub>95.6%</sub>Cu<sub>4.4%</sub>

Dans le cas d'un alliage liquide, deux fonctions d'autocorrélation des vitesses partielles  $VAF_{\alpha}^{Self}(t)$  décrivent la diffusion dans l'alliage et relative à chaque espèce d'atome. La fonction d'autocorrélation  $VAF_{\alpha\beta}(t)$  correspond à l'interdiffusion entre les deux espèces de particules. Par commodité, on les note ici :  $VAF_{Cu}^{Self}(t)$ ,  $VAF_{Sn}^{Self}(t)$  et  $VAF_{Cu-Sn}(t)$ . Nos fonctions calculées par dynamique moléculaire (4000 particules) pour des températures différentes, sont présentées sur les figures (5.13.a, b et c). Les coefficients de diffusion correspondant aux différentes températures sont rapportés dans le tableau (5.4). Ils sont également présentés sur la figure (5.13.d).

Nos calculs montrent que les coefficients de diffusions partiels sont tels que :  $D_{Cu-Sn}$  est proche de  $D_{Cu}^{Self}$ , mais tous deux sont plus grands que  $D_{Sn}^{Self}$ . Le coefficient d'interdiffusion  $D_{int}$  calculé selon l'équation (1.46) est également rapporté dans le tableau (5.4). Plus généralement, certains auteurs ont proposé des équations approchées pour calculer le coefficient d'interdiffusion en termes de coefficients d'autodiffusion  $D_{Cu}^{Self}$  et  $D_{Sn}^{Self}$  et des concentrations d'un alliage quelconque. Dans le cas d'un mélange idéal, le système sera caractérisé par un coefficient de diffusion ( $D_{id}^{int} = c_2 D_{Cu}^{Self} + c_1 D_{Sn}^{Self}$ ).

En utilisant l'approximation de Darken (1948) [30, 31], le coefficient d'interdiffusion est calculé par l'équation suivante :  $D_{Dark}^{int} = (c_2 D_{Cu}^{Self} + c_1 D_{Sn}^{Self}) \cdot (c_1 c_2) / S_{cc}(0)$ . On remarque que le coefficient d'interdiffusion caractérisant un mélange idéal devient plus grand si on augmente la température. Dans le cas des soudures sans plomb, il est rare d'utiliser un système de mélange idéal, la valeur de  $S_{cc}(0)$  est loin de la valeur  $c_1 \cdot c_2$ , ceci rend le modèle de mélange idéal inapplicable. Aussi, l'approximation de Darken [30] néglige la corrélation entre les vitesses des particules de différentes espèces. C'est pour ces deux raisons que le résultat le plus cohérent est

celui donné par la dynamique moléculaire  $D_{DM}^{int} = c_2 D_{Cu}^{Self} + c_1 D_{Sn}^{Self} + c_1 c_2 D_{Sn-Cu}^d = \frac{(c_1 c_2)}{S_{cc}(0)} D_{Sn-Cu}$ .

Les différents coefficients de diffusion sont très proches ce qui signifie que deux système constitués par les atomes de l'étain et de cuivre se mélangent facilement et ceci est cohérent avec l'hétérocoordination observée dans la structure.



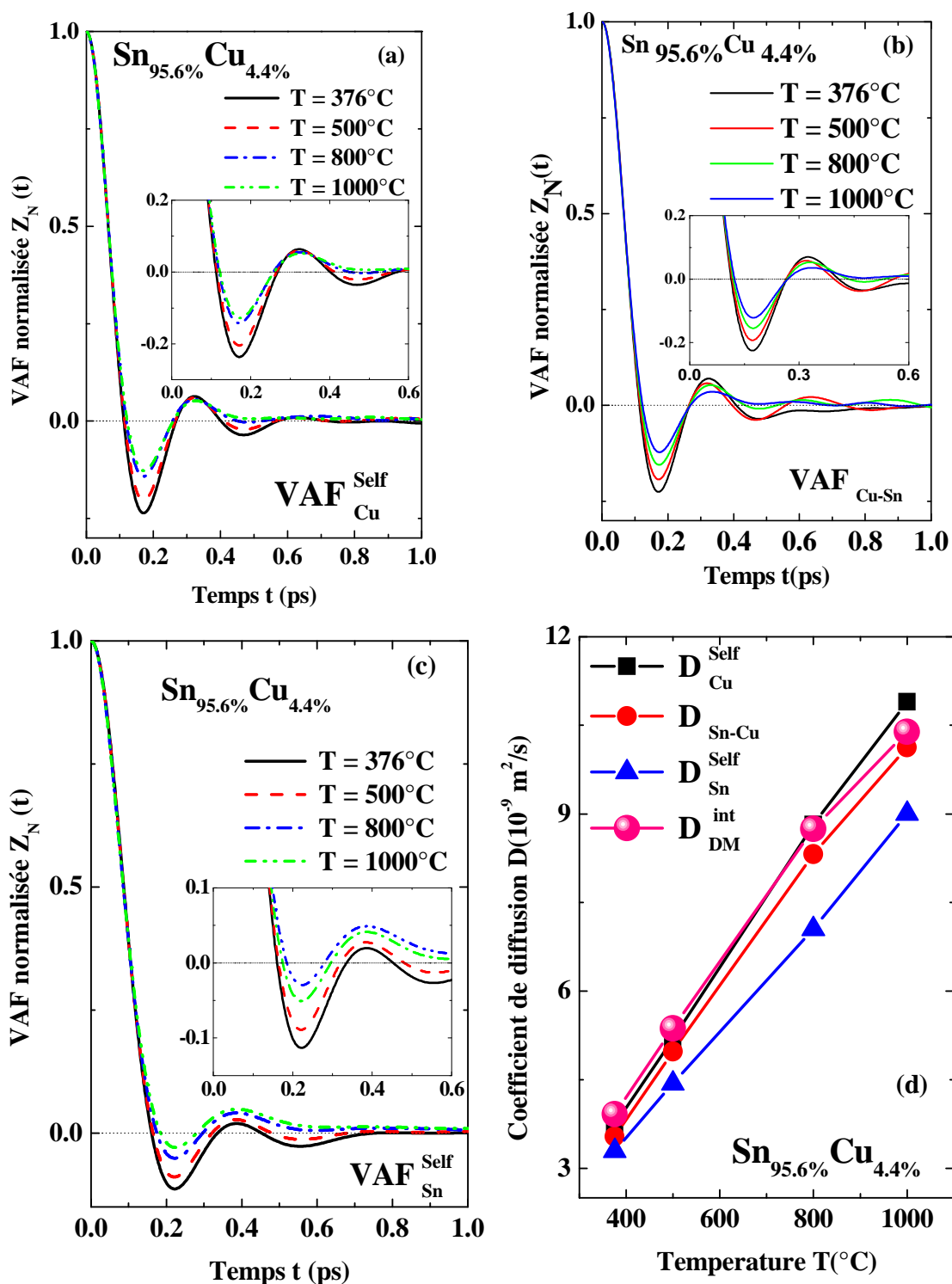


Figure 5.13 : a), b) et c) Fonctions d'autocorrélation partielles des vitesses de l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> en fonction de la température. d) Coefficients de diffusion correspondants en fonction de la température.

**Tableau 3.3.4 :** Les coefficients d'autodiffusion et d'interdiffusion dans l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> sont donnés en (10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/ps) en fonction de la température T(°C).

T(°C)	S <sub>CC</sub> (0)	D <sub>Cu</sub> <sup>Self</sup>	D <sub>Cu-Sn</sub>	D <sub>Sn</sub> <sup>Self</sup>	D <sub>DM</sub> <sup>int</sup>	D <sub>id</sub> <sup>int</sup>	D <sub>Dark</sub> <sup>int</sup>
376	0,038	3,74	3,54	3,29	3,92	3,72	4,11
500	0,039	5,20	4,98	4,44	5,37	5,16	5,56
800	0,040	8,82	8,32	7,05	8,75	8,73	9,18
1000	0,041	10,90	10,13	9,00	10,39	10,82	11,08

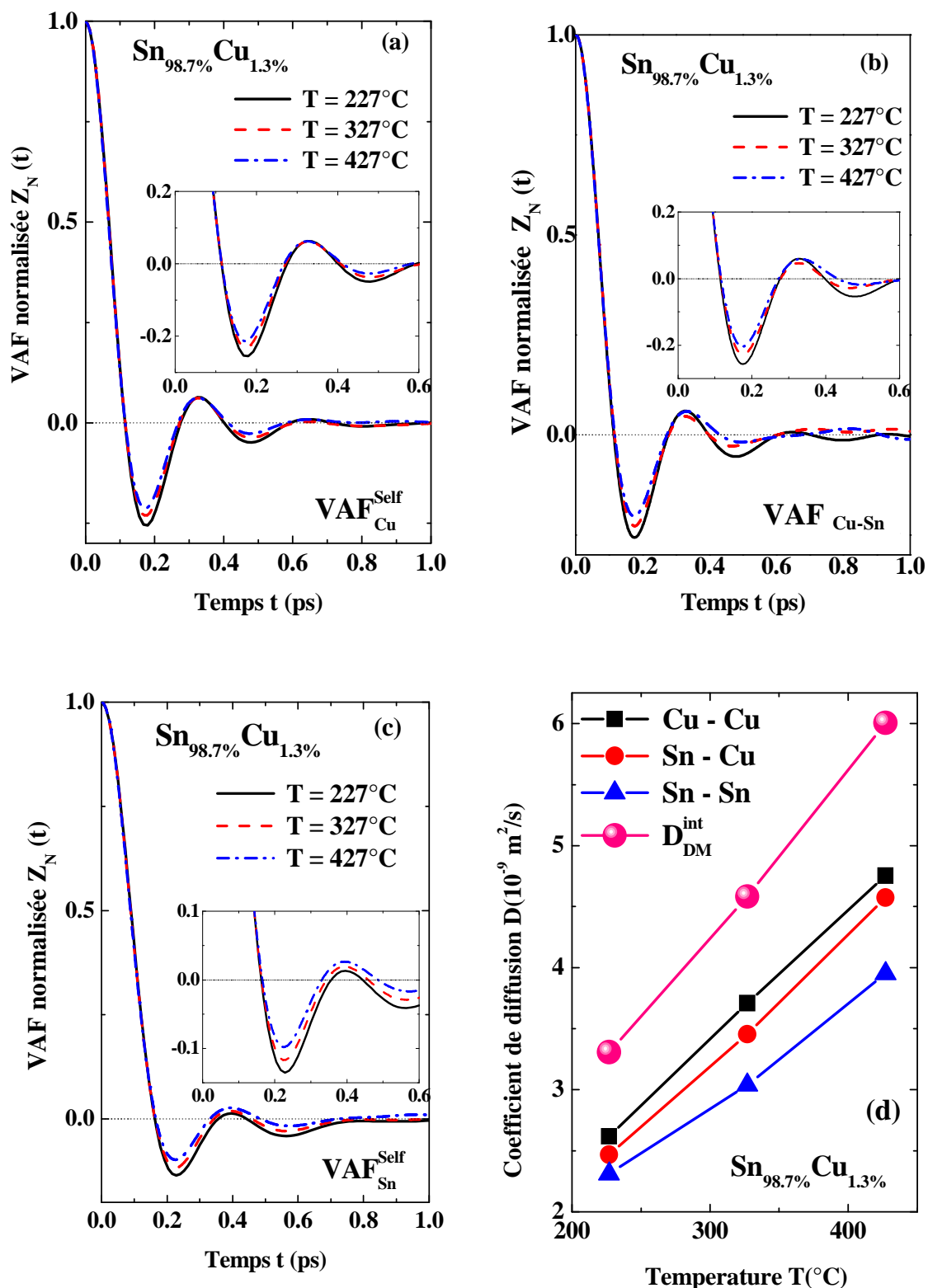
#### 4.2. Diffusion dans l'eutectique Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub>

Les résultats des fonctions d'autocorrélation des vitesses partielles et les coefficients de diffusion correspondants sont présentés sur les figures (5.14.a, b, c et d). Les différents coefficients de diffusion calculés sont reportés sur le tableau (5.5) :

**Tableau 5.5 :** Coefficients d'autodiffusion et d'interdiffusion dans l'alliage Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> exprimés en (10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/ps) en fonction de la température T(°C).

T(°C)	S <sub>CC</sub> (0)	D <sub>Cu</sub> <sup>Self</sup>	D <sub>Cu-Sn</sub>	D <sub>Sn</sub> <sup>Self</sup>	D <sub>DM</sub> <sup>int</sup>	D <sub>id</sub> <sup>int</sup>	D <sub>Dark</sub> <sup>int</sup>
227	0,0097	2,62	2,47	2,31	3,31	2,31	3,50
327	0,0098	3,71	3,46	3,04	4,58	3,05	4,90
427	0,0099	4,75	4,57	3,95	6,01	3,96	6,23

On remarque que les valeurs du coefficient d'interdiffusion  $D_{DM}^{int}$  caractérisant Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> sont très élevées par rapport aux valeurs des différents coefficients de diffusion  $D_{Cu}^{Self}$ ,  $D_{Cu-Sn}$  et  $D_{Sn}^{Self}$ , ce qui n'est pas le cas pour l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub>. Le coefficient caractérisant un mélange idéal est faible devant notre coefficient d'interdiffusion  $D_{DM}^{int}$  qui tient compte de la corrélation entre les atomes, c'est ce qui est déjà été constaté précédemment pour l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub>.



**Figure 5.14 :** a), b) et c) Fonctions d'autocorrélation partielles des vitesses de l'alliage Sn<sub>98.7%</sub>Cu<sub>1.3%</sub>. (d) Coefficients de diffusion correspondants en fonctions de la température.

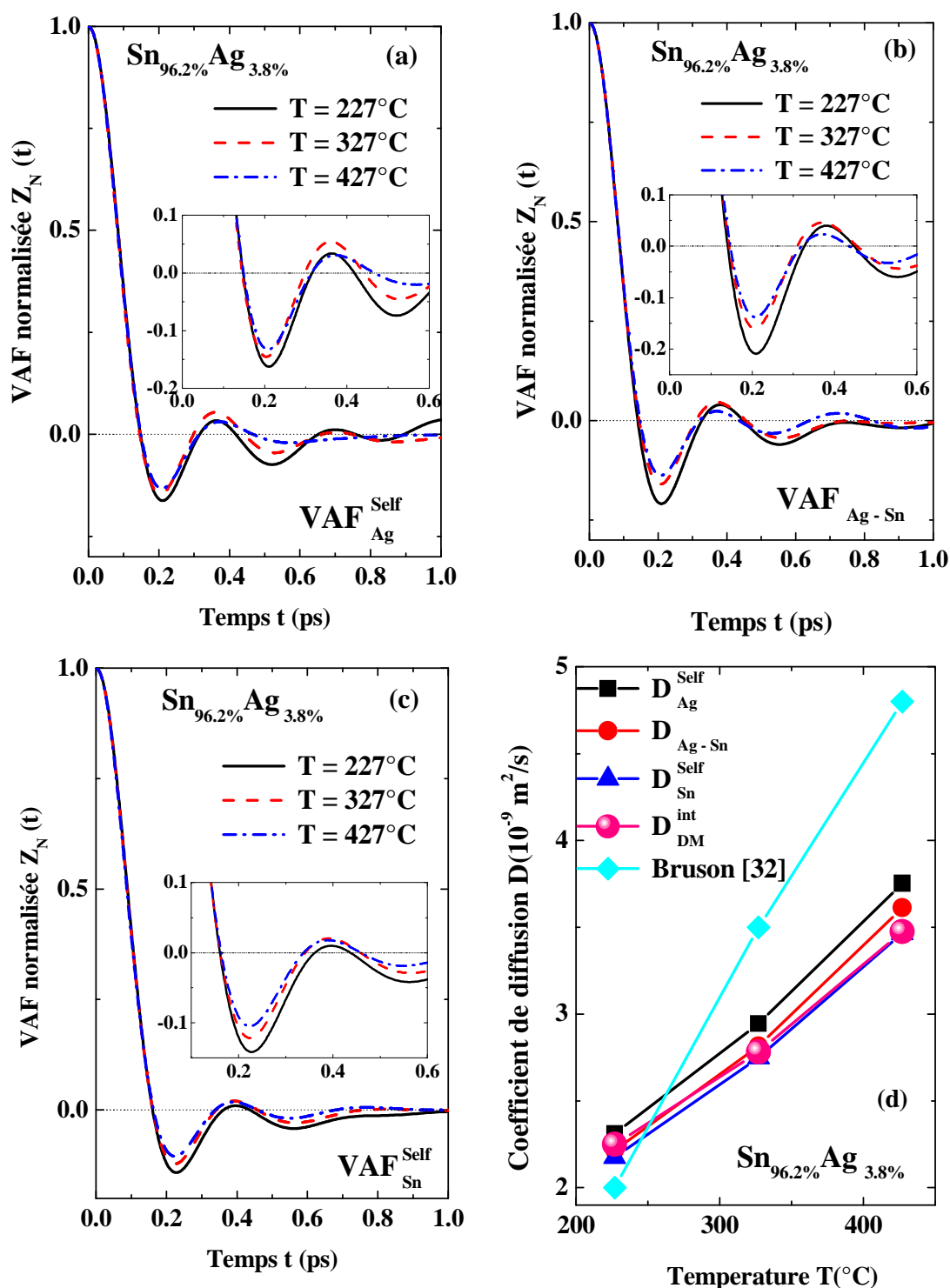
### 4.3. Diffusion dans l'eutectique Sn<sub>96,2%</sub> Ag<sub>3,8%</sub>

Les résultats des fonctions d'autocorrélation de vitesses obtenus par dynamique moléculaire en utilisant le pseudopotentiel de Shaw local LOMP sont représentés sur les figures (5.15.a, b et c) . Les coefficients de diffusion correspondants sont présentés sous forme graphique sur la figure (5.15.d) et rapportés également dans le tableau (5.6).

Dans le cas de cet alliage, on note que  $D_{\text{Ag-Sn}}$  est plus proche de  $D_{\text{Sn}}^{\text{Self}}$ . Les différents coefficients d'interdiffusion sont calculés et sont reportés sur le tableau (5.6) pour être comparés aux mesures de Bruson [32] concernant la diffusion d'argent à l'état de trace dans l'étain pur. On remarque que le coefficient d'hétérodiffusion dépend fortement de la température si on compare à nos résultats d'interdiffusion.

**Tableau 5.6 :** Coefficients d'autodiffusion et d'interdiffusion dans l'alliage Sn<sub>96,2%</sub> Ag<sub>3,8%</sub> sont exprimés en ( $10^{-9}$  m/ps) en fonction de la température T(°C).

T(°C)	S <sub>cc</sub> (0)	$D_{\text{Ag}}^{\text{Self}}$	$D_{\text{Ag-Sn}}$	$D_{\text{Sn}}^{\text{Self}}$	$D_{\text{DM}}^{\text{int}}$	$D_{\text{id}}^{\text{int}}$	$D_{\text{Dark}}^{\text{int}}$
227	0,036	2,31	2,22	2,18	2,25	2,18	2,34
327	0,037	2,95	2,82	2,75	2,78	2,76	2,90
427	0,038	3,75	3,61	3,47	3,47	3,48	3,59



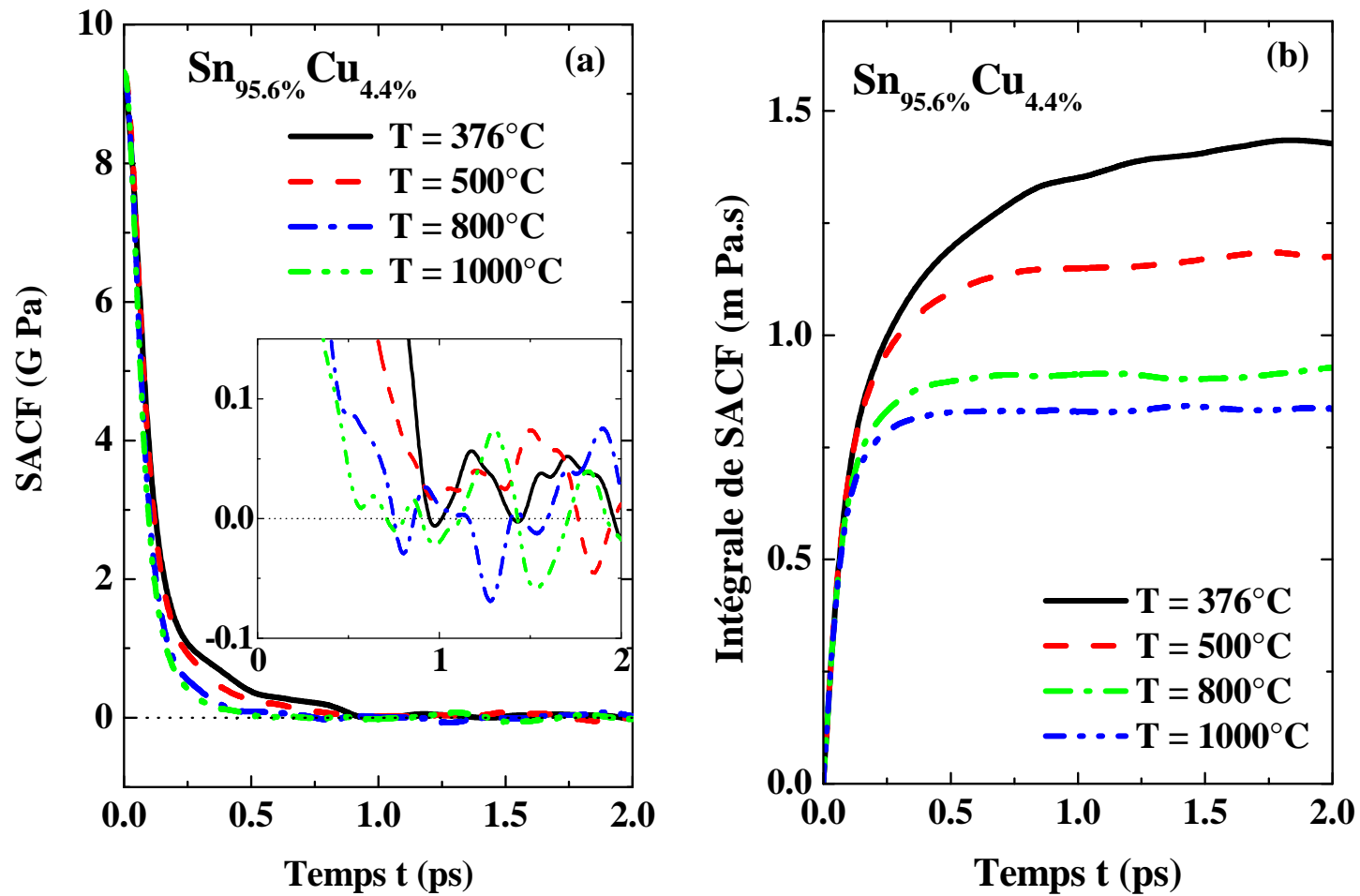
**Figure 5.15 :** a), b) et c) Fonctions d'autocorrélation partielles des vitesses Sn<sub>96.2%</sub>Ag<sub>3.8%</sub> à différentes températures. d) Coefficients de diffusion correspondants en fonction de la température comparés aux résultats d'hétérodiffusion de Bruson [32] d'impurtes d'argent dans l'étain pur.

## V. Etude de la viscosité

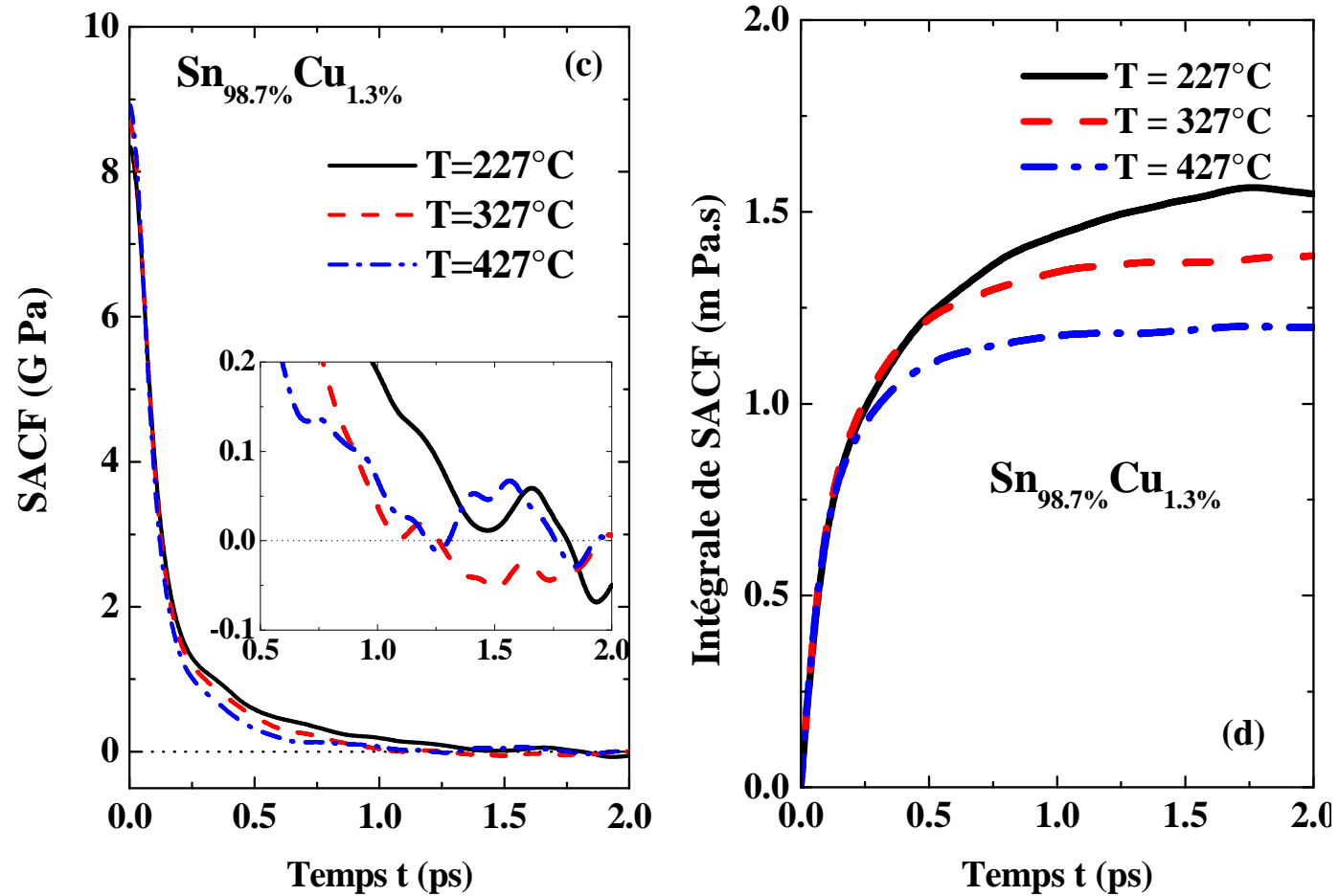
### 5.1. Fonction d'autocorrélation des contraintes des alliages : $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$ , $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$ et $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$

Nous avons calculé la viscosité de cisaillement de l'alliage  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$  et des deux eutectiques  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  et  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  en fonction de la température. Nous avons utilisé une boîte de simulation de 4000 atomes qui évoluent pendant 1 million d'itérations.

Comme pour les métaux purs, nous traçons les fonctions d'autocorrelation de contraintes (Stress Autocorrélation Function : SACF) sur les figures (5.16.a, b et c) et leurs intégrales sur les figures (5.16.b, d et f) pour les alliages  $\text{Sn}_{95,6\%}\text{Cu}_{4,4\%}$ ,  $\text{Sn}_{98,7\%}\text{Cu}_{1,3\%}$  et  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  respectivement.

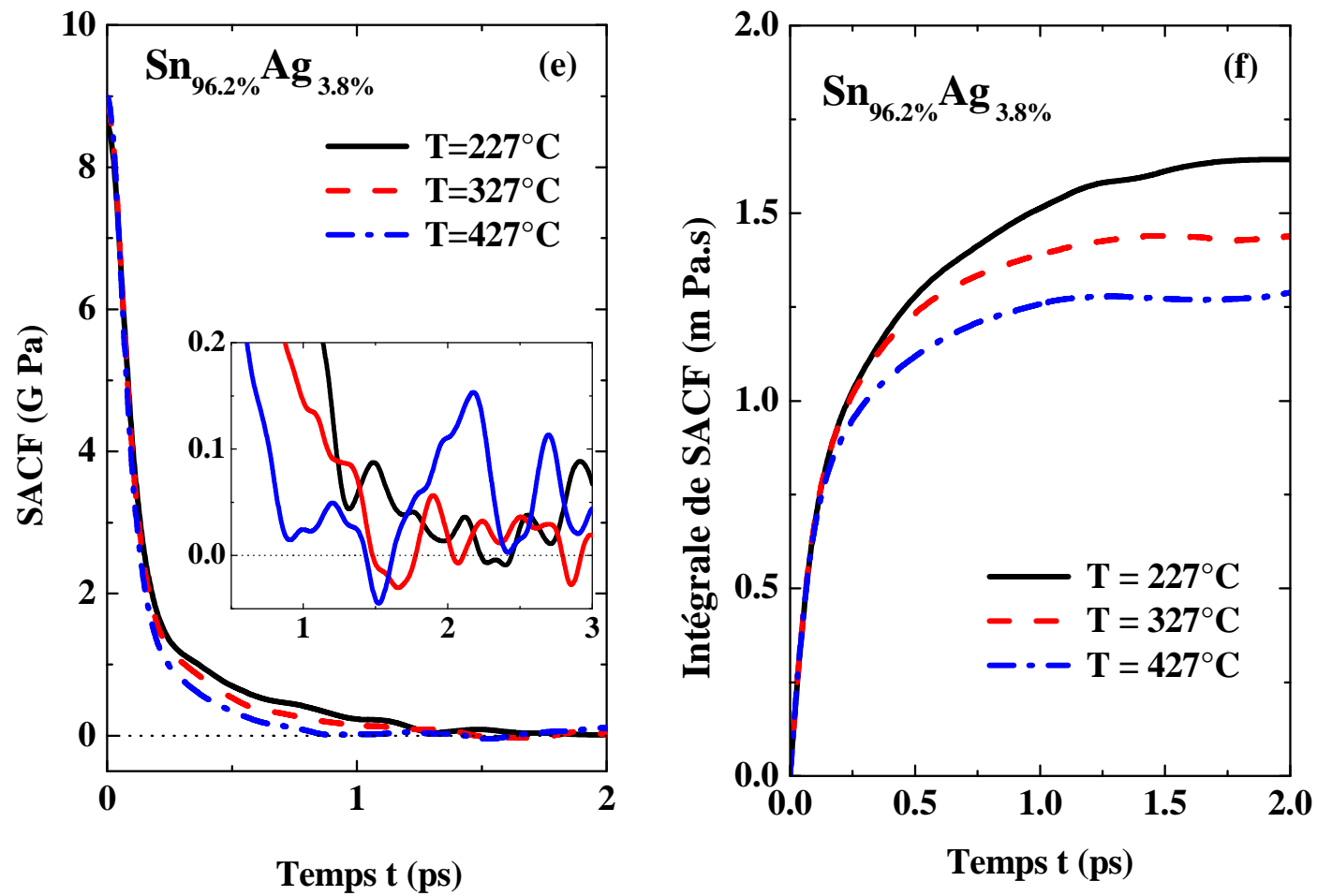


**Figure 5.16 :** a) Fonction d'autocorrélation de contraintes (SACF) pour l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> à différentes températures. b) Intégrales de SACF correspondantes.



**Figure 5.16 :** c) Fonction d'autocorrélation des contraintes (SACF) pour l'alliage Sn<sub>98.7%</sub>Cu<sub>1.3%</sub> à différentes températures. d) Intégrales de SACF correspondantes.





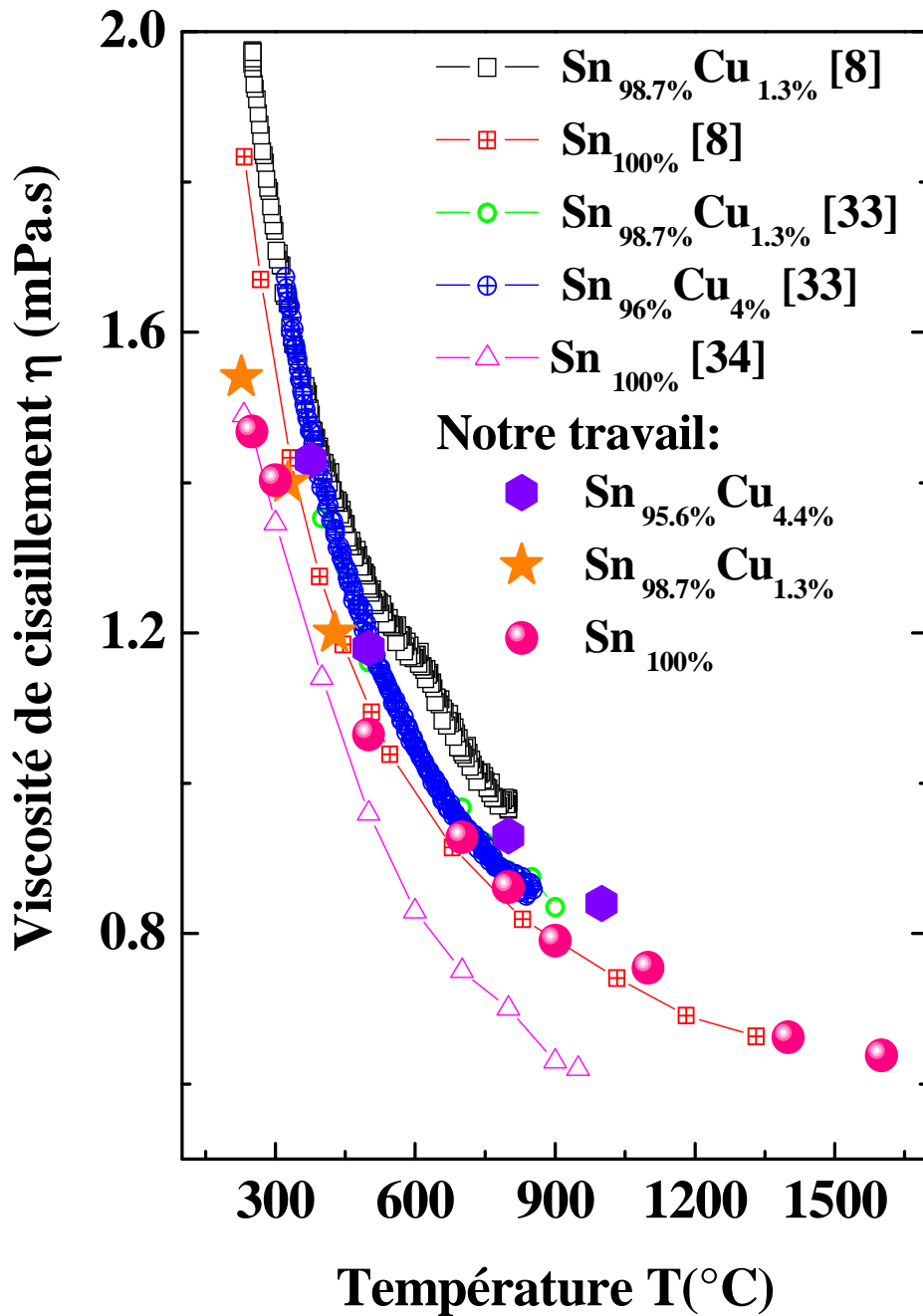
**Figure 5.16 :** e) Fonction d'autocorrélation des contraintes (SACF) de l'alliage Sn<sub>96.2%</sub>Ag<sub>3.8%</sub> à différentes températures.  
f) Intégrales de SACF correspondantes.

## 5.2. Viscosité des alliages Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> et Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> en fonction de la température

Les résultats de viscosité de ces alliages à différentes températures sont calculés par le pseudopotentiel LOMP et par la dynamique moléculaire, en utilisant le formalisme de Green-Kubo. Les valeurs de la viscosité sont déduites de l'intégrale de la fonction d'autocorrelation de contraintes. Les fonctions d'autocorrelation des contraintes (SACF) et leurs intégrales sont représentées jusqu'à 2 ps. Au-delà de cette limite temporelle les calculs deviennent inexacts car les fluctuations augmentent avec le temps. Les fluctuations sont des erreurs dues aux effets liés aux conditions aux limites périodiques. Toutefois, nous devons constater que l'imprécision statistique est beaucoup plus faible à des temps plus petits quand on utilise un temps de calcul élevée. Les fortes fluctuations se reflètent sur la viscosité en fonction du temps, les résultats sont entièrement faux à des temps d'intégration élevés. Nous concluons qu'il n'est pas possible d'obtenir de meilleurs résultats de viscosité à des valeurs de temps très élevés, mais nous amortissons les fluctuations statistiques et les résultats deviennent excellents dans l'intervalle réduisant le temps 0 → 2 ps. On remarque qu'aux températures élevées l'intégrale de la SACF converge très rapidement vers des valeurs constantes. Après environ 2 ps, l'intégrale de SACF reste constante et permet de définir la viscosité de cisaillement.

Nous représentons sur la figure (5.17) la viscosité de cisaillement de l'étain pur, de l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> et de l'eutectique Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> en comparant aux mesures de Plevachuk *et al.* [8] et de Mhiaoui [33]. Les données de Kehr *et al.* [34] sont plus basses et plus éloignées des autres à hautes températures.

Nos résultats de viscosité en utilisant la formule de Green-Kubo sont en très bons accord avec les mesures de Plevachuk *et al.* [8] et de Mhiaoui [33] dans la gamme des températures étudiées. Notre viscosité calculée diminue avec de la température. On remarque une faible augmentation de celle-ci avec la concentration, ceci apparait clairement à haute températures. À 500°C, la viscosité est de 1,04 mPa.s dans le cas de l'étain liquide et de 1,18 mPa.s pour l'alliage Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub>. On remarque que nos calculs effectués pour l'alliage Sn<sub>98,7%</sub>Cu<sub>1,3%</sub> sont très proches des mesures de Mhiaoui [33], tandis que les mesures de Plevachuk *et al.* [8] sont un tout petit peu plus élevées.



**Figure 5.17 :** Viscosité de cisaillement des systèmes :  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sn}_{95.6\%}\text{Cu}_{4.4\%}$ ,  $\text{Sn}_{98.7\%}\text{Cu}_{1.3\%}$  en fonction de la température. Nos résultats sont comparés aux différentes mesures de Plevachuk et al. [8], de Mhiaoui [33] et de Kehr et al. [34].

### 5.3. Viscosité de l'alliage Sn-Cu en fonction de la concentration

A la température de 800°C, l'alliage Sn-Cu est à l'état liquide pour des concentrations d'étain plus grandes de 10% (voir le diagramme de phase). Nos calculs à 800°C de la viscosité de cisaillement en fonction de la concentration montrent que la viscosité de cisaillement diminue progressivement de manière monotone quand la proportion d'étain augmente (figure 5.18).

Sur les deux inserts de la figure (3.3.19), on représente par comparaison, la viscosité de cisaillement du cuivre et de l'étain purs liquides en fonction de la température. Ces résultats ont été déjà discutés dans les chapitres (III) et (IV). Dans les deux cas, les résultats de Tan et al. [35] sont très élevés par rapport à nos calculs et aux différentes autres mesures. Dans le cas de l'alliage étudié Sn - Cu , les valeurs de viscosité de Tan *et al.* sont aussi plus élevées que nos calculs. Nous pensons que nos résultats de viscosité de cisaillement de l'alliage peuvent être pris en considération et doutons des valeurs de Tan compte tenu de leurs résultats pour les métaux purs, notablement plus élevés que les mesures des autres expérimentateurs.

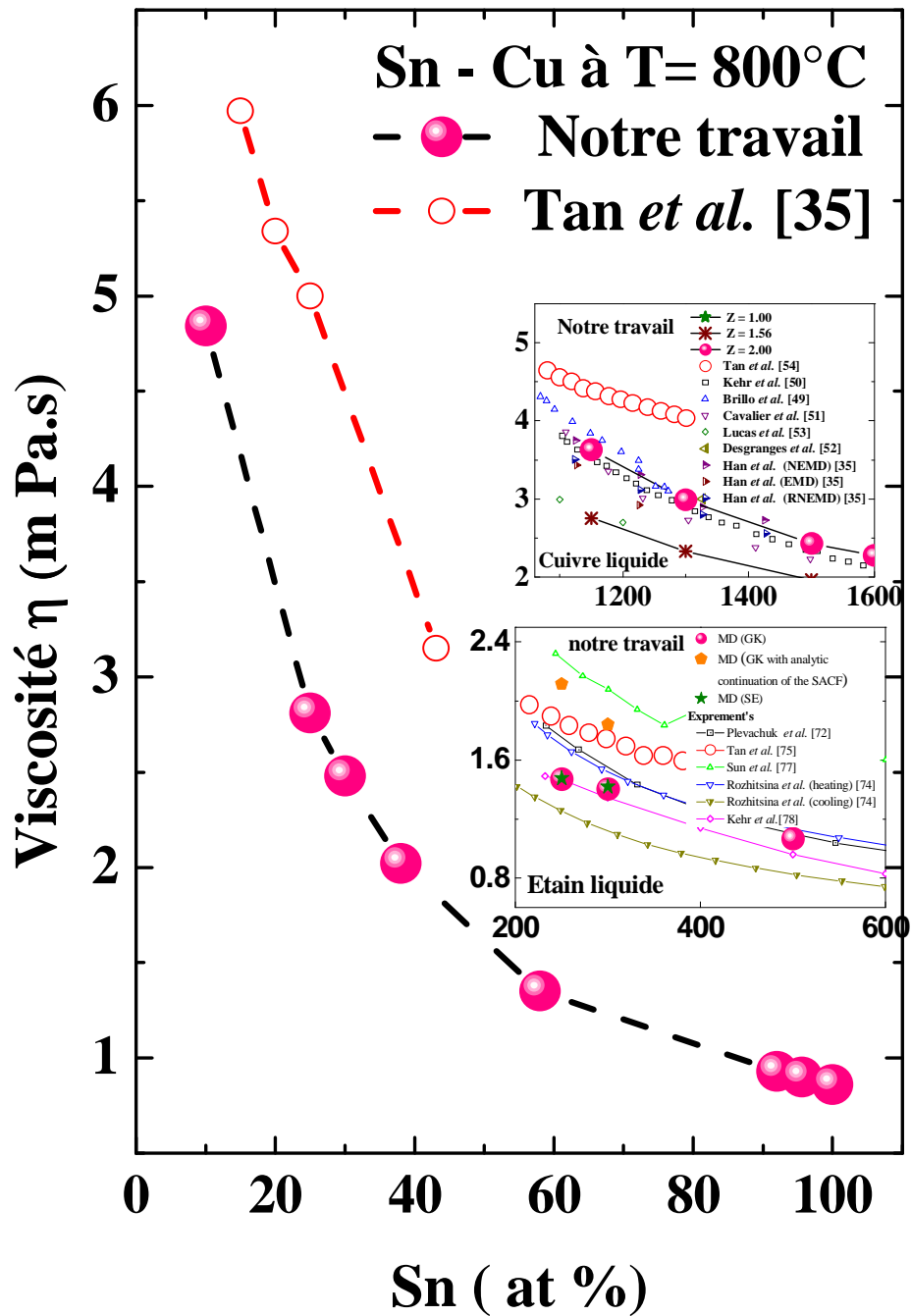
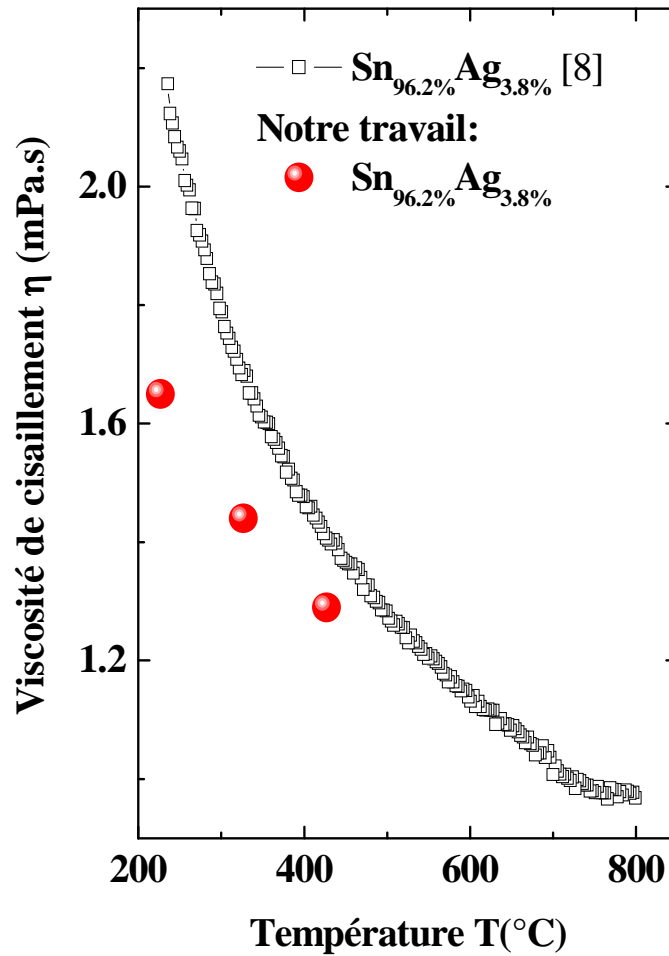


Figure 5.18 : Viscosité de cisaillement de l'alliage Sn-Cu à 800 °C en fonction de la concentration. Nos résultats sont comparés aux différentes mesures de Tan *et al.*[35]

#### 5.4. Viscosité de l'alliage $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$ en fonction de la température

Nos résultats des calculs de la viscosité de cisaillement pour l'eutectique  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  en fonction de la température sont présentés sur la figure (5.19).



**Figure 5.19** : Viscosité de cisaillement de l'alliage  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  en fonction de la température. Nos résultats sont comparés aux différentes mesures de Plevachuk *et al.* [8].

On remarque que nos valeurs de viscosité de cisaillement de l'alliage  $\text{Sn}_{96,2\%}\text{Ag}_{3,8\%}$  sont inférieures aux mesures de Plevachuk *et al.* [8] et s'en rapprochent à des températures plus élevées.

## VI. Conclusion

Le calcul des grandeurs de transport atomique comme le coefficient de diffusion et la viscosité de cisaillement des soudures sans plomb (alliages dilués à base d'étain avec une faible concentration de métal noble) nous permet de prévoir l'influence de la concentration des additifs (Cu, Ag,...) et de la température sur ces deux grandeurs qui restent extrêmement difficiles à mesurer. Nos calculs de viscosité de cisaillement sont en bon accord avec les différentes mesures existantes. Nous avons déjà fait observer que les mesures d'autodiffusion dans les métaux purs étaient très imprécises (dispersion pouvant aller à 800%). Pour le cas particulier des soudures sans plomb, il n'existe que très peu de mesures de diffusion. Le seul résultat connu est celui concernant la diffusion d'argent dans de l'étain pur donnée par Bruson. Ce manque de données expérimentales justifie pleinement l'intérêt que l'on peut accorder aux méthodes de simulations numériques. Cependant, le préalable est la modélisation des interactions dans le liquide. Dans le cas des alliages étudiés, il s'agit du modèle de pseudopotentiel LOMP associé au concept des valences effectives.

## Bibliographie

1. O. Madara, O.K. Gul. Engineering design: a practical guide. Trafford Publishing. p. 445. (2004).
2. J. I. Akhter, E. Ahmed, M. Ahmad, Materials Chemistry and Physics **93**, 504 (2005).
3. F. Zahid, G.M. Bhuiyan, S. Sultana, M.A. Khalaque, R.I.M.A. Rashid, S.M.M. Rahman, Phys. Status. Solidi. (b), **215**, 987 (1999).
4. Y. Rosenfeld, J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 5415 (1999).
5. E. L. Cussler, Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, (1984).
6. K. J. Puttlitz, K. A. Stalter. Hand book of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, New York, USA, (2004).
7. K. Suganuma, Soldering in Electronics, New York, USA, (2004).
8. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, W. Hoyer and I. Kaban, J. Mater. Sci. **41**, 4632 (2006).
9. S. Ichimaru and K. Utsumi; Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981).
10. J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **26**, 1754 (1982).
11. L. Dagens, J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 1167 (1977).
12. J. M. Wills, W. A. Harrison, Phys. Rev. B **28**, 4363 (1983).
13. C. Regnaut, E. Fusco and J. P. Badiali, Phys. Rev. B **31**, 771 (1985).
14. J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **10**, 3075 (1974).
15. J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **16**, 2537 (1977).
16. O. J. Eder, E. Erdresser, B. Kunsch, H. Stiller, and M. Suda, J. Phys. F **10**, 183 (1980).
17. A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **69**, 1982 (1992).
18. A. M. Vora, Chinese J. Phys. **46**, 426 (2008).
19. P. S. Popel, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg. J. Non-Cryst. Solids: **353**, 3243 (2007).
20. D. Yagodin, P. Popel, V. Filipov. J. Mater. Sci.: **45**, 2035 (2010).
21. J.H. Shim, C.S. Oh, B.J. Lee, D.N. Lee, Z. Metallk., **87**, 205 (1996).
22. G. S. Cargill III and F. Spaepen. J. Non-Cryst. Solids. **43**, 91 (1981).

23. M Matsuurat, H. Wakabayashi, S. Goto, H. Komatsull and K. Fukamichill, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 2077 (1989).
24. R. Kleinhempel, <http://www.tuchemnitz.de/physik/RND/structquery.php> Technische Universität Chemnitz, 2003.
25. T. Ventura, C.M. Gourlay, K. Nogita, T. Nishimura, M. Rappaz, A. K. Dahle, *J. Electronic Mater.* **37**, 32 (2008).
26. M. Ogot, G. Okudan-Kremer, *Engineering design: a practical guide.* (Trafford Publishing. 445, 2004).
27. S. I. Mudryi, I. I. Shtablavyi, V. M. Sklyarchuk, Yu. O. Plevachuk, A. V. Korolyshyn, A. S. Yakymovych, I. M. Shevernoha and B. E. Sidorov, *Materials Science*, **46**, 464 (2011).
28. R. P. Prasad, *Surface mount technology: principles and practice.* Springer. Library of Congress Cataloguing Great Britain (1997).
29. J. Shen a, Y.C. Chana, S.Y. Liu b, *Intermetallics*, **16**. 1142 (2008).
30. L.S. Darken, *Trans. AIME*, **180**, 430 (1949).
31. J.-F. Wax, M.R. Johnson, L.E. Bové, and M. Mihalkovic, *Phys. Rev. B* **83**, 144203 (2011).
32. A. Bruson, thèse, université de Nancy, France (1980).
33. Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Hoyer W., and Kaban I. *J. Matter Sci.*, (2006).
34. S. Mhiaoui, these, université de Metz, France (2007).
35. M. Tan, B. Xiufang, X. Xianying, Z. Yanning, G. Jing, S. Baoan; *Physica. B, Cond. Matter*: **387**, (2007).



EPJ Web of Conferences 15, 01013 (2011)

DOI: 10.1051/epjconf/20111501013

© Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2011

## Diffusion coefficient of copper, tin and copper tin alloy

Mouas Mohamed<sup>1,2</sup>, Gasser Jean-Georges<sup>2</sup>, Hellal Slimane<sup>3</sup>, Grosdidier Benoît<sup>2</sup>, Makradi Ahmed<sup>1</sup> and Belouettar Salim

<sup>1</sup> Centre de recherche public Henri Tudor, Technoport, Avenue John F. Kennedy, 29, Esch-Sur-Alzette, Luxembourg. (E mail [mouas@univ-metz.fr](mailto:mouas@univ-metz.fr)).

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique des Milieux Denses (L.P.M.D.) Institut de Chimie, Physique et Matériaux, Université Paul Verlaine – Metz, 1, Bd D. F. Arago 57078 Metz Cedex 3, France.

<sup>3</sup> Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (L.P.C.Q.), Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tizi-Ouzou, Campus de Hasnaoua, 15000 Tizi-Ouzou, Algeria.

**Abstract.** Pseudopotential formalism is used to construct an ionic effective potential (ion-ion potential screened by electrons). Molecular Dynamics is used in conjunction with the constructed effective potential to get the atomic structure factor of the pure components copper and tin which are compared to the experimental ones.

We selected the Shaw Optimized Model Potential having proved that it adequately describes the atomic structure, we used it to calculate the velocity autocorrelation function and to deduce the self diffusion of pure metals: copper, tin and the diffusion coefficient of copper in the Sn<sub>95.6%</sub>Cu<sub>4.4%</sub>.

### 1 Introduction

The study of diffusion in liquid metals is of scientific importance as well as potential application in material science, physics and chemistry field [1 to 4]. The traditional lead-tin solders have been widely used in the industry for a long time. The lead poisoning commonly occurs following prolonged exposure to lead or lead compounds. The damage often is induced slowly, but definitely, it is now well recognized as a health threat. The solder materials containing lead are replaced by lead free solder materials in electronic products.

To study the atomic transport properties of liquid tin and copper which are depended both on the electronic and the ionic structure, we use the pseudopotential formalism to construct an ionic effective potential (ion-ion potential screened by electrons). Molecular Dynamics is used in conjunction with the constructed effective potential to get the atomic structure factor of pure copper and tin and the Sn<sub>95.6%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> alloy which is a well known lead free solder. Our methodology is to use a local pseudopotential [5], to fit the core parameter on the atomic structure of the pure metal which is a very severe criterium. For noble

metals we used the concept of effective valence [6]. Then we calculate consistently the velocity autocorrelation function and we deduce the self diffusion of pure metals: copper, tin and the diffusion coefficient of copper in the Sn<sub>95.6%</sub>Cu<sub>4.4%</sub>.

We used the local Optimised Model Potential (OMP) proposed by Shaw [5] and the Ichimaru-Utsumi [7] dielectric function. We use Z=4 as chemical valence for tin, and  $Z_{eff}=1.56$  [6] for copper taken from the bibliography.

The structure calculation was performed by molecular dynamics (MD) on a 4000 particles NVT system. Our calculated pair correlation functions and structure factors are compared to the experimental ones. We first present the calculation of the ion-ion effective potential. We show that the local Shaw pseudopotential represents very good the structure of the pure metals (what is not true for all pseudopotentials). More, it is transferable to the alloy since a very good agreement is obtained for the copper-tin liquid alloy. We also discuss the coherence with the electronic transport properties such as the diffusion coefficient. Then we conclude. (Unless explicitly stated

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Noncommercial License 3.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any noncommercial medium, provided the original work is properly cited.

Article available at <http://www.epj-conferences.org> or <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20111501013>

otherwise, atomic units are used throughout:  $\hbar = e = m = 1$ ).

## 2 Effective potential

The local pseudo-potential theory is clearly explained in the references [7-9]. The expression of the ion-ion effective potential  $V(r)$  calculated from the pseudo-potential for alloys is given by:

$$V_{(2)}(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = V_{eff_{ab}}(r) = \frac{Z_a Z_b}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int F_{ab}^N \frac{\sin qr}{q} dq \right]$$

Here the quantity  $r$  is the inter-ionic distance. The index  $a$  and  $b$  refer to atoms of type  $a$  and  $b$ .  $Z_a$  et  $Z_b$  are the effective valence characterizing each metals.

The normalized energy wave number characteristic  $F_{ab}^N(q)$  in reciprocal space is defined from the Fourier transform of the local electron-ion model potential:

$$F_{ab}^N(q) = \frac{1}{Z_a Z_b} \left( \frac{\Omega_0 q^3}{4\pi} \right)^2 w_a(q) w_b(q) \frac{\epsilon(q) - 1}{\epsilon(q) [g_{xc}(q) - 1]}$$

Where  $\Omega_0$  is the mean atomic volume. The quantity  $\epsilon(q)$  is the dielectric function, and the function  $g_{xc}(q)$  is the exchange and correlation term. We use the Shaw local pseudo-potential, whose expression in real space is:

$$w_0(r) = \begin{cases} A & r < R_C \\ -\frac{Z_{eff}}{r} & r > R_C \end{cases}$$

For the local Shaw [9] Optimized Model Potential (OMP), the core radius  $R_C$  is given by the optimization condition, ( $A = -Z_{eff}/R_C$ ). The Fourier transform  $w_0(q)$  of  $w_0(r)$  is expressed as:

$$\hat{w}_0(q) = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} w_0(r) d^3r$$

## 3 Molecular dynamics

The structure is calculated by a simulation code. This code uses the standard Verlet [10] algorithm and processes in NVT ensemble. The number of involved particles in the cubic simulation box for pure copper is equal to 4000. More, we consider periodic conditions. The side length is equal to 44.51 Å. The time step  $\delta t$  is equal to  $2 \times 10^{-15}$  s and the number of iterations after thermalization is equal to 20000. The code computes the pair correlation function  $g(r)$  for each configuration and gives the mean value.

$$g_{ab}(r) = \frac{dn_{ab}(r)}{4\pi r^2 \rho_b dr}$$

with  $\rho_b = c_b \times \rho_a$

The partial structure factors are calculated by the Faber Ziman formalism:

$$a_{ab}(q) = 1 + \frac{4\pi\rho_a}{q} \int_0^{\infty} r (g_{ab}(r) - 1) \sin(qr) dr$$

The total structure factor  $S(q)$  is simply obtained from:

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

## 4 Atomic transport properties

The same recorded atomic configurations allow us to calculate the self-diffusion constant  $D$  at a given temperature from the recorded atomic velocities  $v_{i\alpha}(t)$  at time  $t$ , by integral over the velocity autocorrelation function (VAF)  $Z_{ab}(t)$  defined as follows [11-13].

$$Z_{ab}(t) = \frac{1}{3} X_a X_b N (\vec{v}_a(t) - \vec{v}_b(t)) \cdot (\vec{v}_a(0) - \vec{v}_b(0))$$

Where  $N$  is the total number of particles,

$$\vec{v}_a(t) = \frac{1}{N_a} \sum_{l(a)=1}^{N_a} \vec{v}_{l(a)}(t)$$

$N_a$  is the number of  $a$ -type particles,  $\vec{v}_{l(a)}(t)$  is the velocity of the  $a$ -type particle  $l(a)$ .  $Z_{ab}(t)$  is defined as the time correlation function of the relative velocity of the centre of mass of species  $a$  with respect to the center of species  $b$ . It is decomposed into self-contributions,  $Z_{aa}^d(t)$  and distinct contribution:  $Z_{ab}^d(t)$  :

$$Z_{ab}(t) = (1 - \delta_{ab}) Z_{ab}^d(t) + x_a x_b Z_{ab}^d(t)$$

Where  $Z_{ab}^d(t)$  is Kronecker's symbol.

$$Z_{ab}^d(t) = x_b Z_a^d(t) + x_a Z_b^d(t)$$

$Z_a^d(t)$  is the velocity autocorrelation function of a tagged  $a$ -type particle in the fluid. The time integrals of all the  $Z_{ab}(t)$ ,  $Z_{ab}^0(t)$ ,  $Z_{ab}^d(t)$  and  $Z_{ab}^s(t)$  give the associated diffusion coefficients (DC), namely  $D_{ab}$ ,  $D_{ab}^0$ ,  $D_{ab}^d$  and  $D_{ab}^s$  respectively. The  $D_{ab}^s$  is the usual self diffusion coefficients.

$$D_{12} = D_{12}^0 + x_1 x_2 D_{12}^d = D_{12}^0 (1 + \gamma_{12})$$

With  $D_{12}^0 = x_2 D_1^0 + x_1 D_2^0$  and  $\gamma_{12}$  measures the deviation from an ideal mixture, it equals zero when all species are identical.

The interdiffusion coefficient is given:

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

Where  $\theta = x_1 x_2 / S_{cc}(q \rightarrow 0)$  For a nearly ideal mixture

$$\theta = 0, \gamma_{12} = 0. \text{ And therefore } D_{int} = D_{12}^0$$

$S_{cc}(q)$  are the partial Bhatia-Thomson concentration-concentration structure factors.

## 5 Results and discussion

For both metals the density is calculated using Lucas [14] compilation of density as a function of temperature under the form:  $d = a - b(T - T_M)$ , where  $T_M$  is the melting temperature of the metal. These parameters are given in Table 1.

Table 1. Density parameters [14] of the two heavy metals used for our calculations.

Element	copper	tin
$T_M (^{\circ}C)$	1084,5	232
Density value $a$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	7,937	6.986
Density value $b$ ( $g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$ )	7,325	6.38

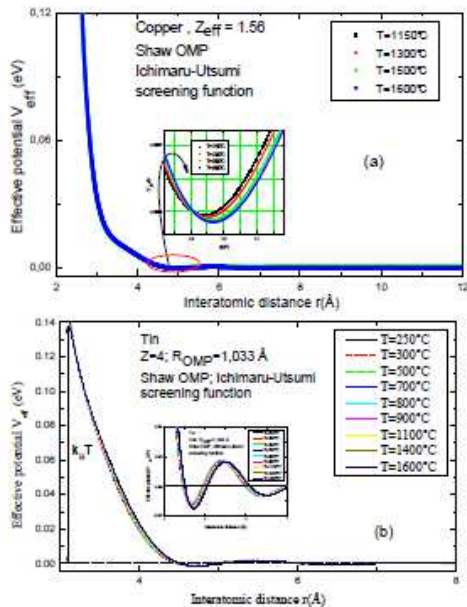


Fig. 1: Ion-ion effective potential for: (a) Copper:  $Z = 1.56$ , (b) tin:  $Z = 4$ .

The effective potentials for liquid copper and tin are calculated, from the OMP local pseudo-potential, with respectively core radius values equal to  $1,57\text{Å}$  and  $1,032\text{Å}$ . For alloys, we work with the same parameters than for pure metals. (see Figure 1).

We then calculate by DM the pair correlation functions which are displayed together with the Waseda's experimental ones. The structure factor is obtained by Fourier transformation. Our calculated curves are compared to experimental ones (copper: figure 2, tin: figure 3). The results are of Waseda [15], Eder (Square) [16], Alemany (Apriangle) [17]

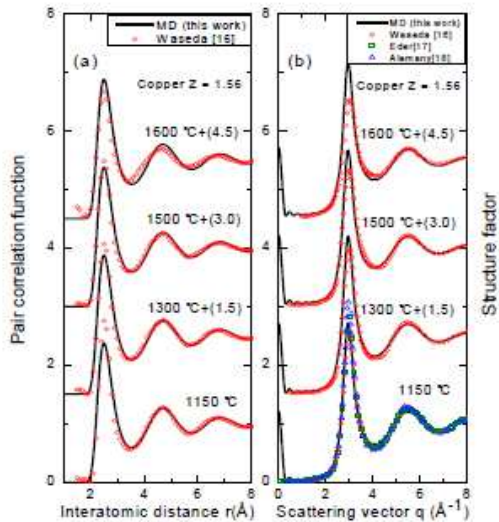


Fig. 2: Experimental Waseda (circle) [15], Eder (Square) [16], Alemany (Apriangle) [17] and computed (full line): (a) pair correlation functions, (b): structure factor for copper.

Our results for the pair correlation are in good agreement with experimental ones. The agreement is better on the structure factor. The choice of the effective valence for copper improves structure factor calculations.

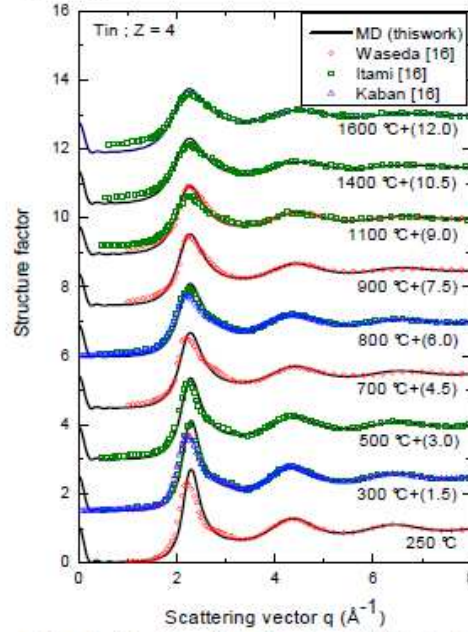


Fig. 3 : Structure factor. Experimental Waseda (circle) [15], Itami (Square) [18], Kaban (Apriangle) [19] and computed (full line).

The velocity autocorrelation function calculated for each metal are presented in figure 4.

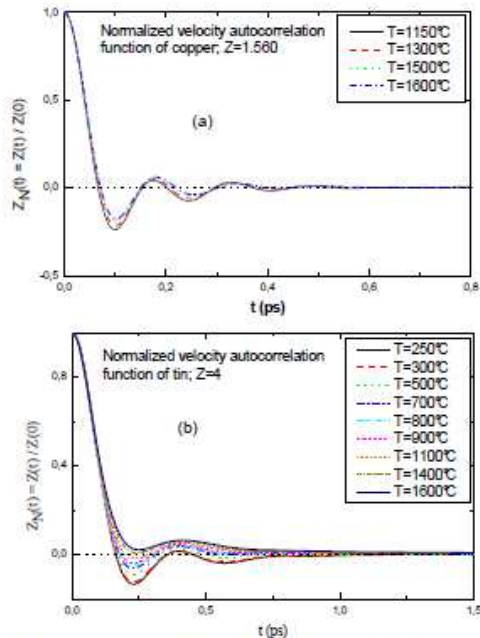


Fig. 4: Normalized velocity autocorrelation function for copper (a), Tin (b) as function of temperature.

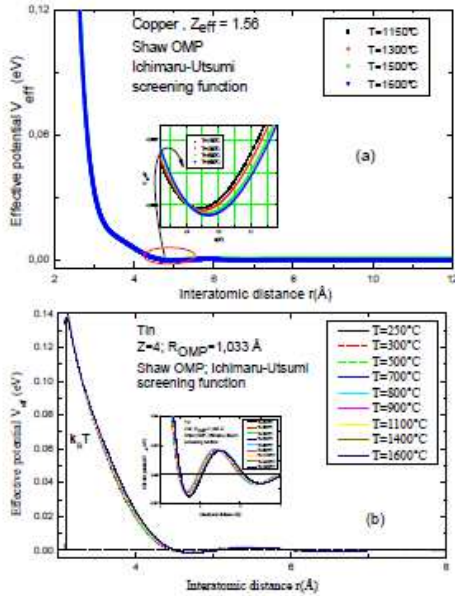


Fig. 1: Ion-ion effective potential for: (a) Copper:  $Z = 1.56$ , (b) tin:  $Z = 4$ .

The effective potentials for liquid copper and tin are calculated, from the OMP local pseudo-potential, with respectively core radius values equal to  $1,57\text{Å}$  and  $1,032\text{Å}$ . For alloys, we work with the same parameters than for pure metals. (see Figure 1).

We then calculate by DM the pair correlation functions which are displayed together with the Waseda's experimental ones. The structure factor is obtained by Fourier transformation. Our calculated curves are compared to experimental ones (copper: figure 2, tin: figure 3). The results are of Waseda [15], Eder (Square) [16], Alemany (Apriangle) [17]

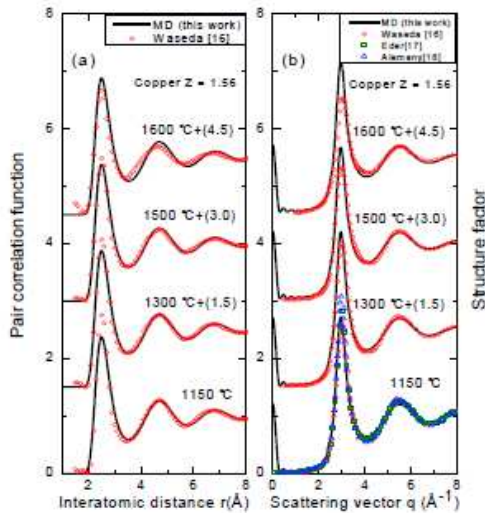


Fig. 2: Experimental Waseda (circle) [15], Eder (Square) [16], Alemany (Apriangle) [17] and computed (full line): (a) pair correlation functions, (b): structure factor for copper.

Our results for the pair correlation are in good agreement with experimental ones. The agreement is better on the structure factor. The choice of the effective valence for copper improves structure factor calculations.

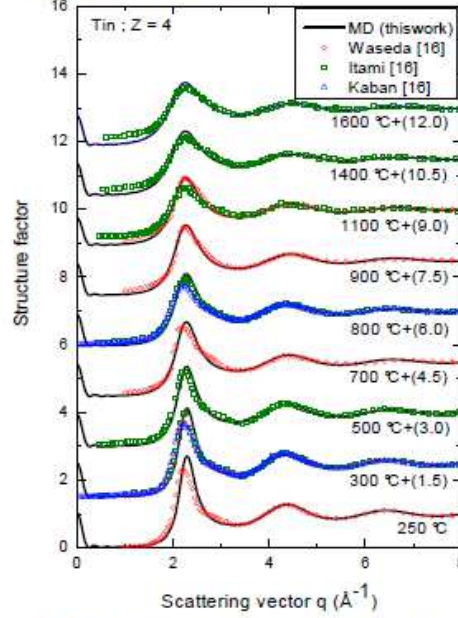


Fig. 3: Structure factor Experimental Waseda (circle) [15], Itami (Square) [18], Kaban (Apriangle) [19] and computed (full line).

The velocity autocorrelation function calculated for each metal are presented in figure 4.

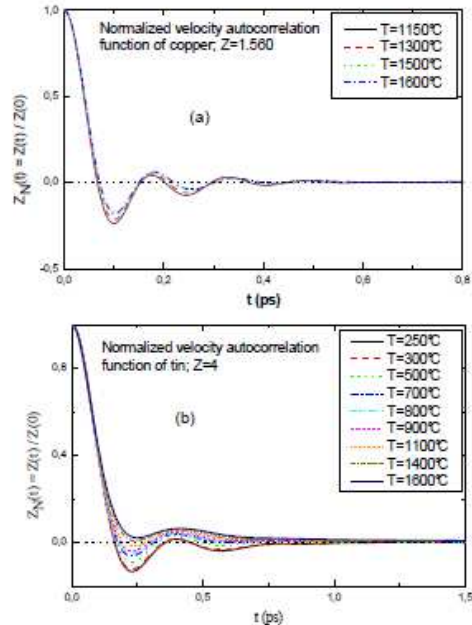


Fig. 4: Normalized velocity autocorrelation function for copper (a), Tin (b) as function of temperature.

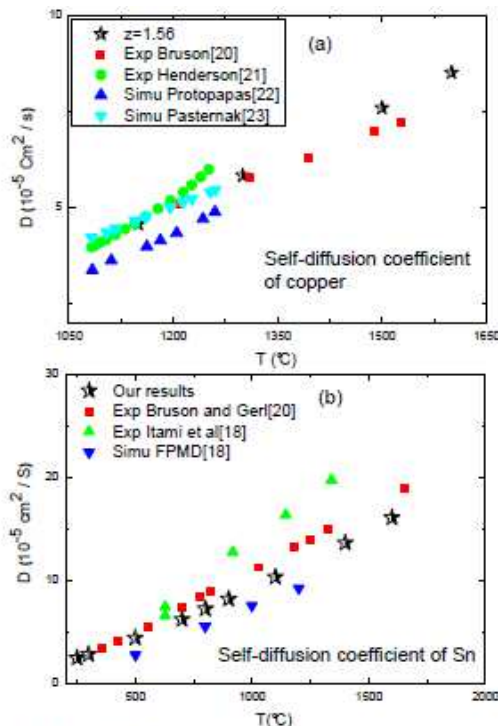


Fig.5 : self diffusion coefficient as function of temperature. (a): Experimental Bruson(square)[20], Henderson (circle)[21], Protopapas(uptriangle) [22], Pasternak(downtriangle) [23].(b): Experimental Bruson(square) [20], Itami(circle) [18], FPMD(uptriangle)[18] . The computed are in (Star).

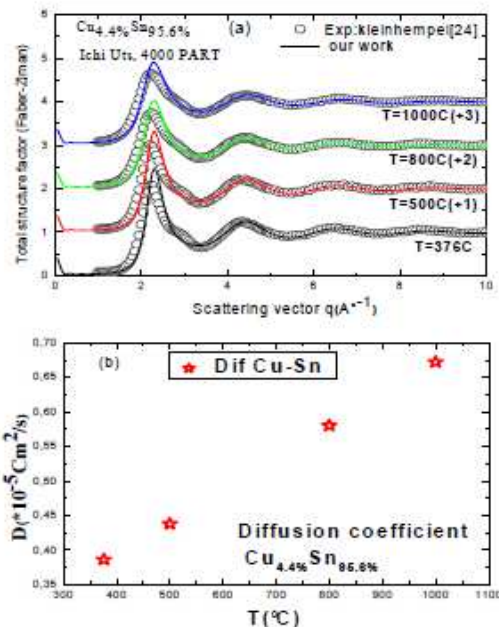


Fig.6 : (a) Experimental Kleinhempel(circle) [24], and computed (full line) total structure factor for Sn<sub>95.4%</sub>Cu<sub>4.4%</sub>. (b) interdiffusion in Sn<sub>95.4%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> as a function of temperature.

The self diffusion results are presented in figure 5. Our results are in good agreement with measurements and theory calculations. The results for Sn<sub>95.4%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> alloy are presented in figure 6.

### 6 Conclusion

With Shaw local potential we are able to describe the structure factor and to calculate the self diffusion of Tin and copper pure metals. The interdiffusion coefficient in Sn<sub>95.4%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> alloy is in good agreement with experimental measurement. The choice of Shaw potential is promising for the study of diffusion in liquid metals since associated with MD it provides realistic values of the self diffusion coefficient.

### References:

- [1] W. Jost, Academic Press, New York 1960.
- [2] E. L. Cussler, Diffusion, Cambridge University Press, 1984.
- [3] T. Iida and R. I. L. Guthrie, Clarendon Press, Oxford 1993.
- [4] H. J. V. Tyrrell, Cambridge University Press, 1984.
- [5] R.W. Shaw, Phys. Rev. B 5 (1972) p.4742.
- [6] J. A. Moriarty, Phys. Rev B, Vol 26, N° 4, 1982.
- [7] S. Ichimaru and K. Utsumi, Phys. Rev. B 24, 7385 (1981).
- [8] J. Hafner and W. Jank, Phys. Rev. B 42, 11530 (1990).
- [9] W. Jank and J. Hafner, Phys. Rev. B 41, 1497 (1990).
- [10] L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967); Phys. Rev. 165, 201 (1968).
- [11] P.A. Egelstaff, An Introduction to the Liquid State, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1994).
- [12] J.P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, London: Academic Press, (1976).
- [13] M. Canales, D. J. Gonzalez and L. E. Gonzalez, Phys. Rev E, vol 58, N 4, OCT 1998.
- [14] L. D. Lucas, « Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques », Formulaire M65, France.
- [15] Y. Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials", (McGraw-Hill, New York), (1980).
- [16] Eder O.J, Erdoresser E, J. Phys. F: Metal Phys., 10(1980)183-95.
- [17] M. M. G. Alemany, O. Dieguez, C. Rey, and L. J. Gallego, Phys. Rev.B, VOL 60, N 13, OCT 1999.
- [18] T. Itami, S. Munejiri, T. Masaki, and H. Aoki, Y. Ishii, T. Kamiyama, Y. Senda, F. Shimojo, and K. Hoshino. Phy Rev. B 67, 064201 ~2003.
- [19] S. Gruner a, I. Kaban a, R. Kleinhempel a, W. Hoyer a, P. Jovari b, R.G. Delaplane c, Journal of non crystalline solids 351 (2005) 3490-3496.
- [20] A. Bruson et M. Gerl, J. Physique 41 (1980) 533-542.
- [21] J. Henderson, L. Yang Trans. Metal. AIME 221(1961) 72.
- [22] P. Protopapas, N. A. D. Parlee , High Temp. Sci. 8 (1976) 141.
- [23] A. D. Pasternak and D. R. Olander, J. AIChE (Am. Inst. Chem. Eng.) 13, 1052 (1967).
- [24] <http://www.tu-chemnitz.de/physik/RND/structquery.php>.

EPJ Web of Conferences **15**, 01029 (2011)

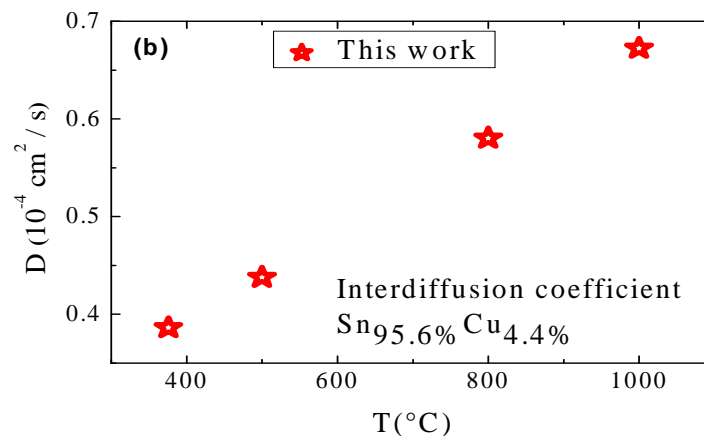
DOI: 10.1051/epjconf/20111501029

© Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2012

**ERRATUM****Diffusion coefficient of copper, tin and copper tin alloy**M. Mouas<sup>1,2</sup>, J.-G. Gasser<sup>2</sup>, S. Hellal<sup>3</sup>, B. Grosdidier<sup>2</sup>, A. Makradi<sup>1</sup> and S. Belouettar<sup>1</sup>EPJ Web of Conferences: **15**, 01013 (2011)

DOI: 10.1051/epjconf/20111501013

- 1) In figure 6-b the calculated interdiffusion coefficient values in Sn<sub>95.6%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> are presented with a scale: D (10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/s). The correct interdiffusion values should be presented with a scale: D (10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>/s). The corrected figure is given below.



**Fig. 6:** (b) Interdiffusion in Sn<sub>95.6%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> as a function of temperature.

- 2) In the conclusion, please replace “The interdiffusion coefficient in Sn<sub>95.4%</sub>Cu<sub>4.4%</sub> alloy is in good agreement with experimental measurement” by “The total calculated structure factors in the Sn<sub>95.6%</sub> Cu<sub>4.4%</sub> alloy are in good agreement with experimental measurements”.
- 3) In the formula describing  $w_0(r)$  replace  $-\frac{Z_{eff}}{r} \quad r < R_C$  by  $-\frac{Z_{eff}}{r} \quad r > R_C$ .
- 4) In numbers in the text and in the scales of all figures, please replace commas (,) by decimal dots (.)
- 5) At the end of the main text, please replace Sn<sub>95,4%</sub>Cu<sub>4,4%</sub> by Sn<sub>95,6%</sub>Cu<sub>4,4%</sub>.



# **Conclusion générale**





## Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont été consacrés aux calculs par simulation numérique par dynamique moléculaire de propriétés statiques (structure atomique, compressibilité isotherme) et dynamiques (diffusion, viscosité) de métaux liquides et d'alliage choisis comme étant des soudures sans plomb. Plusieurs milliers de soudures peuvent exister suivant leurs compositions ou leurs concentrations. Il est impossible de toutes les étudier expérimentalement. Cette contribution nous a d'abord permis de développer un outil de haute précision, basé sur la théorie des pseudopotentiels, pour calculer la structure atomique des métaux liquides. Puis, nous avons calculé deux propriétés fondamentales ayant un grand intérêt industriel : les divers coefficients de diffusion et la viscosité de cisaillement (ou dynamique) grâce à la fiabilité du pseudopotentiel de Shaw local utilisé et à la méthode de simulation la plus précise qui soit (méthode de Green-Kubo).

Nos premiers calculs ont été faits pour caractériser l'étain liquide qui est l'élément de base des soudures sans plomb. Nous avons rencontré beaucoup de difficultés pour reproduire la structure atomique de cet élément. En effet, tous les modèles de pseudopotentiels sophistiqués utilisés dans le passé ont été testés et mis en défaut : le modèle non local dépendant de l'énergie de Shaw de la classe des pseudopotentiels « first principles », celui de Bachelet et al. (BHS) non-local et indépendant de l'énergie et celui de Fiolhais. Aucun de ces potentiels n'a pu expliquer la structure de l'étain liquide, qu'ils soient de type « ab-initio » ou « premiers principes ». Nous nous sommes orientés vers l'utilisation de potentiels empiriques comme celui d'Ashcroft. Celui-ci, quelque soit le paramètre de cœur, utilisé présente de fortes oscillations non physiques. Cela est probablement dû à la discontinuité de ce pseudopotentiel au niveau du rayon de cœur. Le choix du pseudopotentiel local de Shaw qui est dérivé de la version ancienne du modèle de Shaw non local dépendant de l'énergie nous a permis de reproduire la structure de l'étain liquide. Le calcul de l'énergie totale et la représentation de l'énergie cinétique nous ont aidés à comprendre et à constater que la partie dure du potentiel effectif joue un très grand rôle dans la description de la structure atomique des métaux liquides.

Pour obtenir une bonne précision du facteur de structure aux petits angles, on est amené à augmenter « les nombres de particules et d'itérations ». La transformée de Fourier est plus précise et les oscillations liées à la coupure de la fonction de distribution radiale sont réduites. Néanmoins, il est quasiment impossible d'obtenir la limite à  $q=0$  par la transformée de

Fourier. On est amené à développer un calcul direct du facteur de structure en utilisant la fonction de diffusion intermédiaire. Grâce à cette méthode, les facteurs de structure n'oscillent plus en approchant de  $q=0$ . Cette valeur est proportionnelle à la compressibilité isotherme. Nos valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales existantes. En ce qui concerne les propriétés de transport atomique, nous constatons que le coefficient de diffusion et la viscosité de cisaillement sont quantitativement en bon accord avec les meilleures données expérimentales. Nous constatons aussi que, dans le calcul de DM avec un grand nombre d'atomes et avec une longue durée de simulation, nous obtenons une meilleure précision des fonctions d'autocorrélation, ce qui nous permet de prédire les propriétés dynamiques avec une bonne précision.

Dans le cas des métaux nobles, nous avons pu montrer que l'utilisation d'une valence effective permet de bien représenter la structure atomique. On doit en effet prendre en compte le chevauchement (l'hybridation) des trois bandes s, p et d de la densité d'états électroniques (DOS) par l'intermédiaire de la valence effective. Avec les valences chimiques ( $Z_v = 1$ ), nos calculs sont caractérisés par des pics de plus faibles amplitudes que les facteurs de structure expérimentaux. Pour remédier à cette insuffisance, nous avons utilisé des valences effectives (plus grandes) de J. A. Moriarty. Cette procédure nous a permis d'améliorer la structure calculée par rapport aux expériences de Waseda. Avec les valences de L. Dagens, la structure devient presque parfaite pour les trois métaux nobles : cuivre, argent et or. On constate que, pour les métaux nobles, il est nécessaire de prendre en compte la bande d. Nous avons utilisé ces résultats pour calculer la compressibilité isotherme et les premiers nombres de coordination caractérisant chaque structure. Les bons résultats du coefficient de diffusion et de la viscosité de cisaillement valident à nouveau ce pseudopotentiel et justifient l'emploi du concept de valence effective.

Nous avons étendu nos calculs aux alliages avec les mêmes hypothèses de calcul. La qualité de nos résultats nous amène à conclure à la transférabilité du potentiel aux alliages et, par conséquent, aux soudures sans plomb. Les résultats de nos calculs de structure atomique, de coefficient de diffusion et de viscosité de cisaillement s'avèrent être excellents pour les alliages. Nos résultats en fonction de la température, pour toutes les concentrations, sont en très bon accord avec les différentes expériences trouvées dans la littérature. Le calcul des deux propriétés dynamiques, diffusion et viscosité, nous permet de caractériser et de comparer la mobilité des différents constituants des alliages de type « soudures sans plomb ». Ces propriétés nous permettent de choisir la nature de la soudure et du substrat utilisé dans les

circuits électroniques. Notre travail pourrait être étendu par la suite à l'étude d'alliages à plus de deux composants comme les ternaires, quaternaires qui constituent la majorité des soudures sans plomb.



# **Annexe**



## Annexe 1

## Constantes physiques et systèmes d'unités utilisés

## A.1.1. Constantes physiques

grandeur	Symbole	Valeur	Unité
Constante de Planck	$h$	$6,62606957 \times 10^{-34}$	J·s
Constante de Planck réduite	$\hbar = h / 2\pi$	$1,05457172 \times 10^{-34}$	J·s
Charge élémentaire	$q_e$	$1,60217656 \times 10^{-19}$	C
Masse de l'électron au repos	$m_e$	$9,10938188 \times 10^{-31}$	kg
Rayon de Bohr	$a_0$	$5,29177210 \times 10^{-11}$	m
Énergie d'ionisation de l'ion hydrogène	$E_H$	13,605692	eV
Nombre d'Avogadro	$N_A$	$6,02214129 \times 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>
Constante des gaz parfaits	$R$	8,314 462 1	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Constante de Boltzmann	$k_B$	$1,3806488 \times 10^{-23}$	J·K <sup>-1</sup>
Permittivité diélectrique	$\epsilon_0$	8,85418782	10 <sup>-12</sup> m <sup>-3</sup> ·kg <sup>-1</sup>

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

## A.1.2. Système d'unités atomiques

En physique atomique, il est d'usage d'utiliser un système d'unités rationalisées dans lequel les constantes physiques suivantes prennent la valeur unité (unités atomiques de Hartree) :

$\hbar = 1$  (constante de Planck)

$e = 1$  (charge de l'électron) (On notera que :  $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi \epsilon_0}$ )

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

Les mesures des grandeurs physiques s'expriment alors en fonction des unités fondamentales précédentes. Ainsi :



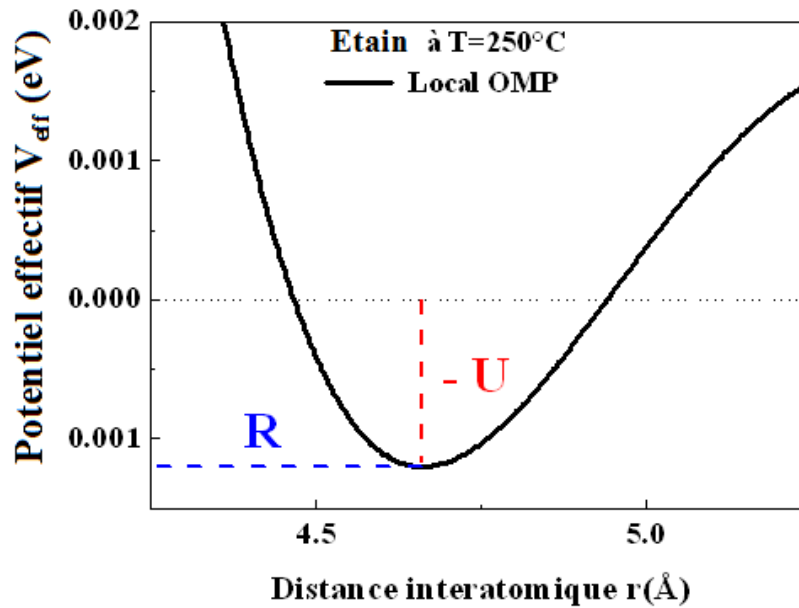
- longueur :  $\frac{\hbar^2}{m_e e^2} = a_0 = 1$  (rayon de Bohr)
- temps :  $\frac{\hbar^3}{m_e e^4} = \tau = 1$
- énergie :  $\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 2$  (définit le Hartree)

L'unité atomique d'énergie appelée le Hartree vaut 27.21138505 eV. Elle est deux fois plus grande que l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Celle-ci définit le Rydberg. L'unité de distance dans le système d'unités atomiques vaut : 0.52917721 Å. L'unité de temps est :  $2.41888432 \cdot 10^{-17}$  s.

### A.1.3. Unités dérivées

Dans les méthodes de simulations numériques (Monte Carlo et Dynamique Moléculaire) dans lesquelles les interactions sont représentées par un potentiel de paires, il est pratique d'utiliser un système d'unités spécifiques. Les unités fondamentales sont alors la masse  $\mathbf{m}$  d'une particule, la position  $\mathbf{R}$  et l'amplitude  $\mathbf{U}$  (en valeur absolue) du minimum du potentiel d'interaction (figure A).

Pour toute autre grandeur considérée (mécanique), son unité de mesure est trouvée à partir de son équation aux dimensions. Celle-ci se met sous la forme :  $m^\alpha R^\beta U^\gamma$ , où  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont des rationnels. Le tableau montre quelques exemples utiles.



**Figure A.1.1:** Pseudopotentiel de l'étain liquide à 250°C calculé par le modèle local de Shaw : définitions des unités réduites.

**Tableau :** Unités dérivées dans le système d'unités MC ou DM.

Grandeur	Symbole	Expression en unités SI
Masse	m	kg
Longueur	l, r, x, etc.	m
Temps	$R \cdot (m / U)^{1/2}$	s
Température	$U / k_B$	K
Vitesse	$(U / m)^{1/2}$	m/s
Accélération	$U / (m \cdot R)$	$m/s^2$
Énergie	U	J
Quantité de mouvement	$(m \cdot U)^{1/2}$	$Kg \cdot m/s$
Pression	$U / R^3$	Pa
Moment cinétique	$R \cdot (m \cdot U)^{1/2}$	J·s
Moment d'Inertie	$m \cdot R^2$	$Kg \cdot m^2$
Densité de particules	$1 / R^3$	$m^{-3}$
Tension superficielle	$U / R^2$	$J/m^2$
Coefficient de diffusion	$R \cdot (U/m)^{1/2}$	$m^2/s$
Coefficient de viscosité	$(m \cdot U)^{1/2} / R^2$	$Pa \cdot s$

## Annexe 2

### Pseudopotentiels utilisés

Dans cette annexe, nous donnons tout d'abord une classification des opérateurs quantiques tels que les pseudopotentiels, en considération des caractéristiques de leurs éléments de matrices (Hellal [21]). Hormis les modèles de pseudopotentiels d'Ashcroft et de Shaw local déjà discutés au chapitre 2, dans cette annexe, nous présentons également les expressions des autres modèles de pseudopotentiels que nous avons utilisés dans nos calculs.

**Remarque :** la plupart des références sont celles du chapitre (II) ; on garde alors la même numérotation. Les autres références sont indiquées à la fin de cette annexe, sans numérotation car moins nombreuses.

#### A.2.1. Nature des opérateurs

##### A.2.1.1. Représentation dans l'espace réel

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

$$\langle \vec{r} | W | \vec{r}' \rangle = W(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (2.1)$$

Le potentiel est dit local si :

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = W(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.2)$$

S'il est local et à symétrie sphérique alors :

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = W(r) \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.3)$$

En introduisant les coordonnées sphériques pour les vecteurs positions :

$$\vec{r} = (r, \theta, \varphi) \quad \text{et} \quad \vec{r}' = (r', \theta', \varphi'), \quad (2.4)$$

l'élément de matrice (2.1) admet, en fonction des harmoniques sphériques  $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ , un développement du type :

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\ell, m} Y_{\ell, m}^*(\theta, \varphi) W_{\ell}(r, r') Y_{\ell, m}(\theta', \varphi'). \quad (2.5)$$

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

$$W_{\ell}(r, r') = W_{\ell}(r) \delta(r - r') \quad (2.6)$$

Par contre, pour un potentiel local, elle est :

$$W_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv W(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad \forall \ell . \quad (2.7)$$

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

$$V_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = F_\ell^*(r) f_\ell F_\ell(r') , \quad \text{où } f_\ell \text{ sont des paramètres} \quad (2.8)$$

### A.2.1.2. Représentation dans l'espace réciproque

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

$$\langle \vec{r} | \mathbf{k}, \ell, m \rangle = k \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_\ell(kr) Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) . \quad (2.9)$$

On introduit en outre, l'opérateur de projection dans le sous espace des états de valeur propre

$$\ell \text{ de moment cinétique } \vec{L} : \quad P_\ell = \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} | \ell, m \rangle \langle \ell, m | . \quad (2.10)$$

avec la propriété de projecteur  $P_\ell^2 = P_\ell$  et la relation de fermeture :  $\sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell = 1$  (2.11)

Si on suppose  $W$  hermitien, l'opérateur de projection dans le sous-espace des états de valeur propre  $\ell$  de moment cinétique  $\vec{L}$  est donnée par  $P_\ell W P_\ell = W_\ell P_\ell$ . Si de plus  $W$  est semi local,  $W_\ell$  en représentation des vecteurs position ne dépend que du module, de sorte que  $|\vec{r}| = r$ . De sorte que :

$$W = \sum_{\ell} W_\ell P_\ell . \quad (2.12)$$

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

$$P_\ell |\vec{k}\rangle = |\vec{k}, \ell\rangle . \quad (2.13)$$

Dans les ouvrages de mécanique quantique, on montre par ailleurs que le vecteur d'onde, quand il est projeté, s'écrit :

$$|\vec{k}, \ell\rangle = \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} \frac{i^\ell}{k} Y_{\ell, m}^*(\theta_k, \phi_k) |k, \ell, m\rangle, \quad (i^2 = -1) \quad (2.14)$$

c'est-à-dire : 
$$|\vec{k}\rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} |\vec{k}, \ell\rangle. \quad (2.15)$$

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

$$\langle \vec{k}_1 | \mathbf{W} | \vec{k}_2 \rangle = \sum_{\ell_1=0}^{\infty} \sum_{\ell_2=0}^{\infty} \langle \vec{k}_1 | P_{\ell_1} P_{\ell_1} \mathbf{W} P_{\ell_2} P_{\ell_2} | \vec{k}_2 \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \langle \vec{k}_1, \ell | \mathbf{W}_\ell | \vec{k}_2, \ell \rangle, \quad (2.16)$$

soit :

$$\langle \vec{k}_1 | \mathbf{W} | \vec{k}_2 \rangle = \frac{(4\pi)^2}{\Omega k_1 k_2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_1=-\ell}^{m_1=+\ell} \sum_{m_2=-\ell}^{m_2=+\ell} Y_{\ell, m_1}(\Omega_{k_1}) Y_{\ell, m_2}^*(\Omega_{k_2}) \langle k_1, \ell, m_1 | \mathbf{W}_\ell | k_2, \ell, m_2 \rangle. \quad (2.17)$$

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

$$\langle k_1, \ell, m_1 | \mathbf{W}_\ell | k_2, \ell, m_2 \rangle = \frac{2}{\pi} k_1 k_2 \int_0^{\infty} j_\ell(k_1 r) j_\ell(k_2 r) W_\ell(r) r^2 dr \times \delta_{m_1, m_2}. \quad (2.18)$$

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

$$P_\ell(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{k}_1}) \times Y_{\ell m}^*(\Omega_{\vec{k}_2}), \quad (2.19)$$

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

$$\langle \vec{k}_1 | \mathbf{W} | \vec{k}_2 \rangle = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \alpha) W_\ell(k_1, k_2), \quad (2.20.a)$$

où l'on a posé : 
$$W_\ell(k_1, k_2) = \int_0^{\infty} j_\ell(k_1 r) j_\ell(k_2 r) W_\ell(r) r^2 dr. \quad (2.20.b)$$

### A.2.2. Pseudopotentiel NLOMP de Shaw [11]

Celui-ci est de type « first principles », non local et dépendant de l'énergie. Sa forme (figure A.2.1) suivante est semi locale (Eq. 2.22) :

$$W = -\frac{Z_v}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell=\ell_0} \theta(R_{\ell}(E) - r) \left[ A_{\ell}(E) - \frac{Z_v}{r} \right] p_{\ell}. \quad (2.21)$$

Dans cette expression,  $\theta(r)$  désigne la distribution de Heaviside et  $Z_v$ , la valence chimique. Le nombre quantique  $\ell$  est relatif au moment cinétique orbital. Sa valeur la plus élevée est  $\ell_0$  (pour la plupart des éléments du tableau périodique,  $\ell_0 \leq 3$ ). Le modèle de pseudopotentiel dépend de l'énergie via ses paramètres  $A_{\ell}(E)$  et  $R_{\ell}(E)$ . Ceux-ci vérifient la condition d'optimisation de Shaw [11]:

$$A_{\ell}(E) = \frac{Z_v}{R_{\ell}(E)}, \quad \forall \ell \quad (2.22)$$

Construit d'abord pour un état de référence qui est celui d'un ion isolé dans l'esprit de la méthode du défaut quantique [39], de sorte que les termes spectroscopiques  $E_{n,\ell,m}$  soient reproduits, les paramètres calculés  $A_{\ell}(E_{n,\ell,m})$  vérifient avec une bonne précision la relation

$$\text{de linéarité : } A_{\ell}(E) = A_{\ell}(0) + E \left( \frac{\partial A_{\ell}(E)}{\partial E} \right)_{E=0}. \quad (2.23)$$

Pour une utilisation du modèle pour un environnement métallique, les paramètres sont évalués à l'énergie  $E$  décalée de la quantité  $\Delta$  appelée « core shift » [Cowley]. La condition d'optimisation (2.22) étant conservée, les paramètres sont transformés comme suit :

$$A_{\ell}(E) \rightarrow A_{\ell}(E - \Delta). \quad (2.24)$$

Pour les applications aux métaux, la relation suivante est utilisée.

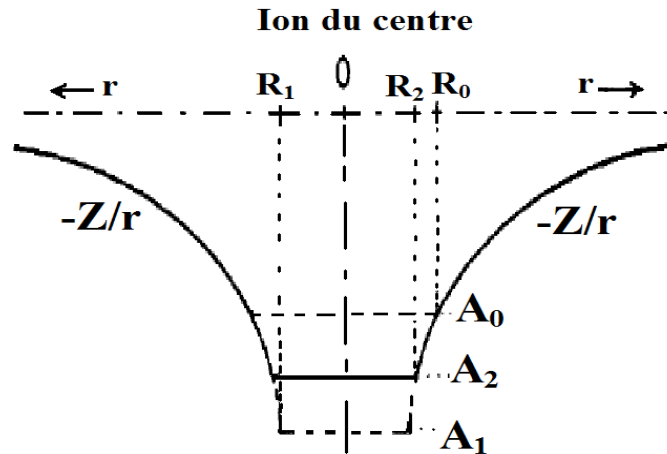
$$A_{\ell}(E) = A_{\ell}(E_f) + (E - E_f) \left( \frac{\partial A_{\ell}(E)}{\partial E} \right)_{E=0}. \quad (2.25)$$

Dans cette relation de linéarité, les paramètres sont évalués pour un environnement métallique mais pour simplifier l'écriture, on a conservé la même notation que pour ceux relatifs à l'ion isolé. Deux difficultés majeures caractérisent les modèles de ce type : l'estimation du « core shift » d'une part et le calcul de l'énergie de Fermi sur une échelle absolue d'autre part. Toute une abondante littérature est consacrée à cette problématique [1, 11, 20, 21, 36, 39]. Pour résumer, il existe deux approches. La première utilise les données expérimentales de l'énergie

d'ionisation  $E_i$  de l'ion libre et de l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  du métal [Ese and Reissland]. Cependant, ces données ne sont pas disponibles à toutes les densités électroniques. Elles ne le sont pas également pour le cas des alliages et à toutes les concentrations. Pour éluder ces difficultés, une autre approche a été proposée par Hallers et al. [39] et développée par Hellal [21] ainsi que Harchaoui et al. [36]. Elle est basée sur un calcul autocohérent qui donne une estimation (au premier ordre) du « core shift » et de l'énergie de Fermi.

**Tableau A.2.1:** Paramètres (en unités atomiques) du modèle de pseudopotentiel NLOMP pour l'ion libre et à l'énergie de Fermi  $E_F$ .

Termes spectroscopiques	$A_0(0)$	$dA_0/dE$	$A_1(0)$	$dA_1/dE$	$A_2(0)$	$dA_2/dE$
<b>Etain</b>	1,8323	-0,5669	2,0423	-0,2457	1,7794	-0,1505
<b>Cuivre</b>	0,4459	-0,6645				



**Figure A.2.1:** Profil du pseudopotentiel de Shaw non local [4].

### A.2.3. Pseudopotentiel *ab initio* de Bachelet et al. (BHS) [13]

Le pseudopotentiel de Bachelet-Hamann-Schlüter (BHS) [13] de type *ab initio*, généré à partir de calculs LDA-DFT de la structure électronique de l'atome isolé, est dit de « norme conservée ». Plus intéressant, il est indépendant de l'énergie. Ce modèle (figure A.2.2) développé par Koubaa [37] et par Hellal [21] a la forme paramétrique semi locale :

$$W_{\text{ps}}^{\text{ion}}(r) = V_{\text{core}}(r) + \sum_{\ell}^{\infty} \Delta V_{\ell}^{\text{ion}}(r) P_{\ell} \quad . \quad (2.26.a)$$

$$V_{\text{core}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_v}{r} \left[ \sum_{i=1}^2 C_i^{\text{core}} \operatorname{erf} \left( (\alpha_i^{\text{core}})^{1/2} r \right) \right]. \quad (2.26.b)$$

$$\Delta V_{\ell}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \left[ A_i(\ell) + r^2 A_{i+3}(\ell) e^{-\alpha_i(\ell)r^2} \right]. \quad (2.26.c)$$

Sa partie locale est  $V_{\text{core}}(\mathbf{r})$  dont la forme analytique est montrée dans l'article d'origine.

Sa partie semi locale est représentée par les composantes  $\Delta V_{\ell}^{\text{ion}}(\mathbf{r})$ . Celles sont développées dans le même article. Elles dépendent du moment angulaire  $\ell$ . Les paramètres  $C_i^{\text{core}}$ ,  $\alpha_i^{\text{core}}$  et  $\alpha_i$  sont tabulés par Bachelet *et al.*[13] où les différents paramètres  $A_i$  sont calculés à partir des constantes  $C_i^{\text{core}}$  [37, 21]. Ce modèle de potentiel est censé être transférable pour un environnement métallique. Pour la plupart des éléments du tableau périodique (de l'hydrogène au plutonium), ces auteurs ont reporté dans l'article les paramètres du modèle BHS. Nous les reproduisons ici pour l'étain et le cuivre dans les deux tableaux suivants.

**Tableau A.2.2 :** Paramètres  $\alpha_i$  (en unités atomiques) du potentiel de BHS (1982) [10].

ATOME	$\ell$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
<b>Etain</b>	Cœur	1,97	0,78	-
	0	1,48	1,93	2,82
	1	1,28	1,59	1,94
	2	1,06	1,32	1,49
<b>Cuivre</b>	Cœur	7,59	3,02	-
	0	1,75	2,32	3,09
	1	1,25	7,80	10,93
	2	2,53	25,70	27,47

**Tableau A.2.3 :** Les paramètres  $c_i$  du potentiel de BHS (1982).

ATOME	$\ell$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
<b>Etain</b>	Cœur	5,0086	-4,0086	-	-	-	-
	0	-6,7306	0,4760	0,1040	0,2141	-0,0298	-0,0166
	1	-5,5160	-0,5027	-0,0915	0,1143	0,0767	0,0122
	2	-5,6362	-0,0969	-0,2082	-0,0945	-0,0746	0,0179
<b>Cuivre</b>	Cœur	2,6959	-1,6959	-	-	-	-
	0	-7,2915	-1,4275	-0,8717	0,3180	-0,0558	0,0289
	1	-5,8592	-2,6799	0,6113	0,1380	-0,2028	-0,0691
	2	-1,7433	3,0657	-0,7516	-0,2519	-0,2938	0,1973



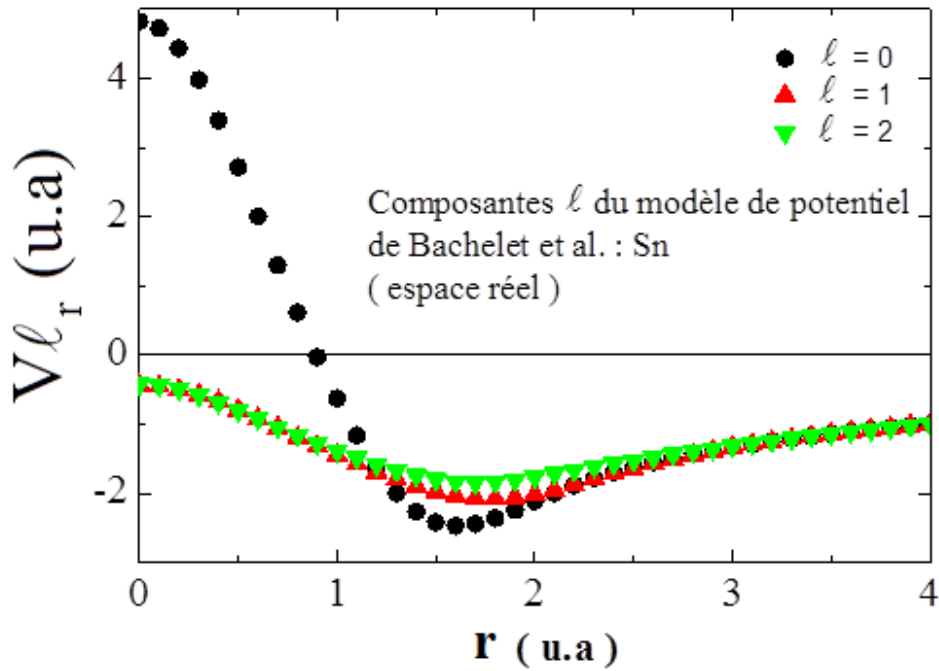


Figure A.2.2 : Profil du pseudopotentiel BHS pour l'étain liquide.

#### A.2.4. Modèle de cœur évanescent (CE) de Fiolhais et al. [47]

Ce modèle de pseudopotentiel est local avec des paramètres indépendants de l'énergie. Il a, selon les auteurs, l'avantage d'avoir, dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque, une forme analytique relativement simple, ce qui est avantageux dans les calculs de la structure électronique. Il est construit à partir de résultats de calculs LDA-DFT [47] de sorte à reproduire les caractéristiques dominantes de la densité électronique. Dans l'espace réel, il s'écrit :

$$W(r) = -\frac{Z_V}{R_M} \left[ \frac{1}{X} \left( 1 - (1 + \beta X) e^{-\alpha X} \right) - A e^{-X} \right]. \quad (2.27)$$

Dans ce modèle (figure A.2.3) l'ajustement de ces paramètres est libre, une condition analytique détermine les paramètres  $A$  et  $\beta$  [47]:

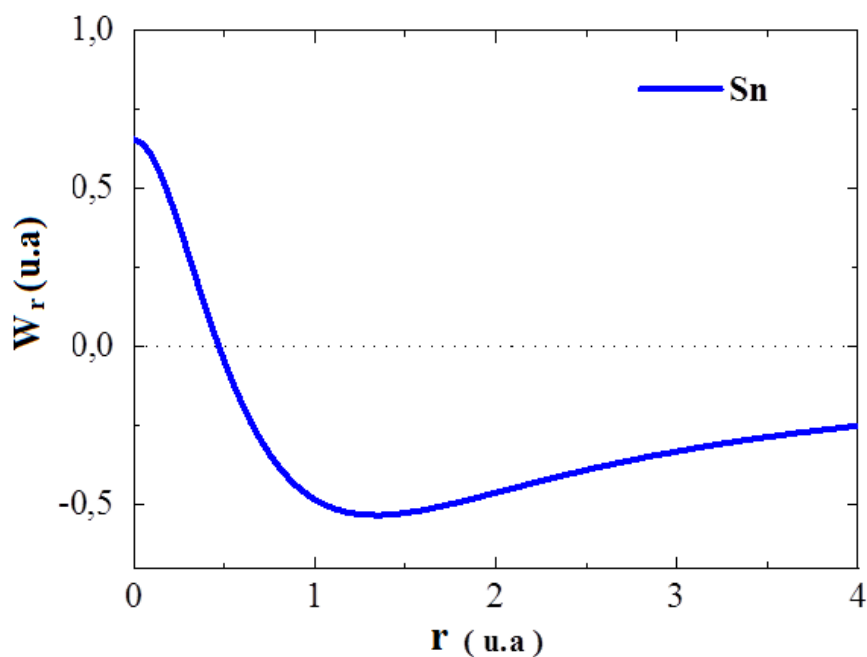
$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)}, \quad A = \frac{1}{2}\alpha^2 - \alpha\beta. \quad (2.28)$$

Où  $X = r/R_M$  et  $R_M$  est le rayon de cœur. Nous avons utilisé les paramètres individuels donnés dans la référence [47]. Les valeurs de ces paramètres  $\alpha$  et  $R_M$  sont ajustées par

Fiolhais et al. sur la condition d'équilibre afin de reproduire les caractéristiques dominantes de la densité électronique à l'état solide.

**Tableau A.2.4 :** Valeurs calculées (en unités atomiques) de  $\alpha$  et  $R_M$  dans les cas universel et individuel pour l'étain [47].

$\alpha$	universel	3.376
	individuel	3.056
$R_M$	universel	0.443
	individuel	0.388



**Figure A.2.3 :** Potentiel de Fiolhais pour l'étain liquide.

**Remarques :** les paramètres définis dans cette annexe sont donnés en unités atomiques (u.a.).

### Bibliographie

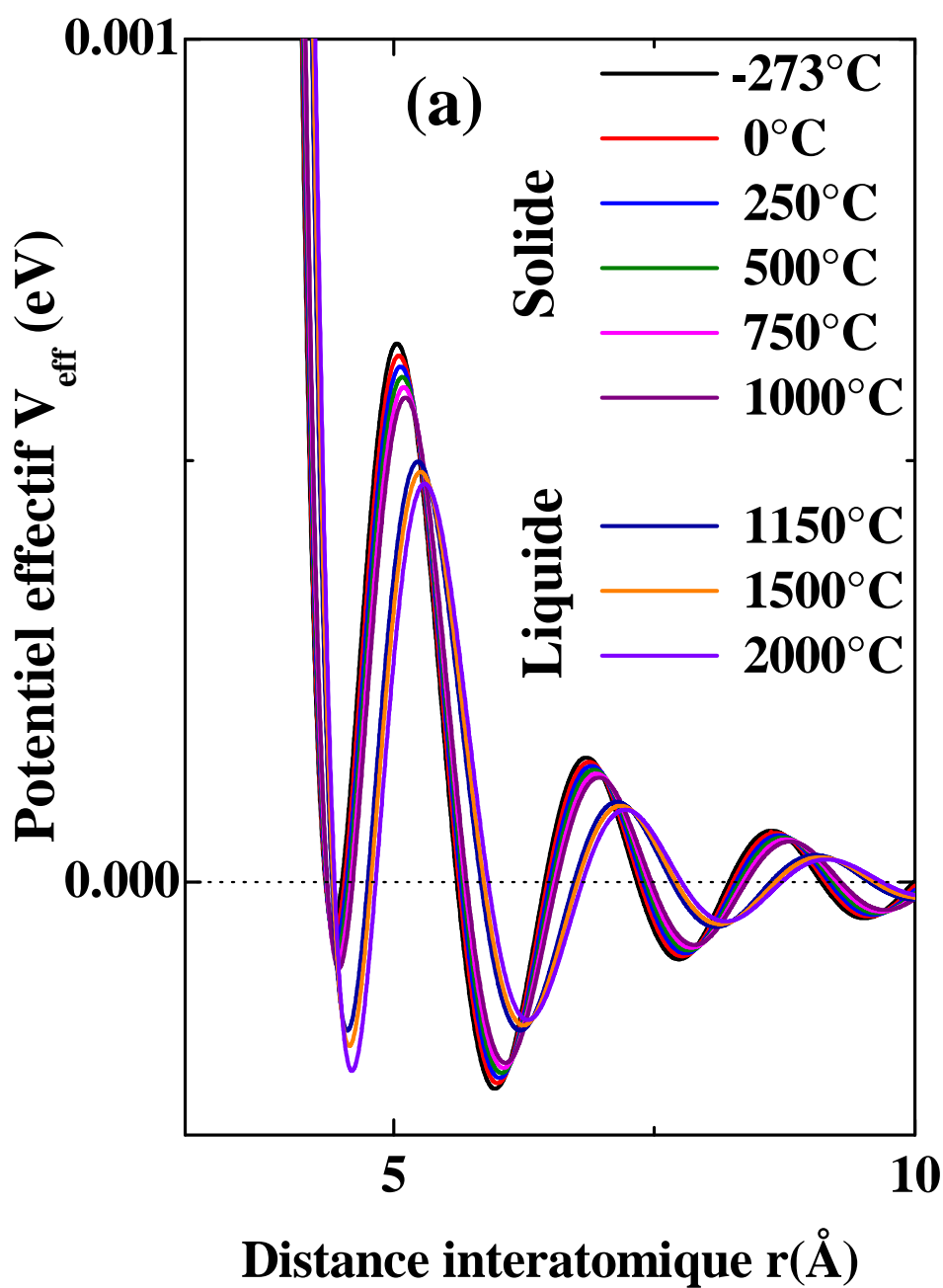
1. E.R. Cowley, Can. J. Phys., **54**, 2348 (1976).
2. J. Hallers, T. Marien and W. Van der Lugt, Physica., **78**, 259 (1974).
3. O. Ese and J.A. Reissland, J. Phys., **F3**, 2066 (1973).

### Annexe 3

#### Une étude préliminaire de la structure des métaux solides

Notre travail sur les métaux liquides peut être étendu à l'étude des alliages solides et de leurs transformations de phase. Pour ceci, nous avons mis au point une méthodologie basée sur l'utilisation du pseudopotentiel de Shaw LOMP et la simulation de dynamique moléculaire. Cette méthode nous a permis de calculer les propriétés statiques et dynamiques des métaux purs liquides Sn, Cu, Ag, Au et de leurs alliages d'une manière très satisfaisante.

Notre nouvelle démarche consiste à étudier la structure du cuivre solide, on utilise 4000 particules qui évoluent pendant 30000 itérations. On utilise la densité de Lucas [1] pour le liquide et la densité de Cahil *et al.* [2] pour le solide. Les calculs ont été faits de 0°C à 2000°C. Les calculs du potentiel effectif en fonction de la température sont obtenus avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi et avec la valence effective de Dagens ( $Z=2.08$ ) [3] et sont présentés sur la figure (A.3.1). La différence entre les valeurs des densités entre l'état solide et l'état liquide apparaît clairement dans le profil du potentiel effectif (entre 1000°C et 1150°C). Les fonctions de distribution radiale correspondantes sont présentées sur la figure (A.3.2).



**Figure A.3.1 :** Potentiel effectif calculé avec le pseudopotentiel LOMP et la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi à différentes températures.

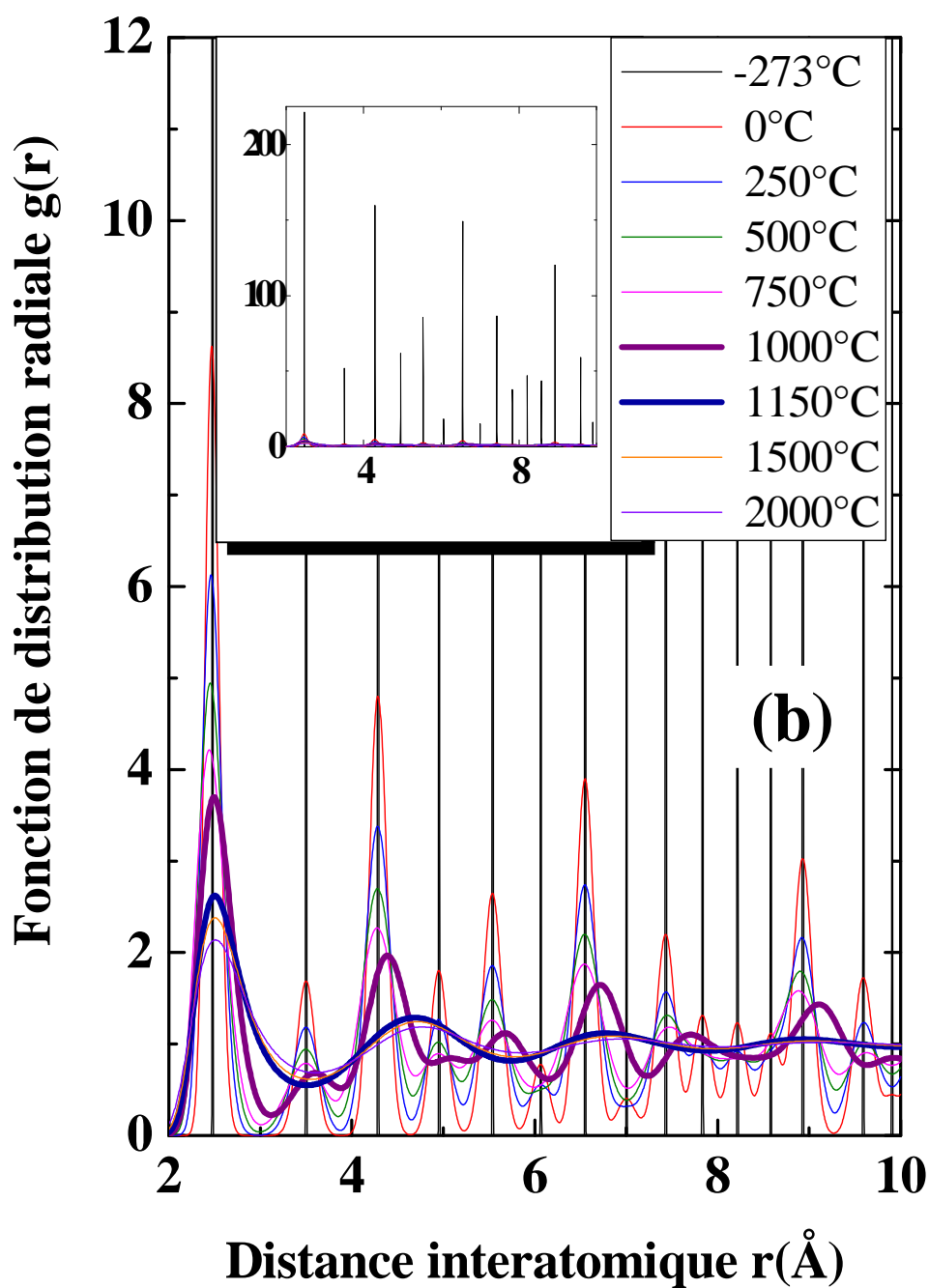
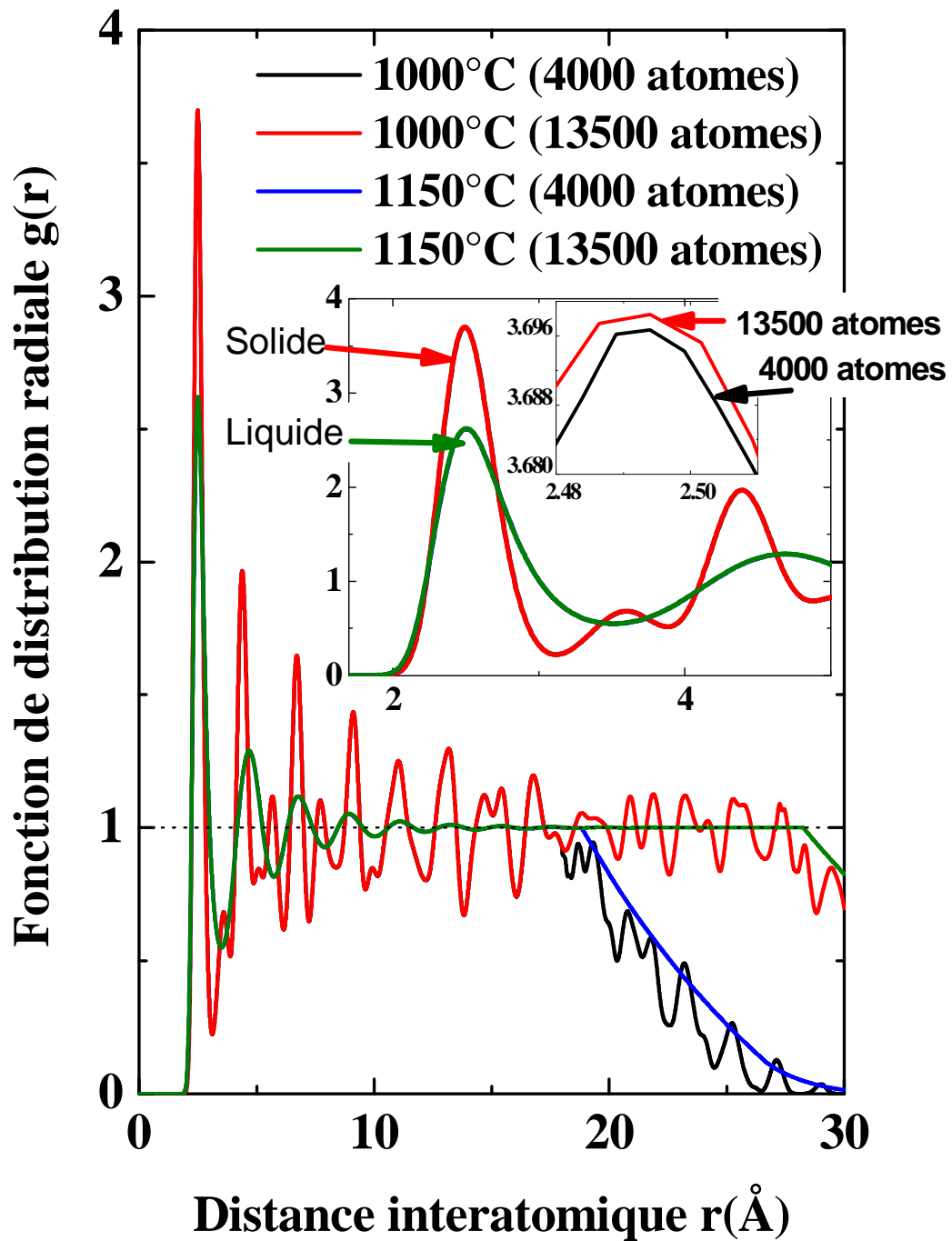


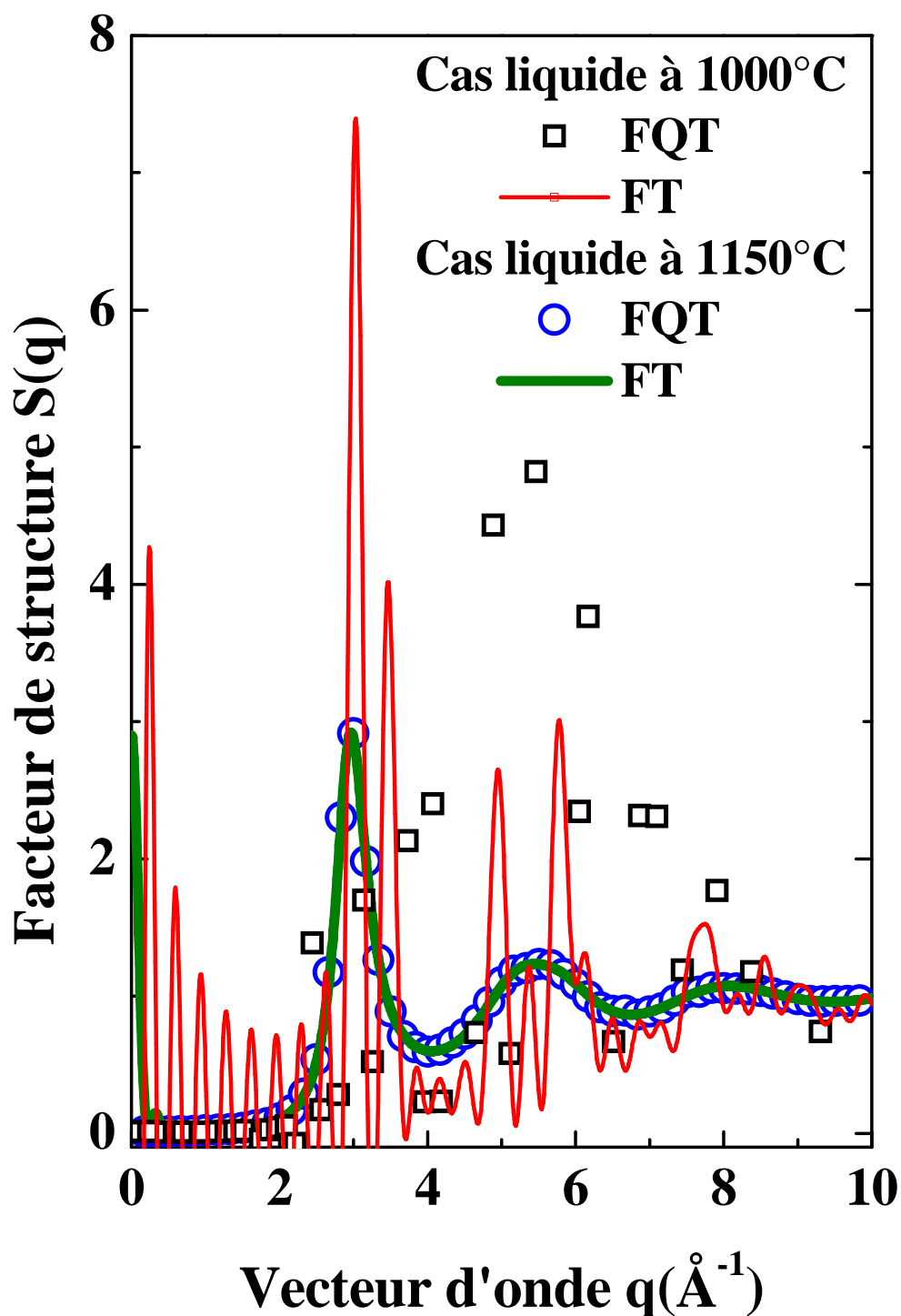
Figure A.3.2 : Fonction de distribution radiale à l'état solide et liquide pour différentes températures, l'insert montre les amplitudes maximales à -273°C pour 4000 particules.

On remarque que l'état solide est caractérisé par deux sortes de pics, les uns correspondent aux pics de l'état liquide, les autres sont intermédiaires et n'existent pas à l'état liquide. A la température absolue quasiment nulle, l'état solide est caractérisé par des pics très intenses et la valeur nulle entre les pics. La hauteur des pics diminue progressivement avec la température et les pics s'éloignent. Nous avons représenté dans l'insert de la figure (A.3.3) les fonctions de distribution radiales à l'état liquide (1150°C) et solide (100°C). Il est surprenant qu'il n'y ait pas davantage de différences entre ces deux états. L'élargissement du pic provient des vibrations dans le solide. Jusqu'à présent, ce phénomène a été totalement négligé. A l'état solide, il apparaît sur la figure (A.3.3) que la fonction de distribution radiale est oscillante à la limite de la boîte de simulation tandis qu'à l'état liquide elle tend asymptotiquement vers 1.

Les facteurs de structure correspondants aux températures 1000°C et 1150°C sont calculés d'une part par transformée de Fourier et d'autre part comme limite à  $t=0$  de la fonction de diffusion intermédiaire (figure A.3.4). Pour éviter les oscillations induites par la transformée de Fourier, on a augmenté le nombre de particule jusqu'à 13500. Il apparaît que  $S(q)-1$  qui est la transformée de Fourier de  $g(r)-1$  est représentée avec précision pour l'état liquide. Pour l'état solide, il subsiste de nombreuses oscillations liées au non convergence vers l'unité de la fonction de distribution radiale. Les résultats par  $F(q, t)$  ne sont pas meilleurs aux faibles valeurs de  $q$ .



**Figure A.3.3 :** Fonctions de distribution radiale calculée à  $T=1000^{\circ}\text{C}$  et  $T=1150^{\circ}\text{C}$  avec 4000 et 13500 atomes. La décroissance de la courbe indique que l'on a atteint la limite de la boîte de simulation.



**Figure A.3.4** : Facteurs de structure obtenus avec 13500 atomes aux mêmes températures avec la Transformée de Fourier (FT) et avec la fonction de diffusion intermédiaire (FQT). A l'état liquide les résultats par les deux méthodes sont superposés.



Le transport électronique (TE) est le résultat de la diffusion d'électrons libres internes à la matière par les sites diffuseurs. Deux facteurs influencent le TE : la structure atomique ( $S(q)$ ) et l'interaction électron - site diffuseur (potentiel spécifique à l'interaction électron-atome). Les électrons se propagent dans toutes les directions, un évènement (diffusion) s'effectue en quelques femtosecondes. Le TE (admettons qu'une mesure dure 1s) est un effet moyen de  $10^{15}$  évènements par seconde sur un échantillon macroscopique de, mettons,  $10^{21}$  atomes. Compte tenu des masses respectives des atomes et des électrons, ces derniers, au premier ordre, ne « voient pas » le déplacement des atomes, que ces déplacements soient les *translations* des atomes dans un fluide ou les *vibrations* des atomes dans un solide. Les électrons ne font pas la différence entre un liquide et un amorphe. Il convient de moyenniser les interactions dans le temps et sur le nombre de sites diffuseurs compte tenu des déplacements/vibrations. La différence essentielle entre les collisions des électrons de conduction dans un milieu est qu'il n'y a pas de direction privilégiée pour les électrons, tandis qu'un flux de particules extérieures (rayons X ou neutrons) interagissant avec les mêmes sites atomiques suivant une interaction particule-matière (potentiel spécifique), est en général directionnel avec les conséquences en découlant.

Il est en général admis que le formalisme de Ziman ne s'applique qu'aux liquides et aux amorphes. Il n'y a pas à notre connaissance d'applications aux solides cristallins. Les potentiels d'interaction sont pourtant très voisins, que l'on ait affaire à un liquide ou à un solide. Ils dépendent quelque peu du volume atomique et de la superposition des queues de potentiel des atomes voisins, par conséquent de leur position ou de leur structure. La structure atomique par contre est assez différente dans le solide cristallin qui dépend de sa maille élémentaire. Le modèle pur est celui du monocristal à 0K. La matière métallique usuelle ne répond pas à cette description. Les métaux sont polycristallins et les atomes vibrent dans toutes les directions de l'espace. Nous avons, dans le cadre de cette thèse, calculé la structure atomique de métaux liquides à partir de la théorie du pseudopotentiel et de la simulation numérique par dynamique moléculaire. Nous avons eu la curiosité d'effectuer le calcul de la fonction de corrélation de paires dans le cas du solide et avons constaté qu'à haute température celle-ci est très voisine de celle d'un liquide. De toute évidence les déplacements dus aux vibrations dans les solides sont sous estimés dans la littérature. La théorie de Ziman n'a aucune raison de ne pas s'appliquer. De manière qualitative ceci explique pourquoi à haute température la différence de résistivité, par exemple entre le fer solide et liquide, n'est que de quelques pour cents.

## Bibliographie

1. L. D. Lucas, « Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques », Formulaire M65, France.
2. J. A. Cahill and A. D. Kirshenbaum, J. Phys. Chem., **66**, 1080 (1962).
3. L. Dagens, J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 1167 (1977).

