



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des propriétés dynamiques des métaux liquides simples par simulation numérique et modèles analytiques

Rachida Albaki

► **To cite this version:**

Rachida Albaki. Contribution à l'étude des propriétés dynamiques des métaux liquides simples par simulation numérique et modèles analytiques. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2002. Français. NNT : 2002METZ005S . tel-01749768

**HAL Id: tel-01749768**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749768>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE DE DOCTORAT

Spécialité :

Physique

présentée par

**Rachida ALBAKI**

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES  
DYNAMIQUES DES METAUX LIQUIDES SIMPLES  
PAR SIMULATION NUMERIQUE ET MODELES  
ANALYTIQUES

---

*Soutenue le mardi 2 juillet 2002*

*Devant le jury composé de :*

J.-L. BRETONNET  
M.-V. COULET  
B. JOULAKIAN  
J.-L. RIVAIL  
M.-L. SABOUNGI  
J.-F. WAX  
A. BATH  
S. K. LAI

Directeur de thèse  
Examinateur  
Examinateur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Codirecteur de thèse  
Invité  
Invité

Université de Metz  
CNRS - Université d'Aix-Marseille  
Université de Metz  
Université de Nancy  
Université d'Orléans  
Université de Metz  
Université de Metz  
Central University (Taiwan)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSDTAIRE - METZ	
N° inv.	20020145
Cote	S/M7 02/05
Loc	magasin

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 465016 4

## Remerciements

Le présent travail a été accompli au sein du Laboratoire de la Théorie de la Matière Condensée de l'Université de Metz.

Je voudrais témoigner ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Louis Bretonnet, qui m'a accueillie au sein de son équipe, puis guidé et supervisé ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils, mais aussi pour sa sympathie et ses encouragements.

Tous mes remerciements vont à Monsieur Jean-François Wax, codirecteur de thèse, qui m'a initiée à ce domaine passionnant. Je lui suis reconnaissante pour son implication dans ce travail, ses orientations, ses suggestions et surtout sa totale disponibilité.

J'exprime ma reconnaissance à Mesdames Marie-Louise Saboungi et Marie-Vanessa Coulet ainsi qu'à Messieurs Jean-Louis Rivail et Boghos Joulakian, qui ont accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres du laboratoire, en particuliers Noël Jakse dont les conseils m'ont fait avancer sur de nombreux domaines.

A mes parents, pour lesquels je n'ai pas de mots pour exprimer toute ma gratitude, je leurs dis simplement qu'ils y sont pour beaucoup dans tout ce qui m'arrive et surtout que je les aime.

A toute ma famille, en particuliers mes sœurs Fatiha, Saïda et Latifa ainsi qu'à leurs maris et leurs petits choux Chaymae, Amine, Kawthar, Yassine et Ayman, je vous adore tous.

Un petit clin d'œil à Khadrae, Kheïra et Naïma à qui je souhaite beaucoup de bonheurs.

Mohammed, Nour-Eddine et Nasr-Eddine, je compte sur vous pour faire des études très brillantes, je sais que vous y parviendrez.

Je tiens à remercier la famille Kadiri, surtout Haj Jilali, Haja Anis et Haja Fatima, je leur témoigne toute ma gratitude pour leurs encouragements et leur affection, sans oublier Hajar à qui je souhaite une très bonne fin de thèse.

A Fouzia et Bouchra, elles savent que je les aime.

Enfin, mon sentiment le plus fort va à mon mari et collègue Yasser. Je le remercie vivement pour l'aide précieuse dans l'aboutissement de ce travail en particulier toute l'assistance qu'il m'a apportée dans le domaine de la dynamique moléculaire, ainsi que pour m'avoir toujours supportée et encouragée.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>1 Propriétés dynamiques des liquides</b>	<b>11</b>
1.1 Quelques éléments sur les fonctions aléatoires	12
1.1.1 Produit de convolution et corrélation	12
1.1.2 Densité spectrale	13
1.1.3 Théorie de la réponse linéaire	16
1.1.4 Applications pratiques de la théorie de la réponse linéaire	19
1.2 Propriétés individuelles : Fonction d'autocorrélation des vitesses	20
1.2.1 Propriétés de la fonction d'autocorrélation des vitesses	20
1.2.2 Coefficient d'autodiffusion	22
1.2.3 Fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses	24
1.2.4 Modèle de Bern, Boon et Rice	27
1.2.5 Modèle de Tankeshwar, Singla et Pathak	28
1.2.6 Modèle du couplage des modes	29
1.3 Propriétés collectives : Structure dynamique des liquides	30
1.3.1 Fonction de corrélation de van Hove	30
1.3.2 Fonction de diffusion intermédiaire et facteur de structure dynamique	32
1.3.3 Moments en fréquences de la fonction de diffusion intermédiaire	34
1.3.4 Expérience de diffusion de neutrons thermiques	38
1.4 Modèles de facteur de structure dynamique	41
1.4.1 Modèle des particules libres	41
1.4.2 Modèle de diffusion	42
1.4.3 Modèle de Vineyard	44
1.4.4 Modèle viscoélastique	45
1.4.5 Modèle hydrodynamique	47
1.5 Conclusion	50
<b>2 Outils de calcul</b>	<b>53</b>
2.1 Introduction	53
2.2 Théorie du pseudopotentiel	53
2.2.1 Equation de Schrödinger du métal	54
2.2.2 Approximations fondamentales	54
2.2.3 Méthode des pseudopotentiels	55
2.2.4 Interactions entre électrons de valence	57
2.2.5 Energie des métaux	59
2.3 Théorie statistique des liquides	63
2.3.1 Fonctions de distribution	64

2.3.2	Facteur de structure statique . . . . .	66
2.3.3	Les équations intégrales . . . . .	69
2.4	Méthode de la dynamique moléculaire . . . . .	71
2.4.1	Historique . . . . .	71
2.4.2	Fondements de la dynamique moléculaire . . . . .	72
2.4.3	Méthode de différences finies : algorithme de Verlet . . . . .	74
2.4.4	Interactions et forces interparticulaires . . . . .	77
2.4.5	Déroulement d'une simulation . . . . .	80
2.4.6	Calcul des propriétés physiques . . . . .	82
2.5	Extraction de la fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses . . . . .	85
2.5.1	Modèle analytique de référence . . . . .	85
2.5.2	Transformée de Laplace . . . . .	87
2.5.3	Discrétisation de l'équation de Volterra . . . . .	94
<b>3</b>	<b>Résultats et discussion</b> . . . . .	<b>101</b>
3.1	Introduction . . . . .	101
3.2	Propriétés statiques et thermodynamiques des métaux liquides monovalents et divalents . . . . .	102
3.2.1	Transférabilité du potentiel . . . . .	102
3.2.2	Propriétés structurales des monovalents . . . . .	109
3.2.3	Propriétés structurales des divalents . . . . .	113
3.3	Propriétés dynamiques individuelles des métaux liquides monovalents et divalents : étude par dynamique moléculaire . . . . .	120
3.3.1	Fonction d'autocorrélation des vitesses . . . . .	121
3.3.2	Densité spectrale . . . . .	127
3.3.3	Fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses . . . . .	132
3.3.4	Coefficient d'autodiffusion . . . . .	136
3.3.5	Test de transférabilité du pseudopotentiel sur les grandeurs dynamiques . . . . .	143
3.3.6	Conclusion . . . . .	147
3.4	Propriétés dynamiques individuelles et collectives des métaux liquides monovalents et divalents : étude avec les modèles analytiques . . . . .	148
3.4.1	Modèle de Tankeshwar, Singla et Pathak . . . . .	148
3.4.2	Modèles viscoélastique et hydrodynamique . . . . .	152
3.4.3	Couplage des modes . . . . .	159
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>171</b>
<b>A</b>	<b>Equation fondamentale de l'hydrodynamique</b> . . . . .	<b>173</b>
A.1	Expression de la vitesse d'une particule dans un fluide . . . . .	173
A.2	Expression de l'accélération d'une particule dans un fluide . . . . .	174
A.3	Tenseur des contraintes de viscosité . . . . .	175
A.4	Equation de Navier-Stokes . . . . .	178
<b>B</b>	<b>Calcul numérique des dérivées</b> . . . . .	<b>181</b>
B.1	Méthode de Lagrange . . . . .	181
B.2	Méthode de Gauss . . . . .	181

<b>C</b>	<b>Fonction de diffusion intermédiaire du modèle viscoélastique</b>	<b>185</b>
C.1	Décomposition en éléments simples . . . . .	185
C.2	Transformée de Laplace de la première fraction . . . . .	186
C.3	Transformée de Laplace des deux autres fractions . . . . .	187
C.4	Pour résumer . . . . .	189
<b>D</b>	<b>Unités réduites</b>	<b>191</b>

# Introduction générale

Les différents constituants de la matière condensée, atomes ou molécules, s'agencent suivant un degré d'ordre qui dépend considérablement de l'état dans lequel se trouve la matière. Dans l'état solide, l'ordre est celui des réseaux cristallins et les distances interatomiques restent sensiblement constantes comme l'attestent les mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons. A l'opposé, dans le gaz règne un complet désordre du fait que les interactions interatomiques sont quasi-inexistantes. Le liquide est un état intermédiaire entre le gaz, avec lequel il partage la particularité du désordre à grande distance, et le solide dont il s'approche au niveau des corrélations à courte distance. Les particules du liquide interagissent fortement entre elles mais peuvent aussi glisser les unes sur les autres sous l'effet d'une sollicitation extérieure.

Contrairement au solide et au gaz dont les propriétés physiques peuvent être prédites à l'aide de modèles théoriques bien établis (respectivement, le cristal idéal et le gaz parfait), le liquide, du fait de sa forte densité et du désordre relatif de ses particules, ne peut être traité ni par les méthodes géométriques de la cristallographie ni par les méthodes de la statistique classique utilisées pour les gaz. Cependant, l'élaboration d'algorithmes de plus en plus performants, concomitante avec l'avènement des ordinateurs, ainsi que le développement de théories statistiques de plus en plus complexes ont permis d'élaborer un arsenal de techniques parfaitement adapté à l'étude des liquides. Dans les années cinquante, la simulation numérique appliquée à la matière condensée avait déjà permis de résoudre quelques problèmes ardues liés à la physique des liquides et d'en comprendre certaines particularités. Depuis, les concepts théoriques et les techniques expérimentales développés au cours des dernières décennies ont été généralisés récemment, avec succès, permettant de calculer des propriétés statiques, dynamiques et thermodynamiques des fluides denses sur la base de la théorie microscopique de la matière, et de les comparer aux mesures expérimentales.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés, à la structure statique, aux grandeurs thermodynamiques et aux propriétés dynamiques individuelles et collectives des liquides métalliques par l'utilisation conjointe de la théorie des pseudopotentiels, de la théorie statistique des liquides et de la simulation numérique. Pour modéliser les interactions interioniques à deux corps et calculer les propriétés physiques des métaux liquides, nous avons utilisé le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [39]. Ce pseudopotentiel, construit pour les métaux solides, joue un rôle central dans cette étude car nous avons montré qu'il pouvait être utilisé, sans modification de ses propriétés et de ses paramètres, pour calculer les propriétés physiques des métaux liquides. La qualité de ce pseudopotentiel, indépendant de l'énergie et transférable de l'état solide à tout autre environ-



nement, en fait un outil très appréciable par le fait qu'il fournit un potentiel effectif interionique susceptible de calculer les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques des métaux liquides.

Les propriétés structurales sont essentiellement décrites par la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  ou le facteur de structure statique  $S(q)$  qui est sa transformée de Fourier. Du fait que  $S(q)$  est directement mesurable expérimentalement par diffusion élastique de rayons X ou de neutrons, la structure des liquides présente un grand intérêt en permettant, par la comparaison directe entre théorie et expérience, de tester les interactions et les modèles employés. En fait, si le meilleur test d'un modèle réside surtout dans la comparaison entre les résultats du modèle et ceux de la simulation, une comparaison croisée entre les résultats du modèle, de la simulation et de l'expérience reste la seule issue d'une recherche bien menée.

Les propriétés dynamiques des liquides métalliques font appel au formalisme des fonctions de corrélation dépendant du temps dont certaines permettent de suivre le mouvement individuel des ions alors que d'autres permettent d'étudier leur mouvement collectif. Expérimentalement, l'étude des propriétés dynamiques requiert des mesures de structure par diffusion inélastique de neutrons et de rayons X.

Nous avons choisi de présenter notre travail de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons introduit les concepts de base relatifs aux fonctions de corrélation dépendant du temps après avoir rappelé quelques notions sur les fonctions aléatoires. Parmi ces fonctions de corrélation, certaines sont susceptibles de décrire les propriétés dynamiques individuelles des ions dans les métaux liquides. C'est le cas de la fonction d'autocorrélation des vitesses, de sa densité spectrale et de sa fonction mémoire qui permettent d'accéder à certaines propriétés de transport atomique. Les autres sont dévolues à l'étude des propriétés dynamiques collectives des ions. Ce sont les fonctions de van Hove, les facteurs de structure dynamique et les fonctions de diffusion intermédiaires. Après avoir défini chacune d'elles et présenté leurs propriétés essentielles, nous présentons les quelques modèles analytiques les plus communément employés.

Le deuxième chapitre est divisé en quatre sections. Dans la première, nous faisons une présentation succincte de la théorie des pseudopotentiels au second ordre des perturbations visant à décrire les interactions effectives à deux corps, entre les ions, ainsi que l'énergie du métal. Comme nous l'avons déjà écrit, c'est le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [39] qui a été utilisé parce que c'est un modèle perfectionné, facilement transférable de l'état solide à l'état liquide. Dans la seconde section, nous donnons, sans trop nous appesantir parce que cela a déjà été fait dans plusieurs thèses soutenues au laboratoire, les rudiments de la théorie statistique des fluides denses à l'équilibre qui est destinée à définir la fonction de corrélation de paire et les grandeurs thermodynamiques. La troisième section est consacrée à la dynamique moléculaire qui est une technique de simulation numérique capitale pour calculer les propriétés statiques et dynamiques des liquides à partir des interactions. C'est, en effet, une véritable expérience par le calcul qui permet de tester un modèle lorsque les résultats sont comparés à ceux du modèle, et qui permet de vérifier la qualité des interactions lorsque les résultats sont comparés à l'expérience. Cette technique découle de la conception de Boltzmann qui consiste à suivre l'évolution d'un

ystème le long de sa trajectoire de phase en intégrant explicitement les équations du mouvement. Dans la quatrième section, nous indiquons deux techniques d'extraction de la fonction mémoire à partir d'une équation de Volterra qui la lie à la fonction d'autocorrélation des vitesses. Une des méthodes de résolution repose sur la transformée de Laplace, l'autre consiste à résoudre l'équation intégral-différentielle par une méthode directe d'éléments finis. On montre que les deux méthodes donnent des résultats identiques.

Quant au troisième chapitre, il est consacré à la présentation de nos résultats sur les métaux monovalents et divalents. Il contient trois sections. Dans la première, nous testons la transférabilité du pseudopotentiel en calculant successivement le potentiel effectif interionique, le facteur de structure statique et les grandeurs thermodynamiques. Dans la seconde section, nous présentons et discutons les propriétés dynamiques individuelles (fonction d'autocorrélation des vitesses, fonction mémoire, coefficient d'autodiffusion...) des métaux liquides obtenues directement par dynamique moléculaire. Nous examinons également la dépendance en température de ces propriétés. Dans la troisième section, nous présentons les propriétés individuelles et collectives des ions, pour quelques métaux alcalins, obtenues par des modèles analytiques. L'un consiste à modéliser la fonction d'autocorrélation des vitesses, deux autres le modèle viscoélastique et le modèle hydrodynamique, permettent de calculer le facteur de structure dynamique. Le troisième modèle celui du couplage des modes, est dévolu au calcul de la fonction mémoire. Lorsque cela est possible, nos résultats sont confrontés à ceux de mesures expérimentales ou à d'autres résultats théoriques.

Après la conclusion générale du travail montrant les perspectives intéressantes qu'il a ouvert, on termine le manuscrit par quatre annexes qui donnent quelques détails sur les points suivants. Nous exposons les éléments qui permettent de retrouver l'équation de Navier-Stokes car elle est à la base du modèle hydrodynamique. Nous présentons des détails des calculs des dérivées nécessaires à la résolution de l'équation de Volterra qui permet d'extraire la fonction mémoire. Nous donnons la démonstration du passage du facteur de structure dynamique à la fonction de diffusion intermédiaire pour le modèle viscoélastique. Nous indiquons les variables réduites utilisées pour réaliser les calculs de dynamique moléculaire et présenter les résultats.



# Chapitre 1

## Propriétés dynamiques des liquides

Les phénomènes dynamiques qui se déroulent dans un fluide dépendent dans une large mesure de l'état thermodynamique dans lequel se trouve le système. Dans un gaz très dilué, les atomes subissent des collisions binaires peu fréquentes au cours desquelles se produisent des transferts d'énergie et de quantité de mouvement parfaitement décrits par l'équation de Boltzmann. Par contre, dans un liquide, les atomes interagissent de manière continue les uns avec les autres par un potentiel attractif à longue distance et répulsif à courte distance, qui contribue à augmenter l'ordre local. Or, si les propriétés dynamiques des gaz sont gouvernées essentiellement par le mouvement individuel des atomes, celles des liquides le sont par une combinaison de leurs mouvements individuels et collectifs.

Le mouvement individuel d'une particule qui diffuse dans un liquide peut être observé expérimentalement dans le mouvement brownien : en l'absence d'action extérieure, la particule décrit un mouvement aléatoire qui est produit par les impacts répétés des particules voisines. Celles-ci exercent des forces aléatoires qui entretiennent le mouvement irrégulier de la particule test en donnant simultanément naissance à des forces de friction qui s'opposent à son mouvement. Les impacts aléatoires des molécules voisines induisent donc deux effets différents, l'un correspond à une force motrice, l'autre à une force de frottement. De même, lorsque le système est soumis à une action extérieure comme par exemple un champ électrique appliqué à des particules chargées, le mouvement de la particule résulte des actions simultanées du champ appliqué et des particules voisines. Par conséquent, le processus collisionnel est dû à la superposition d'une contribution aléatoire due au mouvement brownien et d'une contribution systématique due au champ appliqué qui produit un mouvement résultant de la particule dans le sens du champ. Or, la force motrice partiellement fluctuante doit être reliée à la force de frottement (ou dissipative) puisqu'elles ont une origine commune. C'est précisément la relation entre les diverses contributions de ces actions microscopiques qui constitue le fondement du théorème fluctuation-dissipation.

Le calcul des propriétés dynamiques des fluides réels est un problème complexe de la physique de la matière condensée qui requiert une bonne connaissance des méthodes de la statistique mathématique. L'objet essentiel de la statistique mathématique est l'étude de trois classes de phénomènes : les événements aléatoires, les variables aléatoires et les fonctions aléatoires. La

théorie des fonctions aléatoires est une branche importante de la théorie des probabilités qui a pris un essor considérable grâce aux progrès informatiques et aux calculateurs modernes qui en ont favorisé le développement. Par ailleurs, ces fonctions (ou processus) jouent un rôle essentiel en physique statistique.

Souvent, on peut ramener l'étude d'une fonction aléatoire à celle d'une succession de variables aléatoires dont les caractéristiques numériques fondamentales sont l'espérance mathématique et la variance. Les grandeurs physiques telles que la position, la vitesse ou l'énergie des molécules définies à chaque instant dans le système peuvent être considérées comme une succession de variables aléatoires évoluant au cours du temps. En effet, à un instant donné, la vitesse d'une particule constitue une variable aléatoire, et à un instant ultérieur elle constitue une autre variable aléatoire. Ces deux variables aléatoires de la même propriété physique ont chacune une moyenne et une variance propres. Or, pour décrire une fonction aléatoire, il faut introduire, en plus de la moyenne et de la variance, une caractéristique supplémentaire appelée fonction de corrélation qui caractérise le degré de dépendance des variables aléatoires séparées par différentes valeurs de  $t$ .

En général, lorsqu'un système est soumis à une perturbation, sa réponse commence par un régime transitoire ou non stationnaire et se poursuit par un régime stable au cours duquel les processus aléatoires qui s'y déroulent sont considérés comme stationnaires. Les processus aléatoires stationnaires sont ceux qui sont le plus souvent étudiés dans les diverses applications physiques.

Ayant souligné l'importance des processus aléatoires et le rôle des méthodes statistiques dans l'étude des fluides réels, il importe de rappeler dans le premier paragraphe de ce chapitre quelques éléments des fonctions aléatoires nécessaires à l'exposé qui va suivre. Dans le paragraphe suivant, nous étudierons un aspect du mouvement individuel des atomes dans un liquide au moyen de la fonction d'autocorrélation des vitesses qui donne accès au coefficient d'autodiffusion. Puis, nous examinerons le mouvement collectif des atomes en définissant certaines fonctions de corrélation spatio-temporelles qui permettent de caractériser la structure dynamique des liquides et susceptibles d'être mesurées par diffusion de neutrons. Nous terminerons le chapitre en présentant quelques modèles théoriques capables de prédire, avec plus ou moins d'exactitude, le facteur de structure dynamique des liquides.

## 1.1 Quelques éléments sur les fonctions aléatoires

### 1.1.1 Produit de convolution et corrélation

Avec deux fonctions aléatoires  $f_1(t)$  et  $f_2(t)$ , on peut former une nouvelle fonction de la variable  $\tau$  qui s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t) f_2(\tau - t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\tau - t) f_2(t) dt. \quad (1.1)$$

C'est le produit de convolution de  $f_1(t)$  et  $f_2(t)$ .

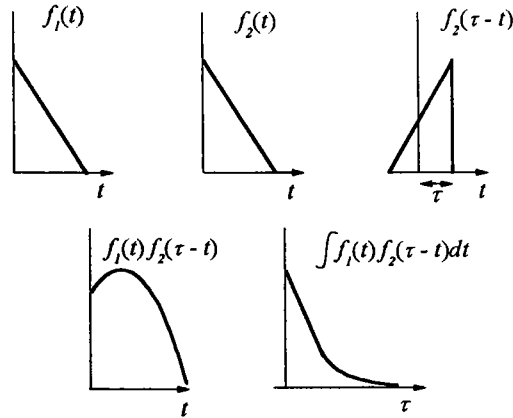


Figure 1.1: Calcul de la convolution de deux fonctions.

Comme on peut le voir sur la figure 1.1, pour faire un produit de convolution, il faut translater  $f_2(t)$  d'une longueur  $\tau$  vers la gauche, la soumettre à une réflexion par rapport à l'axe vertical de manière à obtenir  $f_2(\tau - t)$ , puis la multiplier par  $f_1(t)$  et calculer l'intégrale du produit. Une application importante du produit de convolution concerne la réponse d'un système soumis à une action extérieure dont on connaît la fonction de Green, c'est-à-dire la réponse à une percussion.

Avec les deux fonctions  $f_1(t)$  et  $f_2(t)$ , on peut également former une autre fonction, la corrélation, qui se définit par l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t) f_2(t + \tau) dt. \quad (1.2)$$

Cette fonction fournit la moyenne du produit des valeurs des deux fonctions en deux points séparés de  $\tau$ . Pour calculer cette fonction (voir figure 1.2), il faut soumettre la fonction  $f_2(t)$  à une translation d'une longueur  $\tau$  vers la gauche, calculer le produit de la fonction  $f_1(t)$  par la fonction déplacée, puis intégrer ce produit. Remarquons que la convolution et la corrélation n'existent plus lorsque les fonctions individuelles ne se recouvrent pas.

A titre indicatif, nous avons montré sur la figure 1.3 la fonction de corrélation des vitesses que l'on peut observer dans une expérience de simulation réalisée pour un gaz, un liquide et un solide.

### 1.1.2 Densité spectrale

Avant de définir la densité spectrale d'une fonction aléatoire, donnons quelques précisions sur les processus aléatoires stationnaires. Parmi les processus qui se déroulent d'une manière à peu

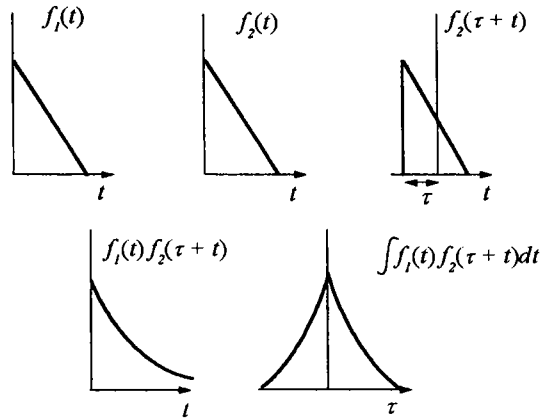


Figure 1.2: Calcul de la corrélation de deux fonctions.

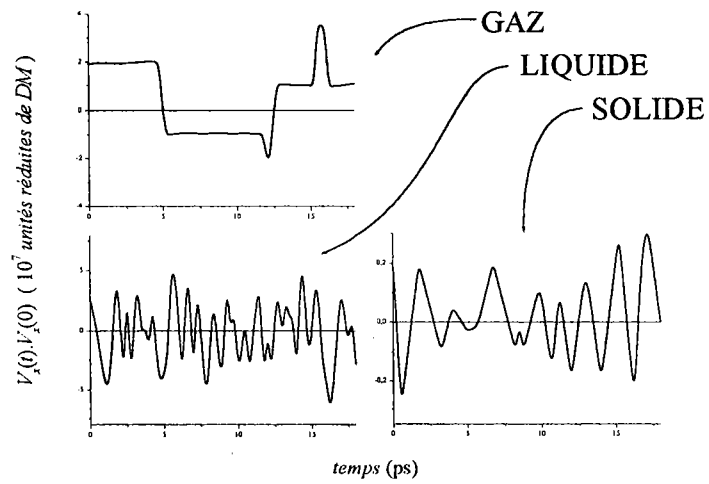


Figure 1.3: Produit scalaire d'une composante de la vitesse d'une particule à deux instants différents, obtenu par dynamique moléculaire.

près uniforme au cours du temps, il en existe une catégorie appelés processus ergodiques pour lesquels la moyenne d'ensemble  $\langle x(t) \rangle$  est égale à la moyenne temporelle  $\bar{x}$  :

$$\langle x(t) \rangle = \bar{x} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) dt. \quad (1.3)$$

Une égalité analogue ayant également lieu pour les moyennes d'un produit, il est possible de calculer la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(\tau)$  de la fonction aléatoire  $x(t)$  sous la forme :

$$\langle x(t) x(t + \tau) \rangle = C_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) x(t + \tau) dt. \quad (1.4)$$

C'est la fonction qui a été définie par la relation (1.2) et dont un exemple de l'intégrant est montré sur la figure 1.3. Bien que la fonction de corrélation fournisse moins de renseignements que le signal lui-même, il n'en reste pas moins que l'outil des fonctions de corrélation utilisé conjointement avec la transformation de Fourier est particulièrement efficace. Comme on le voit sur la figure 1.3, la structure interne d'un processus aléatoire, c'est-à-dire la composition en fréquences de la fonction aléatoire, se reflète nettement sur la fonction de corrélation correspondante. Ceci nous conduit naturellement à la notion de densité spectrale d'une fonction aléatoire. Cette quantité, bien connue dans l'étude des fonctions périodiques ordinaires, indique quelles sont les harmoniques qui dominent dans le processus aléatoire.

Calculons la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(\tau)$  définie au moyen de la relation (1.4),

$$\int_{-\infty}^{\infty} C_{xx}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) x(t + \tau) dt \right] \exp(-i\omega\tau) d\tau, \quad (1.5)$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\int_{-\infty}^{\infty} C_{xx}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) \exp(i\omega t) \left[ \int_{-\infty}^{\infty} x(t + \tau) \exp[-i\omega(t + \tau)] d\tau \right] dt. \quad (1.6)$$

Dans l'intégrale sur  $\tau$ , convenons que la fonction aléatoire  $x$  est nulle à l'extérieur de l'intervalle  $[-T, T]$ . Par ailleurs, le temps  $t$  y étant considéré comme une constante, nous pouvons effectuer le changement de variable  $t + \tau = u$  et réduire l'intégrale qui se trouve dans le crochet à l'expression

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(u) \exp(-i\omega u) du, \quad (1.7)$$

avec

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) \exp(i\omega t) d\omega, \quad (1.8)$$

par définition de la transformée de Fourier inverse. Or, compte tenu du théorème de Parseval

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |A(\omega)|^2 d\omega, \quad (1.9)$$



évaluons la quantité

$$\overline{x^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x^2(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|A(\omega)|^2}{2T} d\omega, \quad (1.10)$$

où nous définissons la densité spectrale  $S(\omega)$  de  $x(t)$  par

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |A(\omega)|^2. \quad (1.11)$$

En substituant la relation (1.7) dans la relation (1.6), la transformée de Fourier de  $C_{xx}(\tau)$  va successivement se transformer en

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} C_{xx}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} A(\omega) \int_{-T}^T x(t) \exp(i\omega t) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} A(\omega) \cdot A(-\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |A(\omega)|^2 \end{aligned} \quad (1.12)$$

En effet, comme la fonction  $x(t)$  est réelle, les expressions de  $A(\omega)$  et  $A(-\omega)$  sont complexes conjuguées et, par conséquent, leur produit  $A(\omega) \cdot A(-\omega) = A(\omega) \cdot A^*(\omega) = |A(\omega)|^2$ .

En comparant les relations (1.12) et (1.11), on voit immédiatement que la densité spectrale  $S(\omega)$  est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $C_{xx}(\tau)$  :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{xx}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau, \quad (1.13)$$

$$C_{xx}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) \exp(i\omega\tau) d\omega. \quad (1.14)$$

Ces formules constituent le théorème de Wiener-Khinchine. Conformément à la relation (1.7), la densité spectrale  $S(\omega)$  fournit la distribution en fréquences de la fonction aléatoire  $x(t)$ , mais elle peut être obtenue directement à partir de la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(\tau)$ . La figure 1.4 montre l'allure générale de la densité spectrale associée à la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules d'un gaz, d'un solide et d'un liquide.

### 1.1.3 Théorie de la réponse linéaire

Comme cela a été souligné au paragraphe 1.1, la réponse  $x(t)$  d'un système linéaire soumis à une force  $F(t)$  peut se calculer en effectuant le produit de convolution de la force  $F(t)$  et de la fonction de Green  $h(t)$ , soit :

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t-u) h(u) du. \quad (1.15)$$

Le choix des bornes d'intégration est justifié par le principe de causalité selon lequel  $h(u) = 0$  quand  $u < 0$ . En utilisant conjointement les relations (1.4) et (1.15), calculons la fonction d'autocorrélation  $C_{xx}(\tau)$  de la réponse  $x(t)$  :

$$\begin{aligned} C_{xx}(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) x(t+\tau) dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_{FF}(\tau+u-v) h(u) h(v) dudv, \end{aligned} \quad (1.16)$$

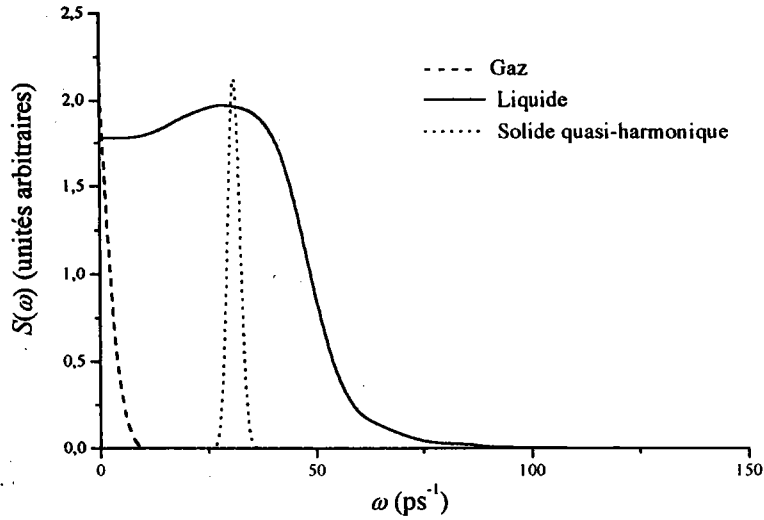


Figure 1.4: Densité spectrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules. Les fréquences caractérisant leur mouvement dans les trois états de la matière sont mises en évidence : gaz (diffusion à fréquence nulle), solide (oscillation à fréquence plus ou moins bien déterminée) et liquide (alliance du comportement diffusif et du comportement oscillatoire).

où

$$C_{FF}(\tau + u - v) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T F(t - u) F(t + \tau - v) dt, \quad (1.17)$$

est la fonction d'autocorrélation de la force  $F$ .

Il est clair que le système répond linéairement à une perturbation externe lorsque les changements résultant ne s'écartent pas beaucoup de l'état d'équilibre thermique. Ce résultat peut se généraliser et s'appliquer à tout système isolé et initialement en équilibre que l'on soumet à une perturbation arbitraire. Ainsi, l'application d'une action extérieure  $F(t)$  à un fluide réel à l'équilibre se traduit par une contribution supplémentaire  $H$  à l'hamiltonien d'équilibre  $H_0$ , qui est petite par rapport à  $H_0$  et qui s'écrit :

$$H(t) = -A(q_i, p_i) F, \quad (1.18)$$

où la quantité  $A$ , associée à la force  $F$ , est supposée dépendre implicitement du temps par l'intermédiaire des coordonnées  $q_i$  et des moments  $p_i$ . Si, par exemple,  $F$  est un champ électrique, la variable conjuguée  $A$  est le moment électrique du système. Supposons donc qu'on applique le champ  $F$  au système. L'évolution d'une grandeur  $B$  résultant de l'action  $F$  est alors fournie par l'intégrale de convolution :

$$B(t) = B[q_i(t), p_i(t)] = B_{eq} + \int_{-\infty}^t F(t') \varphi_{BA}(t - t') dt'. \quad (1.19)$$

Cette formule, dans laquelle  $\varphi_{BA}$  est une fonction réelle qui représente la fonction réponse, traduit le principe de superposition des effets retardés mais ne tient pas compte du principe de causalité.

Si l'on suppose que la perturbation  $F(t)$  ne contient qu'une composante de Fourier, on peut l'écrire sous la forme  $F \cdot \Re[\exp(i\omega t)]$ , où  $F$  est une constante et  $\Re$  désigne la partie réelle de l'argument auquel l'opérateur s'applique. La relation (1.19) se réduit à

$$B(t) = B_{eq} + F \cdot \Re \int_{-\infty}^t \varphi_{BA}(t-t') \exp(i\omega t') dt'. \quad (1.20)$$

Après avoir effectué le changement de variable  $u = t - t'$  et posé  $B_{eq} = 0$  sans que cela ne retire à la généralité du problème, on obtient :

$$B(t) = F \cdot \Re \left[ \exp(i\omega t) \int_0^{\infty} \varphi_{BA}(u) \exp(-i\omega u) du \right]. \quad (1.21)$$

Cette relation conduit à définir la susceptibilité généralisée  $\chi_{AB}(\omega)$  qui est une grandeur complexe et qui s'identifie à la transformée de Fourier-Laplace de la fonction réponse  $\varphi_{BA}(t)$ , soit :

$$\chi_{AB}(\omega) = \int_0^{\infty} \varphi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (1.22)$$

Dans les systèmes pouvant être décrits par la mécanique classique, une analyse de Fourier assez compliquée permet de relier la fonction réponse  $\varphi_{BA}(t)$  du système à la fonction de corrélation  $C_{AB}(t)$  par la relation

$$\varphi_{BA}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} C_{AB}(t). \quad (1.23)$$

Après avoir substitué la relation (1.23) dans la relation (1.19), on obtient :

$$B(t) = B_{eq} - \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^t F(t') \frac{\partial}{\partial t} C_{AB}(t-t') dt'. \quad (1.24)$$

Cette expression qui constitue une forme du théorème fluctuation-dissipation permet de calculer la réponse  $B(t)$  d'un système au moyen de la fonction de corrélation des fluctuations spontanées des grandeurs  $A$  et  $B$  du système à l'équilibre.

Notons encore que l'on peut obtenir une relation, valable en mécanique classique, entre la susceptibilité généralisée  $\chi_{AB}(\omega)$  et la fonction de corrélation  $C_{AB}(t)$  en intégrant par parties la relation (1.22) après y avoir introduit la relation (1.23), ce qui donne :

$$\chi_{AB}(\omega) = \frac{1}{k_B T} C_{AB}(0) - \frac{i\omega}{k_B T} \int_0^{\infty} C_{AB}(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (1.25)$$

### 1.1.4 Applications pratiques de la théorie de la réponse linéaire

Les travaux développés il y a quelques décennies par van Hove [54], Kubo [64], Zwanzig [123], etc...montrent que les coefficients qui décrivent les propriétés de transport dans les liquides peuvent s'écrire sous la forme d'une intégrale de fonction de corrélation. A y regarder de près, on peut voir que ces intégrales ont une forme plus ou moins proche de la relation (1.25). Par exemple, l'expression statistique de la conductivité électrique  $\sigma(\omega)$  en fonction de la fréquence est donnée par :

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle J(t) \cdot J(t+\tau) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau, \quad (1.26)$$

où  $J(t)$  est la densité du courant électrique. Nous montrerons plus loin que le coefficient d'autodiffusion  $D$  atomique se calcule, sans référence aux processus collisionnels ou à quelque modèle que ce soit, au moyen de la fonction d'autocorrélation des vitesses sous la forme :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t+\tau) \rangle d\tau, \quad (1.27)$$

qui est une forme simplifiée de la relation (1.25).

Jusqu'ici, il n'a pas été tenu compte de la variable d'espace dans la théorie de la réponse linéaire. Dans le cas général il faudrait considérer la réponse d'une variable  $B$  à une action  $F(\mathbf{r}, t)$  variant dans le temps et l'espace, et remplacer la relation (1.19) par la relation plus générale

$$B(\mathbf{r}, t) = B_{eq} + \int \int_{-\infty}^t F(\mathbf{r}', t') \varphi_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') dt' d\mathbf{r}'. \quad (1.28)$$

Un exemple particulièrement important de cette situation est celui de la réponse de la densité particulaire  $\rho(\mathbf{r}, t)$  à une perturbation externe. La densité particulaire est une caractéristique essentielle de la matière condensée qui permet de définir le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  au moyen de la fonction d'autocorrélation  $\langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle$  (voir paragraphe 1.3.2). Cette relation se présente sous la forme suivante d'une intégrale de fonction de corrélation

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int \langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (1.29)$$

Pour un système à  $N$  particules, le calcul direct de l'évolution d'une fonction de corrélation au cours du temps, quelle qu'elle soit, est très difficile. Des essais ont été tentés et quelques modèles approximatifs ont bien été proposés mais il n'existe pas de formes exactes aux fonctions de corrélations dépendant du temps [73]. Cependant, Zwanzig [123], Mori [77] et d'autres [14] ont introduit, il y a quelques dizaines d'années, une nouvelle fonction associée aux fonctions de corrélation et qui s'est avérée très utile pour leur compréhension et pour analyser leurs propriétés particulières. Cette fonction, appelée fonction mémoire  $M(t)$ , donne le cadre théorique de la dynamique des systèmes de particules en interactions fortes. Elle est omniprésente dans la description microscopique du comportement dynamique de l'état liquide et on la définira dans le paragraphe 1.2.3.

## 1.2 Propriétés individuelles : Fonction d'autocorrélation des vitesses

### 1.2.1 Propriétés de la fonction d'autocorrélation des vitesses

Ecrivons la fonction de corrélation  $C_{AB}(t)$  de deux grandeurs aléatoires  $A(t)$  et  $B(t)$

$$C_{AB}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t_0) B(t_0 + t) dt_0. \quad (1.30)$$

Cette intégrale représente une moyenne cumulée sur plusieurs origines de temps  $t_0$ , correspondant chacune à un système en équilibre. Si la grandeur  $A$  diffère de la grandeur  $B$ ,  $C_{AB}(t)$  est appelée fonction de corrélation croisée, alors que si les deux grandeurs  $A$  et  $B$  sont égales,  $C_{AB}(t)$  est appelée fonction d'autocorrélation. Nous nous intéressons ici à la fonction d'autocorrélation des vitesses notée habituellement

$$\Psi(t) = \langle \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0 + t) dt, \quad (1.31)$$

où  $\mathbf{v}_i$  est la vitesse de la particule  $i$ . Cette fonction mesure comment la valeur de  $\mathbf{v}_i(t_0 + t)$  est corrélée à sa valeur à l'instant  $t_0$ . En d'autres termes, elle exprime comment et au bout de combien de temps les particules perdent la mémoire de l'état dans lequel elles étaient précédemment. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, la façon la plus simple de calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses est de réaliser une expérience de simulation numérique. Bien que ces calculs donnent une idée précise de la variation de  $\Psi(t)$ , il est utile de développer un modèle élémentaire qui permette de connaître les valeurs exactes de  $\Psi(t)$  pour toutes valeurs de  $t$ . Par exemple, pour  $t = 0$  la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(0) = \langle \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0) \rangle$  n'est rien d'autre que la valeur moyenne du carré de la vitesse soit, d'après le théorème d'équipartition,

$$\Psi(0) = \langle v_i^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}, \quad (1.32)$$

où  $k_B (= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$  est la constante de Boltzmann et  $m$  la masse d'une particule. Ainsi, la limite statique  $\Psi(0)$  est proportionnelle à la température  $T$ . A l'opposé, plus le temps s'accroît, moins les particules sont corrélées, si bien qu'après un grand nombre de collisions, la fonction d'autocorrélation des vitesses tend vers zéro. Entre ces deux valeurs limites, il est tentant de déduire que  $\Psi(t)$  subit une décroissance exponentielle, ce qui est corroboré par les calculs de simulation dans le cas des gaz dilués, et d'écrire l'expression approximative :

$$\Psi(t) = \langle \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle = \frac{3k_B T}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.33)$$

où  $\tau$  est la constante de temps caractéristique du processus.

Pour un fluide dense classique dont les interactions sont caractérisées par un potentiel de paire, on peut effectuer le calcul direct de la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t) (= \Psi(t)/\Psi(0))$  sous la forme suivante [14] :

$$\begin{aligned}
\varphi(t) &= \frac{m}{k_B T} \langle v_{i,x}(0) v_{i,x}(t) \rangle \\
&= 1 - \frac{m}{k_B T} \left[ \langle \dot{v}_{i,x}^2 \rangle \left( \frac{t^2}{2} \right) - \langle \ddot{v}_{i,x}^2 \rangle \left( \frac{t^4}{4!} \right) \right] - \dots, \quad (1.34)
\end{aligned}$$

où  $\dot{v}$ ,  $\ddot{v}$ ... désignent les dérivées successives de  $v$ . Le coefficient du terme quadratique dans la relation (1.34) est simplement le carré d'une fréquence

$$\begin{aligned}
\Omega_0^2 &= \frac{m}{k_B T} \langle \dot{v}_{i,x}^2 \rangle \\
&= \frac{\rho}{3m} \int g(r) (\Delta_r u) dr \\
&= \frac{4\pi\rho}{3m} \int_0^\infty r^2 g(r) \left\{ \ddot{u}(r) + \frac{2}{r} \dot{u}(r) \right\} dr, \quad (1.35)
\end{aligned}$$

où  $u(r)$  représente le potentiel d'interaction choisi,  $\dot{u}$  et  $\ddot{u}$  ses dérivées première et seconde,  $g(r)$  la fonction de corrélation de paire et  $\rho = N/V$ , la densité particulaire. Ces diverses grandeurs seront discutées en détail dans le chapitre 2.

Le calcul de la dérivée seconde de la vitesse est plus difficile [14]. Un résultat intermédiaire est :

$$\begin{aligned}
\frac{m}{k_B T} \langle \ddot{v}_{i,x}^2 \rangle &= \frac{2\rho}{3m^2} \int g(r) \sum_{\alpha=x,y,z} \left[ \nabla_r \left( \frac{\alpha \dot{u}}{r} \right) \right]^2 dr \\
&+ \frac{\rho^2}{3m^2} \int g^{(3)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \sum_{\alpha=x,y,z} \left[ \nabla_{r_2} \left( \frac{\alpha_2 \dot{u}_2}{r_2} \right) \cdot \nabla_{r_3} \left( \frac{\alpha_3 \dot{u}_3}{r_3} \right) \right] d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3, \quad (1.36)
\end{aligned}$$

où l'indice  $\alpha$  correspond à l'une des composantes  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . En l'absence d'une connaissance précise de la fonction de corrélation de triplet  $g^{(3)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ , la seconde intégrale est évaluée traditionnellement par l'approximation de superposition de Kirkwood [63]

$$g^{(3)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \simeq g(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_3) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|), \quad (1.37)$$

où  $g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  correspond à la transformée de Fourier inverse du facteur de structure  $S(\mathbf{q})$ . Cette dernière grandeur qui sera définie plus tard est une propriété de la matière, directement mesurable à l'aide des expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons. Le calcul des intégrales angulaires de la relation (1.36) fournit, après substitution de la relation (1.37) et en tenant compte de l'isotropie du système,

$$\begin{aligned}
\frac{m}{k_B T} \langle \ddot{v}_{i,x}^2 \rangle &\simeq \frac{8\pi\rho}{3m^2} \int_0^\infty r^2 g(r) \left\{ [\ddot{u}(r)]^2 + 2 \left[ \frac{\dot{u}(r)}{r} \right]^2 \right\} dr \\
&+ \Omega_0^4 + \frac{8\rho}{27m^2} \int_0^\infty q^2 [S(q) - 1] [\gamma_L^2(q) + 2\gamma_T^2(q)] dq, \quad (1.38)
\end{aligned}$$

avec

$$\gamma_L(q) = \int_0^\infty r^2 g(r) \{ [j_0(qr) - 2j_2(qr)] \ddot{u}(r) + 2 [j_0(qr) + j_2(qr)] \dot{u}(r)/r \} dr, \quad (1.39)$$

$$\gamma_T(q) = \int_0^\infty r^2 g(r) \{ [j_0(qr) + j_2(qr)] \ddot{u}(r) + 2 [j_0(qr) + j_2(qr)] \dot{u}(r)/r \} dr, \quad (1.40)$$

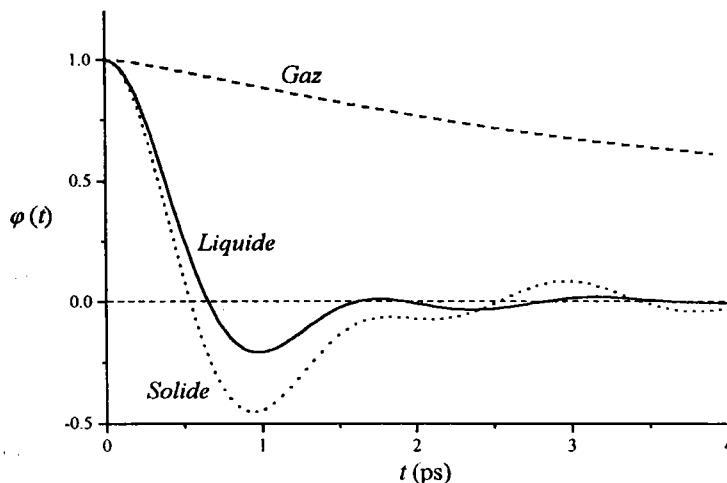


Figure 1.5: Fonction d'autocorrélation des vitesses pour trois états de la matière : gaz (diffusion des particules), solide (vibration des particules) et liquide (présence des deux comportements).

où  $j_n(qr)$  sont les fonctions sphériques de Bessel d'ordre  $n$ .

Dans le développement en série de la relation (1.34), seuls les deux premiers termes ont été retenus car ce sont les seuls qui sont facilement calculables. Ils suffisent néanmoins à prédire avec une assez bonne précision la fonction d'autocorrélation des vitesses d'un liquide aux temps courts. L'expression analytique de  $\varphi(t)$  montre qu'il y a une tangente horizontale en  $t = 0$ , ce qui n'est pas prévu par le modèle exponentiel décrit au début de ce paragraphe. Par ailleurs, le comportement asymptotique pour  $t \rightarrow \infty$  n'est pas non plus celui du modèle élémentaire, car une investigation plus précise montre que la variation se fait en  $t^{-3/2}$ .

Dans la matière condensée, le temps de corrélation est important ( $> 10$  ps selon la densité) quand il y a peu de collisions comme dans le cas des gaz et il est plus petit ( $\simeq 5$  ps selon la température) pour un solide. Ce temps peut être encore plus petit ( $< 2$  ps) pour un liquide. Le solide et le liquide ayant des densités voisines, la différence observée est due au fait que le mouvement des atomes dans le solide est de type oscillatoire, alors qu'il est de type diffusant dans le liquide. La figure 1.5 montre la fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour ces trois états de la matière.

### 1.2.2 Coefficient d'autodiffusion

La diffusion est l'une des manifestations les plus directes du mouvement d'agitation thermique des molécules, ions ou atomes. Elle intervient dans les gaz, les liquides et même les solides et est observée à l'échelle macroscopique chaque fois qu'il existe une hétérogénéité 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. Elle apparaît comme

un transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration.

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides [38], mais se généralisent aux cas des gaz et des solides. Naturellement, la diffusion ne prend pas la même importance suivant les états de la matière :

- dans le gaz, le libre parcours moyen (distance moyenne parcourue par les molécules entre deux collisions) est très grand,
- dans le liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de la distance entre molécules,
- dans le solide, l'agitation thermique est encore plus limitée dans son amplitude, puisqu'elle est en général restreinte aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre.

La diffusion est caractérisée par le coefficient d'autodiffusion  $D$ , qui est directement lié à la fonction d'autocorrélation des vitesses. La façon la plus simple de le montrer est de partir de la formule d'Einstein

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma(t)}{t} = 6D, \quad (1.41)$$

où  $\sigma(t)$  est le déplacement quadratique moyen

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle \\ &= \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle dt' dt'' \end{aligned} \quad (1.42)$$

Après quelques manipulations clairement indiquées sur la page 240 du livre de Hansen et McDonald [49], on aboutit à

$$\sigma(t) = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau, \quad (1.43)$$

de sorte qu'avec les relations (1.31) et (1.32), le coefficient d'autodiffusion s'écrit :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \varphi(t) dt, \quad (1.44)$$

où  $\varphi(t)$  est la fonction d'autocorrélation des vitesses normée.

Le coefficient d'autodiffusion apparaît comme une grandeur d'un intérêt théorique fondamental, car c'est la seule grandeur macroscopique qui s'exprime directement en termes de fonction d'autocorrélation des vitesses et qui permet donc de tester le modèle et la théorie microscopique dynamique employés.



### 1.2.3 Fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses

Comme nous l'avons déjà mentionné à la fin du paragraphe 1.1.4, la théorie de la fonction mémoire est très complexe et nous ne souhaitons pas l'introduire par de longs développements. Néanmoins, il est bon de rappeler que ce formalisme, développé par Zwanzig [123] et Mori [77, 78], est une extension naturelle de l'équation de Langevin utilisée pour étudier le mouvement brownien. Sous sa forme la plus simple, l'équation du mouvement de Langevin s'écrit :

$$m\dot{v}(t) = -mMv(t) + F_{alé}(t) + F_{app}(t). \quad (1.45)$$

Dans cette équation, le second membre contient la force appliquée  $F_{app}(t)$ , suffisamment faible pour être traitée linéairement, et les deux contributions des forces exercées par les particules environnantes qui sont respectivement la force motrice aléatoire  $F_{alé}(t)$  et la force de frottement  $mMv(t)$ , où  $M$  représente le coefficient de frottement. Notons que la force aléatoire  $F_{alé}(t)$  est nulle en moyenne et qu'elle n'est pas corrélée à la vitesse, de sorte que :

$$\langle F_{alé}(t) \rangle = 0, \quad \langle v(t') F_{alé}(t) \rangle = 0. \quad (1.46)$$

Quant à l'équation généralisée de Langevin, c'est une équation exacte qui peut se déduire de la théorie de Mori, mais qui peut également être obtenue intuitivement par généralisation de la relation (1.45) sous la forme suivante :

$$m\dot{v}(t) = -m \int_0^t M(t-t') v(t') dt' + F_{alé}(t) + F_{app}(t). \quad (1.47)$$

Il est en effet facile de retrouver la relation (1.45) en écrivant que  $M(t-t') = M \cdot \delta(t-t')$  dans la relation précédente. Cette fonction  $M(t-t')$  est une mesure de l'action antagoniste des particules environnantes. C'est la fonction mémoire qui gouverne la dynamique du système en tirant parti de l'effet retardé de la force de frottement. En l'absence de force appliquée et du fait que la force aléatoire n'est pas corrélée avec la vitesse, la relation (1.47) se transforme comme suit

$$\langle v(0) \dot{v}(t) \rangle = - \int_0^t M(t-t') \langle v(0) v(t') \rangle dt'. \quad (1.48)$$

Par ailleurs, si l'on tient compte de la relation  $\langle v(0) \dot{v}(t) \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle v(0) v(t) \rangle$ , la relation (1.48) se réduit finalement à

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle v(0) v(t) \rangle = - \int_0^t M(t-t') \langle v(0) v(t') \rangle dt'. \quad (1.49)$$

A propos de cette relation, il faut noter qu'elle est tout à fait générale [77, 78] en ce sens qu'elle est applicable à toute fonction de corrélation  $C(t)$  et à sa fonction mémoire associée  $M(t)$ . La fonction mémoire  $M(t)$  est définie comme le noyau de l'intégrale qui se trouve dans l'équation intégréo-différentielle de Volterra :

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = - \int_0^t M(t-\tau) C(\tau) d\tau. \quad (1.50)$$

Revenant à la relation (1.49), on voit facilement qu'en absence de force appliquée, la fonction d'autocorrélation des vitesses est totalement déterminée par la fonction mémoire correspondante. Pour s'en rendre compte, il suffit de calculer la transformée de Fourier-Laplace de la relation (1.49), à savoir

$$\int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \frac{\partial}{\partial t} \langle v(0) v(t) \rangle dt = - \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \left[ \int_0^t M(t-t') \langle v(0) v(t') \rangle dt' \right] dt. \quad (1.51)$$

Afin de simplifier cette expression, nous devons permuter les intégrales dans le membre de droite, effectuer un changement de variables approprié ( $u = t - t'$ ) et utiliser les transformées de Fourier-Laplace avec les notations conventionnelles

$$\int_0^{\infty} M(t) \exp(-i\omega t) dt = \tilde{M}(\omega), \quad (1.52)$$

$$\int_0^{\infty} \langle v(0) v(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt = \tilde{\Psi}(\omega), \quad (1.53)$$

et

$$\int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \frac{\partial}{\partial t} \langle v(0) v(t) \rangle dt = +i\omega \tilde{\Psi}(\omega) - \langle v^2(0) \rangle \quad (1.54)$$

Une fois ces opérations réalisées, on aboutit immédiatement à la solution

$$\tilde{\Psi}(\omega) = \frac{\langle v^2(0) \rangle}{i\omega + \tilde{M}(\omega)}. \quad (1.55)$$

Le formalisme de la fonction mémoire, combiné à une analyse de Fourier, est d'une grande utilité car il permet de développer des modèles approximatifs simples pour le calcul des fonctions de corrélation et il contribue à une meilleure compréhension des phénomènes dynamiques qui se déroulent dans les fluides denses. En effet, la densité spectrale (relation (1.13)) étant une fonction réelle et paire, la fonction de corrélation est elle-même réelle et paire (sauf si les systèmes sont quantiques) et la fonction mémoire qui s'y rapporte l'est également. C'est pourquoi il est habituel d'écrire chacune d'elles sous la forme de développements en séries qui ne contiennent que les puissances paires du temps

$$\varphi(t) = \frac{\Psi(t)}{\Psi(0)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} A_{2n} \cdot t^{2n} \quad (1.56)$$

$$M(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} B_{2n} \cdot t^{2n}. \quad (1.57)$$

Tous les coefficients  $A_{2n}$  sont les moments de la densité spectrale  $S(\omega)$  et peuvent être calculés par la formule

$$A_{2n} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} S(\omega) d\omega. \quad (1.58)$$

En identifiant les termes respectifs dans les développements des relations (1.34) et (1.56), les deux termes  $A_2$  et  $A_4$  peuvent être calculés en fonction du potentiel de paire et de la fonction de

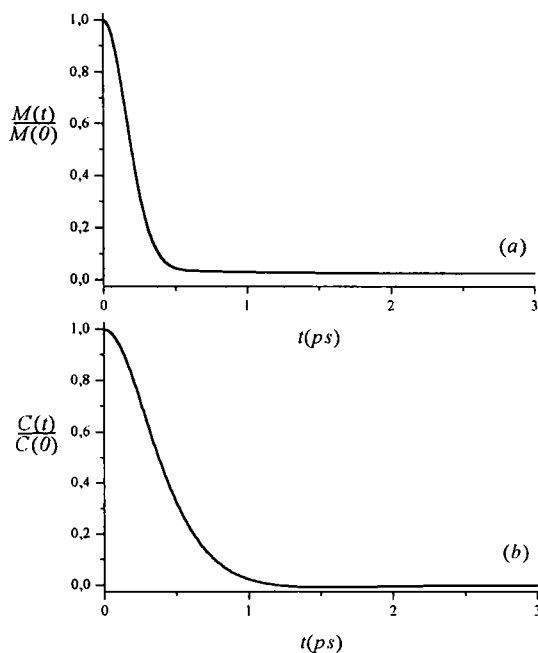


Figure 1.6: (a)- la fonction mémoire normée, (b)- la fonction de corrélation normée correspondante.

corrélation de paire. Par ailleurs, les relations de dispersion et les règles de somme obtenues par analyse de Fourier montrent qu'il existe des relations entre les coefficients  $A_{2n}$  et les coefficients  $B_{2n}$ , dont les premières sont

$$A_0 = 1 \quad (1.59)$$

$$B_0 = A_2 = \Omega_0^2 \quad (1.60)$$

$$B_2 = A_4 - A_2^2 \quad (1.61)$$

$$B_4 = A_6 - 2A_2A_4 + A_2^4. \quad (1.62)$$

En pratique, la connaissance précise de la fonction de corrélation et de la fonction mémoire est vaine puisqu'il n'est pas possible de calculer les termes supérieurs à  $A_4$  par la théorie microscopique. Néanmoins, par le jeu du comportement des fonctions  $\varphi(t)$  et  $M(t)$  aux valeurs extrêmes du temps, on aboutit à une description dynamique des fluides denses en accord raisonnable avec celle qui est obtenue par la simulation numérique. De plus, la connaissance du coefficient  $A_4$  est importante car il renseigne sur l'atténuation de la fonction mémoire  $M(t)$  au cours du temps et fournit une mesure approximative de la durée de collision entre les particules. A titre indicatif, la figure 1.6 montre la fonction d'autocorrélation des vitesses et la fonction mémoire correspondante dans un liquide expansé en fonction du temps.

Pour calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses et sa fonction mémoire, plusieurs modèles phénoménologiques ont été proposés depuis une vingtaine d'années. Les trois paragraphes suivants décrivent les trois modèles que nous utiliserons dans les prochains chapitres.

#### 1.2.4 Modèle de Bern, Boon et Rice

Par pure commodité mathématique, Bern, Boon et Rice [18] ont proposé de donner à la fonction mémoire une forme exponentiellement décroissante,

$$M(t) = \gamma \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.63)$$

qui, reportée dans l'équation de Volterra (relation (1.50)) permet d'écrire cette dernière sous forme de l'équation différentielle du second ordre

$$\ddot{\varphi}(t) + \left(\frac{1}{\tau}\right) \cdot \dot{\varphi}(t) + \gamma \cdot \varphi(t) = 0. \quad (1.64)$$

La solution de cette équation qui est la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$  dépend des deux constantes arbitraires  $\tau$  et  $\gamma$ , ainsi que des conditions initiales  $M(0) = \Omega_0^2$  et  $\dot{\varphi}(0) = 0$ .

En posant  $A^2 = 1 - 4\tau^2\gamma$ , la fonction d'autocorrélation des vitesses s'écrit

$$\varphi(t) = \exp\left(\frac{-t}{2\tau}\right) \left( \cosh \frac{At}{2\tau} - \frac{1}{A} \sinh \frac{At}{2\tau} \right). \quad (1.65)$$

Le comportement de la fonction d'autocorrélation des vitesses prévu par ce modèle est contrôlé par le signe de  $A^2$ , comme nous allons le voir.

- $A^2 > 0 \Rightarrow (1/\tau^2) > 4\gamma$  : la fonction d'autocorrélation  $\varphi(t)$  présente une décroissance monotone plus lente que celle de la fonction mémoire  $M(t)$ . La situation correspond au mouvement d'une particule dans un fluide très dilué. Dans le cas extrême où  $(1/\tau^2) \gg 4\gamma$ , la relation (1.65) devient

$$\varphi(t) \simeq \exp[-\tau\gamma t]. \quad (1.66)$$

- $A^2 < 0 \Rightarrow (1/\tau^2) < 4\gamma$  : la quantité  $A$  est imaginaire pure  $\left[ A = i(4\tau^2\gamma - 1)^{1/2} \equiv ic \right]$  et la solution s'écrit :

$$\varphi(t) = \exp\left(\frac{-t}{2\tau}\right) \left( \cos \frac{ct}{2\tau} + \frac{1}{c} \sin \frac{ct}{2\tau} \right). \quad (1.67)$$

Aux temps courts, la décroissance de la fonction mémoire  $M(t)$  est comparable à celle de  $\varphi(t)$ . En revanche lorsque le temps augmente, la fonction d'autocorrélation des vitesses possède un comportement oscillatoire amorti qui correspond aux résultats expérimentaux obtenus dans les liquides. Dans le cas extrême  $(1/\tau^2) \ll 4\gamma$ , la fonction  $\varphi(t)$  est fortement oscillante à une fréquence qui coïncide sensiblement avec la fréquence  $\Omega_0$ . Ceci souligne le caractère vibratoire des atomes dans les solides autour de leur position d'équilibre.

### 1.2.5 Modèle de Tankeshwar, Singla et Pathak

Ce modèle a été proposé par Tankeshwar, Singla et Pathak [92, 104] pour calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses et le coefficient d'autodiffusion des fluides denses. Il est basé sur un modèle développé antérieurement par Zwanzig [124] pour expliquer le processus de saut dans le cas de la diffusion atomique. Dans ce modèle, l'espace des configurations d'un système à  $N$  particules est considéré comme une collection de cellules dont certaines correspondent à des configurations fixes. Ces cellules sont caractérisées par des minima locaux dans une surface d'énergie potentielle du système. Dans chaque cellule, les particules exécutent des oscillations harmoniques, données par  $\cos(bt)$  avec une fréquence de vibration fixe  $b$ . Par ailleurs, les particules peuvent passer d'une cellule à l'autre, avec une fréquence de saut  $a$ , en réarrangeant leur position d'équilibre. La distribution des sauts des particules de cellule en cellule est donnée par la loi  $1/\cosh(at)$ . Il se trouve que ce choix de la distribution fournit plus de sauts aux temps courts qu'aux temps longs. Si on suppose que les mouvements des particules dans les différentes cellules voisines ne sont pas corrélés, la moyenne d'ensemble de la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$  à l'équilibre peut être facilement évaluée et vaut :

$$\varphi(t) = \frac{\cos(bt)}{\cosh(at)}. \quad (1.68)$$

En identifiant les termes du développement de Taylor de la relation (1.68) à ceux de la relation (1.56), nous obtenons directement les paramètres  $a$  et  $b$  :

$$a^2 = \frac{1}{4} \left[ \frac{A_4}{A_2} - A_2 \right] \quad (1.69)$$

$$b^2 = \frac{1}{4} \left[ 5A_2 - \frac{A_4}{A_2} \right], \quad (1.70)$$

où, comme nous l'avons vu, seuls les coefficients  $A_2$  et  $A_4$  peuvent être calculés en fonction du potentiel de paire  $u(r)$  et des fonctions de corrélation de paires  $g(r)$  et de triplets  $g^{(3)}(r, r')$ . Avec l'utilisation de la relation (1.34) et après quelques manipulations de la relation (1.38), on aboutit aux formes explicites suivantes de  $A_2$  et  $A_4$  :

$$\begin{aligned} A_2 &= \Omega_0^2, \\ A_4 &= \frac{8\pi\rho}{3m^2} \int_0^\infty r^2 g(r) \left\{ [\ddot{u}(r)]^2 + 2 \left[ \frac{\dot{u}(r)}{r} \right]^2 \right\} dr + \frac{8\pi^2\rho^2}{3m^2} \int_0^\infty \int_0^\infty r^2 r'^2 dr dr' \\ &\quad \times \int_{-1}^1 g^{(3)}(r, r') \left[ \mu^2 \ddot{u}(r) \ddot{u}(r') + \frac{1+\mu^2}{rr'} \dot{u}(r) \dot{u}(r') \right. \\ &\quad \left. + \frac{2(1-\mu^2)}{r'} \ddot{u}(r) \dot{u}(r') \right] d\mu. \end{aligned} \quad (1.71)$$

Nous avons utilisé ce modèle pour calculer les propriétés individuelles des métaux liquides et celles du rubidium liquide, en particulier, le long de la courbe de coexistence de phases liquide-vapeur (voir article en annexe). A basse température et haute densité, la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$  présente un comportement oscillant amorti prévu par la

relation (1.68). A plus fortes températures, nous observons un changement de situation, avec une décroissance monotone de  $\varphi(t)$  qui peut être prévue par la forme fonctionnelle

$$\varphi(t) = \frac{\cosh(b't)}{\cosh(at)}, \quad (1.72)$$

où  $b'^2 = -b^2$ .

Pratiquement, le développement de Taylor de la relation (1.68) permet d'obtenir ces deux régimes par un simple changement de signe de  $b^2$ . A la relation (1.68) est associé le signe positif de  $b^2$ , tandis que la relation (1.72) est valable quand  $b^2$  devient négatif.

En résumé et pour conclure, la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$  prévue par le modèle qui vient d'être présenté est contrôlée par le signe de  $b^2$  qui est positif ( $5A_2^2 > A_4$ ) pour de basses températures et devient négatif ( $5A_2^2 < A_4$ ) pour les températures élevées. Les expressions correspondantes du coefficient d'autodiffusion sont, pour les deux régimes :

$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{\pi}{2a} \frac{1}{\cosh\left(\frac{b}{a} \frac{\pi}{2}\right)} \quad \text{si } b^2 > 0 \quad (1.73)$$

$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{\pi}{2a} \frac{1}{\cos\left(\frac{b'}{a} \frac{\pi}{2}\right)} \quad \text{si } b^2 = -b'^2 < 0. \quad (1.74)$$

### 1.2.6 Modèle du couplage des modes

Les fonctions de corrélation temporelle, telles que la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$ , peuvent être étudiées formellement par la théorie Mori et Zwanzig [77, 123]. Simultanément, les calculs de simulation numérique, effectués notamment par Levesque et Verlet [65] sur le fluide de Lennard-Jones, montrent que la fonction mémoire  $M(t)$  peut être correctement ajustée par une expression analytique de la forme :

$$M(t) = \Omega_0^2 \exp(-t^2/\tau^2) + \beta t^4 \exp(-\gamma t), \quad (1.75)$$

où  $\tau$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les paramètres de l'ajustement. Il est évident que cette expression reproduit correctement la valeur initiale  $M(0) = A_2 = \Omega_0^2$  susceptible d'être calculée directement par la théorie microscopique. Depuis 1970, plusieurs études théoriques ont tenté de donner un sens physique à la forme analytique précédente en insistant sur le fait que, dans l'étude du mouvement individuel des particules, deux types de processus dynamiques existent simultanément avec leur temps de relaxation propre. En s'inspirant des résultats de Levesque et Verlet, Sjögren et Sjölander [97] ont mené une étude dans laquelle ils ont suggéré de partager la fonction mémoire en deux contributions décrivant chaque processus :

$$M(t) = M_B(t) + M_{MC}(t). \quad (1.76)$$

Le premier terme,  $M_B(t)$ , est un terme gaussien dominant aux temps courts, puisque centré sur  $t = 0$ , qui représente l'effet des collisions binaires de particule à particule. Le second terme,  $M_{MC}(t)$ , est un terme négligeable aux temps courts, obtenu en employant une théorie basée sur l'idée que le mouvement d'une particule est sujet à l'influence des contraintes collectivement imposées par ses particules voisines.

La décroissance des propriétés dynamiques au cours du temps peut ainsi être expliquée par l'effet de deux processus dynamiques différents. Le premier, qui mène à une atténuation initiale rapide, est dû aux effets des interactions courtes, rapides et non corrélées qui peuvent être identifiées avec des collisions binaires. Le deuxième processus, qui se produit habituellement à de plus grandes valeurs du temps, peut être attribué aux couplages non linéaires de la propriété dynamique considérée avec le changement lent des variables collectives, par exemple les fluctuations de densité, de courant, etc.

Au delà de la description phénoménologique des propriétés dynamiques, la notion de couplage de mode a été introduite grâce au développement de la théorie microscopique (potentiel d'interaction, fonction de corrélation...) qui permet une meilleure compréhension des mécanismes physiques des fluides denses. Ce modèle sera considéré avec plus d'attention dans le chapitre 3.

## 1.3 Propriétés collectives : Structure dynamique des liquides

### 1.3.1 Fonction de corrélation de van Hove

La fonction de corrélation de van Hove a été introduite pour interpréter les expériences de diffusion inélastique de neutrons. Cette fonction est une mesure de la probabilité de trouver une particule à la position  $\mathbf{r}'$  à l'instant  $t'$  sachant qu'une autre particule occupait la position  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$ .

Si l'on introduit l'opérateur densité des particules  $\rho(\mathbf{r}, t)$  au point  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$  sous la forme d'une distribution de Dirac,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)], \quad (1.77)$$

la fonction de corrélation de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$  [54] peut être définie de manière directe comme la fonction d'autocorrélation des densités particulières  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , soit :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho V} \int \langle \rho(\mathbf{r}', t') \rho(\mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r}', \quad (1.78)$$

où l'intégrale sur le volume tient compte du fait que l'origine du repère est arbitraire.

La fonction de corrélation peut encore s'écrire

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{V} \int \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (1.79)$$

Puisque  $\mathbf{r}_i(t)$  et  $\mathbf{r}_j(t)$  sont des opérateurs de Heisenberg qui commutent pour les systèmes classiques, après intégration sur  $\mathbf{r}'$ , la fonction de corrélation  $G(\mathbf{r}, t)$  peut encore s'exprimer sous la forme suivante :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (1.80)$$

Par conséquent, la fonction de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$  peut être indifféremment interprétée comme la fonction d'autocorrélation spatio-temporelle des densités particulières  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , c'est-à-dire la mesure des fluctuations de densité dans le fluide, ou bien comme la probabilité, qu'à l'instant  $t$ , la particule  $j$  se trouve à la position  $\mathbf{r}$  qu'occupait la particule  $i$  à l'instant initial. Il est clair que cette probabilité est obtenue lorsque la somme sur tous les couples de particules  $(i, j)$  a été réalisée. On doit noter également que la dimension de la fonction  $G(\mathbf{r}, t)$  est celle d'une densité particulière ( $\rho = N/V$ ), c'est-à-dire l'inverse d'un volume.

Selon van Hove, on peut extraire le terme diagonal  $i = j$  hors de la somme sur  $i$  et  $j$ , et décomposer la relation (1.79) selon :

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t), \quad (1.81)$$

où

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(t)] d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (1.82)$$

et

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \int \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (1.83)$$

Grâce à cette décomposition,  $G_s(\mathbf{r}, t)$  peut être interprétée comme la probabilité qu'une particule spécifique, se trouvant à l'origine à l'instant  $t = 0$ , se retrouve à la position  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$ . Quant à la partie  $G_d(\mathbf{r}, t)$ , elle correspond à la probabilité de trouver une particule à la position  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$ , sachant qu'il y avait une particule distincte à l'origine à l'instant initial.

Examinons maintenant les comportements asymptotiques des deux contributions de la fonction de van Hove. A partir de la relation (1.80), on voit qu'à l'instant  $t = 0$  les deux contributions  $G_s(\mathbf{r}, 0)$  et  $G_d(\mathbf{r}, 0)$  ont les formes :

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (1.84)$$

$$G_d(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)) \right\rangle = \rho g(\mathbf{r}), \quad (1.85)$$

où  $g(\mathbf{r})$  est la fonction de corrélation de paire.

A l'opposé, dans la limite des grandes valeurs du temps, on peut supposer qu'il n'y a plus de corrélation entre les positions des particules, de sorte que, dans la relation (1.79), il soit possible de remplacer la moyenne du produit des fonctions  $\delta$  par le produit des moyennes :

$$\sum_{i,j=1}^N \langle \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \rangle \sim \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \right\rangle \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (1.86)$$

Pour  $t \rightarrow \infty$  (ou  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ ), la fonction de van Hove s'écrit donc :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, t) \simeq \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \simeq \rho. \quad (1.87)$$



De même, pour les fonctions de corrélation distincte et spécifique, on démontre que, pour un système homogène :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_d(\mathbf{r}, t) = \rho \quad (1.88)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \quad (1.89)$$

S'il est clair que  $G_s(\mathbf{r}, \infty)$  tend vers 0 quand le volume  $V$  tend vers l'infini, il faut bien voir que cette situation correspond au cas où les atomes sont libres de se mouvoir à leur guise. Dans le cas des solides où les atomes ne peuvent pas quitter les sites qui leurs sont attribués, la diffusion est inexistante et il s'ensuit que  $G_s(\mathbf{r}, \infty) \neq 0$ . La figure 1.7 montre les variations spatiales des deux contributions de la fonction de van Hove pour les temps courts, les temps intermédiaires et les temps longs.

### 1.3.2 Fonction de diffusion intermédiaire et facteur de structure dynamique

Dans ce paragraphe, nous allons définir la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  et le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  qui décrivent la structure des liquides et qui sont indispensables à l'interprétation des expériences de diffraction de neutrons.

La fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  est la transformée de Fourier spatiale inverse de la fonction de corrélation de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$  :

$$F(\mathbf{q}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.90)$$

Après substitution de la relation (1.80) dans la relation (1.90), la fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)]) \right\rangle = \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle, \quad (1.91)$$

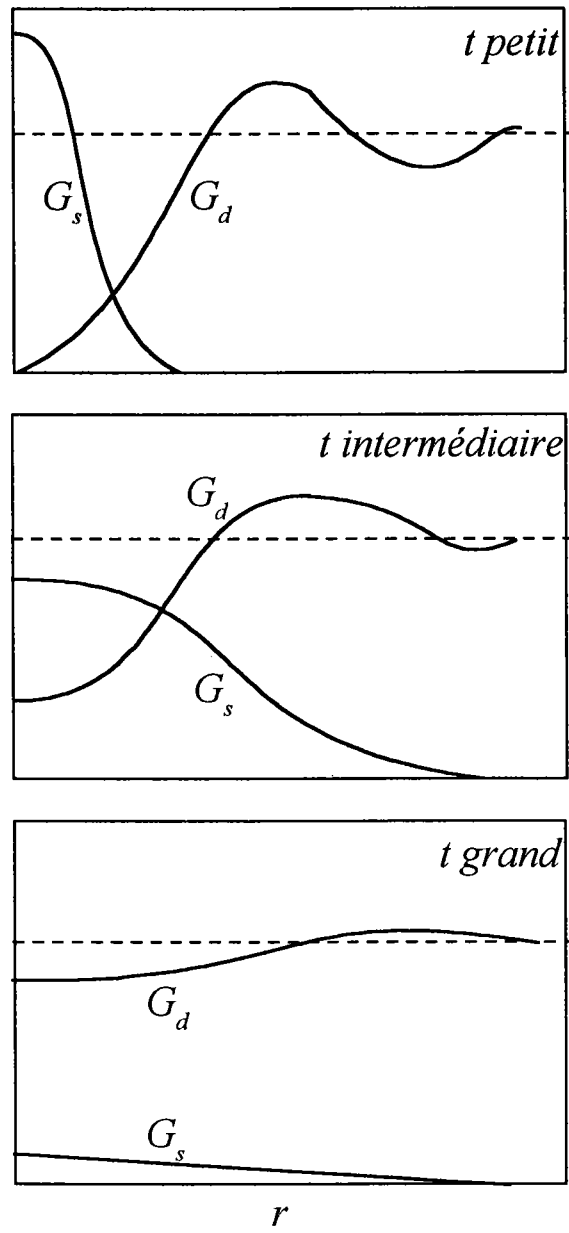
car la transformée de Fourier de la relation (1.77) a pour expression :

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(t)]. \quad (1.92)$$

La fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  est donc une fonction de corrélation temporelle associée aux fluctuations de densités particulières dans l'espace des  $\mathbf{q}$ . Il est facile de voir, à partir de sa définition, que la fonction de diffusion intermédiaire n'a pas de dimension puisque la fonction de van Hove dont elle découle a les dimensions de l'inverse d'un volume. Comme la fonction de van Hove, elle peut aussi être décomposée en une partie spécifique  $F_s(\mathbf{q}, t)$ , avec  $j = i$ , qui tient compte des propriétés d'une particule individuelle et une partie distincte  $F_d(\mathbf{q}, t)$ , avec  $j \neq i$ , décrivant des propriétés collectives :

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \int G_s(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))] \rangle, \quad (1.93)$$

$$F_d(\mathbf{q}, t) = \int G_d(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j \neq i} \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)]) \right\rangle. \quad (1.94)$$

Figure 1.7: Allures de  $G_s$  et  $G_d$  à différents instants.

En tenant compte des relations (1.84) et (1.85), les fonctions de diffusion intermédiaires  $F_s(\mathbf{q}, t)$  et  $F_d(\mathbf{q}, t)$  en  $t = 0$  se réduisent aux expressions :

$$F_s(\mathbf{q}, 0) = \int \delta(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (1.95)$$

$$F_d(\mathbf{q}, 0) = \rho \int g(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.96)$$

et la fonction de diffusion intermédiaire totale  $F(\mathbf{q}, 0)$  se présente sous la forme :

$$F(\mathbf{q}, 0) = 1 + \rho \int [g(\mathbf{r}) - 1] \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}). \quad (1.97)$$

Il se trouve en effet que la fonction de diffusion intermédiaire totale en  $t = 0$  est égale au facteur de structure statique  $S(\mathbf{q})$ . Quant à sa valeur en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ , elle s'exprime facilement à l'aide de la relation (1.80) sous la forme :

$$F(\mathbf{0}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N. \quad (1.98)$$

La transformée de Fourier temporelle de  $F(\mathbf{q}, t)$ , utilisée pour obtenir son spectre de fréquences,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.99)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \int G(\mathbf{r}, t) \exp\{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)\} d\mathbf{r} \right) dt, \quad (1.100)$$

est appelée facteur de structure dynamique. Il est facile de voir que les dimensions du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sont celles d'un temps.

### 1.3.3 Moments en fréquences de la fonction de diffusion intermédiaire

Comme pour toute fonction de corrélation, la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  peut se développer en série de Taylor au voisinage de  $t = 0$  :

$$F(\mathbf{q}, t) = F(\mathbf{q}, 0) + F^{(2)}(\mathbf{q}, 0) \frac{t^2}{2} + F^{(4)}(\mathbf{q}, 0) \frac{t^4}{4!} + \dots, \quad (1.101)$$

où  $F^{(2)}(\mathbf{q}, 0)$  et  $F^{(4)}(\mathbf{q}, 0)$  sont respectivement les dérivées d'ordre 2 et 4 de la fonction  $F(\mathbf{q}, t)$  en  $t = 0$ . Par ailleurs, si l'on se réfère à la relation (1.99), il est facile de vérifier la relation suivante :

$$(-1)^{n/2} \left[ \frac{d^n F(\mathbf{q}, t)}{dt^n} \right]_{t=0} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{q}, \omega) \omega^n d\omega = \overline{\omega^n}, \quad (1.102)$$

qui permet de définir les moments en fréquence d'ordre  $n$  de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , notés  $\overline{\omega^n}$ , où  $n$  est paire car le facteur de structure dynamique est toujours une fonction réelle et paire en  $\omega$ . Tenant compte du fait que  $F(\mathbf{q}, 0) = S(\mathbf{q})$ , on peut finalement écrire la fonction de diffusion intermédiaire en fonction des moments normalisés  $\langle \omega^n \rangle \equiv \overline{\omega^n} / S(\mathbf{q})$  comme suit :

d'ordre deux et quatre de la fonction de diffusion intermédiaire sont violées. Pour améliorer la précision du modèle, Sköld [99] a proposé de remplacer le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  par  $\mathbf{q}/\sqrt{S(\mathbf{q})}$  dans  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ , ce qui a pour effet de satisfaire empiriquement le moment d'ordre deux.

#### 1.4.4 Modèle viscoélastique

Le modèle viscoélastique est un modèle plus élaboré que les précédents qui permet de calculer le facteur de structure dynamique cohérent  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sur toute la gamme des valeurs de  $q$  et de  $\omega$ . La mise en œuvre de ce modèle fait appel au formalisme de la fonction mémoire de Mori [78]. Appliquée à la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$ , comme elle pourrait l'être à toute autre fonction de corrélation, l'équation intégral-différentielle de Volterra (relation (1.50)) s'écrit :

$$\frac{\partial F(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = - \int_0^t M^{(1)}(\mathbf{q}, t - \tau) F(\mathbf{q}, \tau) d\tau. \quad (1.142)$$

Cette intégrale de convolution signifie que la variation de  $F(\mathbf{q}, t)$ , à l'instant  $t$ , est liée à son histoire passée entre l'origine des temps et l'instant  $t$  par la fonction mémoire  $M^{(1)}(\mathbf{q}, t - \tau)$ . Or, la fonction mémoire  $M^{(1)}$  possède elle-même une fonction mémoire  $M^{(2)}$ , qui en possède une autre et ainsi de suite, de sorte que l'on dispose d'une série de relations qui se déduisent hiérarchiquement l'une de l'autre :

$$\frac{\partial M^{(1)}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = - \int_0^t M^{(2)}(\mathbf{q}, t - \tau) M^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) d\tau \quad (1.143)$$

$$\frac{\partial M^{(2)}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = - \int_0^t M^{(3)}(\mathbf{q}, t - \tau) M^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) d\tau \dots \quad (1.144)$$

En effectuant les transformées de Fourier-Laplace définies conventionnellement par :

$$\tilde{F}(\mathbf{q}, \omega) = \int_0^\infty F(\mathbf{q}, t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (1.145)$$

les solutions successives des équations de Volterra (voir relation (1.55)) s'expriment facilement sous la forme :

$$\tilde{F}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{F(\mathbf{q}, 0)}{i\omega + \tilde{M}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.146)$$

$$\tilde{M}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{M^{(1)}(\mathbf{q}, 0)}{i\omega + \tilde{M}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)} \dots \quad (1.147)$$

En substituant progressivement toutes les fonctions mémoires les unes dans les autres, on aboutit à une expression de  $\tilde{F}(\mathbf{q}, \omega)$  sous forme d'une fraction continue infinie :

$$\tilde{F}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{F(\mathbf{q}, 0)}{i\omega + \frac{M^{(1)}(\mathbf{q}, 0)}{i\omega + \frac{M^{(2)}(\mathbf{q}, 0)}{i\omega + \dots}}}. \quad (1.148)$$

Pour déterminer totalement  $\tilde{F}(\mathbf{q}, \omega)$ , il faut rompre la hiérarchie en étant capable de calculer exactement toutes les fonctions mémoires en deçà de celle que l'on a choisi pour tronquer la

fraction. L'approximation viscoélastique consiste justement à couper la fraction en postulant que la fonction mémoire  $M^{(2)}(\mathbf{q}, t)$  présente une décroissance exponentielle, comme dans le modèle de Berne et Rice (paragraphe 1.2.4), avec un temps caractéristique  $\tau(q)$ , soit :

$$M^{(2)}(\mathbf{q}, t) = M^{(2)}(\mathbf{q}, 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(q)}\right). \quad (1.149)$$

Ainsi, la transformée de Fourier-Laplace de  $M^{(2)}(\mathbf{q}, t)$  qui devra être reportée dans la fraction continue s'écrit :

$$\tilde{M}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{M^{(2)}(\mathbf{q}, 0)}{i\omega + \frac{1}{\tau(q)}}. \quad (1.150)$$

Si, maintenant, on substitue cette expression de  $\tilde{M}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$  dans la relation (1.148) en tenant compte du fait que  $F(\mathbf{q}, 0) = S(q)$  et en admettant que les deux premières fonctions mémoires  $M^{(1)}(\mathbf{q}, 0)$  et  $M^{(2)}(\mathbf{q}, 0)$  sont des fonctions connues qui s'écrivent [69] en termes de moments (relations (1.112) et (1.117)) :

$$M^{(1)}(\mathbf{q}, 0) = \langle \omega^2 \rangle = \frac{k_B T q^2}{m S(q)} \quad (1.151)$$

$$M^{(2)}(\mathbf{q}, 0) = \omega_L^2(q) - \langle \omega^2 \rangle = \frac{3k_B T q^2}{m} + \Omega_0^2 - \Omega_q^2 - \frac{k_B T q^2}{m S(q)}, \quad (1.152)$$

$\tilde{F}(\mathbf{q}, \omega)$  prend la forme finale

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{S(q)}{i\omega + \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_L^2(q) - \langle \omega^2 \rangle}} \\ &= \frac{S(q) [(\omega_L^2(q) - \langle \omega^2 \rangle) \tau(q) + i\omega]}{(\langle \omega^2 \rangle - \omega^2) + i\omega (\omega_L^2(q) - \omega^2) \tau(q)}. \end{aligned} \quad (1.153)$$

Par transformée de Laplace inverse, on aboutit à une expression analytique de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  qui est donnée en annexe C. Or, en comparant les transformées de Fourier (relation (1.99)) et de Fourier-Laplace (relation (1.145)) de  $F(\mathbf{q}, t)$ , on aperçoit la possibilité de déduire immédiatement le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  par la relation  $S(\mathbf{q}, \omega) = \Re e \tilde{F}(\mathbf{q}, \omega) / \pi$ , puisque  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est une grandeur réelle, soit :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{S(q) \tau(q) \langle \omega^2 \rangle (\omega_L^2(q) - \langle \omega^2 \rangle)}{\omega^2 \tau^2(q) (\omega^2 - \omega_L^2(q))^2 + (\omega^2 - \langle \omega^2 \rangle)^2}. \quad (1.154)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, cette relation permet d'évaluer le facteur de structure dynamique des fluides réels avec une bonne précision sur un domaine étendu de  $q$  et  $\omega$ , par un calcul direct en fonction du facteur de structure statique et des moments eux-mêmes issus de la théorie microscopique. Signalons néanmoins que le calcul requiert l'emploi d'une expression spécifique du temps caractéristique  $\tau(q)$ , dont la forme courante [68] est

$$\tau^{-1}(q) = 2 [(\omega_L^2(q) - \langle \omega^2 \rangle) / \pi]^{1/2}. \quad (1.155)$$

Cette expression permet que soient vérifiées les règles de somme des deux premiers moments de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ .

### 1.4.5 Modèle hydrodynamique

Comme le modèle de diffusion, le modèle hydrodynamique est utilisé pour explorer la région des petites valeurs de  $q$  et de  $\omega$ . Mais, alors que le modèle de diffusion ne permet d'étudier que les propriétés individuelles des atomes, le modèle hydrodynamique est surtout dédié à l'étude de leurs propriétés collectives. C'est donc un modèle approprié pour interpréter les expériences de diffraction dans lesquelles la longueur d'onde de l'excitation est grande par rapport aux dimensions atomiques. Il est fondé sur la nature quasi-macroscopique de la matière et, à cause de cela, il fait largement appel aux équations des milieux continus dont les rudiments sont rappelés dans l'annexe A.

Ainsi, le modèle hydrodynamique repose sur les lois de conservation de la matière, de conservation de l'énergie et de conservation de la quantité de mouvement. C'est de ces cinq équations scalaires que l'on déduit la densité particulière  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , dont la connaissance permet à son tour de calculer la fonction de diffusion intermédiaire  $F(q, t)$  puis le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Nous allons présenter dans ce qui suit les grandes lignes de la démonstration proposée par Mountain [75] pour déterminer l'expression de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , en commençant tout d'abord par linéariser les trois équations de conservation.

(a) L'équation de conservation de la masse qui correspond à l'équation de continuité, s'écrit :

$$\frac{D(\rho m)}{Dt} = -\rho m \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.156)$$

où le membre de gauche de la relation précédente représente la dérivée particulière (voir annexe A) de la masse volumique  $\rho_m (= Nm/V = \rho m)$ , où  $m$  est la masse d'une particule) et où  $\mathbf{v}$  est la vitesse. En simplifiant par la masse et en utilisant la relation (A.13) de l'annexe A, nous pouvons récrire la relation précédente :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla \rho - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v}. \quad (1.157)$$

Pour linéariser cette expression écrivons  $\rho = \rho_0 + \rho_1$ , où  $\rho_0$  est la densité particulière d'équilibre, ce qui conduit à l'équation linéarisée :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1.158)$$

Mentionnons en passant que, si on tient compte du fait que le débit de particules est proportionnel au gradient de densité ( $\rho \mathbf{v} = -D \nabla \rho$ , où  $D$  est le coefficient d'autodiffusion), on retrouve l'équation de diffusion  $\partial \rho / \partial t = D \nabla^2 \rho$  à partir de la relation (1.157).

(b) L'équation de conservation d'énergie s'écrit :

$$\frac{1}{V} \frac{DE}{Dt} = -p \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{Q}, \quad (1.159)$$

où le membre de gauche représente la dérivée particulière de l'énergie totale,  $p$  la pression,  $\mathbf{v}$  la vitesse et  $\mathbf{Q}$  le flux de chaleur. Si l'on suppose que le flux de chaleur est donné par la loi de Fourier  $\mathbf{Q} = -\kappa \nabla T$ , où  $T$  est la température et  $\kappa$  le coefficient de conductibilité thermique du

milieu, et que l'on explicite la dérivée particulaire de l'énergie (relation (A.13)), l'équation de conservation de l'énergie se transforme en :

$$\frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{1}{V} \mathbf{v} \cdot \nabla E = -p \nabla \cdot \mathbf{v} + \kappa \nabla^2 T. \quad (1.160)$$

La linéarisation de cette expression se fait en posant  $T = T_0 + T_1$ , où  $T_0$  est la température à l'équilibre. Or, après avoir exprimé l'énergie en fonction de la température ( $dE = Nm c_v dT$ , où  $c_v$  est la chaleur massique à volume constant), l'équation de conservation d'énergie linéarisée se présente ainsi sous la forme suivante :

$$\rho_0 m c_v \frac{\partial T_1}{\partial t} = -p \nabla \cdot \mathbf{v} + \kappa \nabla^2 T_1. \quad (1.161)$$

On constate que, pour un fluide au repos, la relation précédente se réduit à la loi de conduction thermique  $\partial T_1 / \partial t = \kappa \nabla^2 T_1 / \rho_0 m c_v$ .

(c) Quant à l'équation de conservation de la quantité de mouvement linéarisée, c'est tout simplement l'équation de Navier-Stokes (relation (A.29)) :

$$\rho_0 m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \left( \eta_v + \frac{4\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (1.162)$$

où  $\eta$  est le coefficient de viscosité de cission (shear viscosity) et  $\eta_v$  est le coefficient de viscosité de volume (bulk viscosity).

Dans le but de s'assurer de l'homogénéité de toutes les formules données dans ce paragraphe, il peut être utile de rappeler quelles sont les unités des grandeurs physiques qu'elles contiennent : le coefficient de conductibilité thermique  $\kappa$  du milieu s'exprime en  $\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ , la chaleur massique à volume constant  $c_v$  en  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ , le coefficient d'autodiffusion  $D$  en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  et le coefficient de viscosité de cission  $\eta$  en  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Suivons maintenant la proposition de Mountain [75] de substituer l'équation de conservation de la masse dans les deux autres équations de manière à former un système de deux équations ne contenant que les variables dynamiques  $\rho_1(\mathbf{r}, t)$  et  $T_1(\mathbf{r}, t)$ . Dans la relation (1.161), intéressons nous au terme  $p \nabla \cdot \mathbf{v}$  en éliminant  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  avec la relation (1.158) et en explicitant la pression  $p$  au moyen des relations thermodynamiques suivantes :

$$Nm(c_p - c_v) = \left[ p + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \sim pV\beta, \quad (1.163)$$

où  $\beta = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$  est le coefficient de dilatation thermique. Il n'est peut-être pas très judicieux de négliger le second terme dans le crochet puisqu'il correspond à un travail contre les forces de cohésion qui peuvent être importantes dans les liquides, mais c'est néanmoins ce qui est fait dans le travail original de Mountain. Avec ces simplifications, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit sous la forme :

$$\rho_0 m c_v \frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{m(c_p - c_v)}{\beta} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T_1 = 0. \quad (1.164)$$

Nous allons maintenant nous intéresser à l'équation de Navier-Stokes (relation (1.162)) et expliciter le terme  $\nabla p$  en remarquant que sa composante suivant  $x$  s'écrit :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_m} \right)_T \frac{\partial \rho_m}{\partial x} + \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_m} \right)_T \left( \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right)_p \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (1.165)$$

En notant, de plus, que  $(\partial p / \partial \rho_m)_T$  est le carré de la vitesse isotherme du son  $v_T$  qui s'exprime encore en fonction de la vitesse adiabatique du son  $v_s (= \sqrt{\gamma} v_T$ , où  $\gamma = c_p / c_v$ ), il est facile de récrire  $\nabla p$  sous une forme linéarisée simple qui permet de présenter l'équation de Navier-Stokes comme suit :

$$\rho_0 m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{v_s^2 m}{\gamma} \nabla \rho_1 + \frac{\beta v_s^2 m \rho_0}{\gamma} \nabla T_1 - \left( \eta_v + \frac{4\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0. \quad (1.166)$$

En définitive, il ne reste plus qu'à résoudre le système des deux équations aux dérivées partielles (relations (1.164) et (1.166)). Cette résolution, passablement compliquée, se mène en prenant les transformées de Fourier spatiale et de Laplace temporelle afin de réduire le système à des équations algébriques où les inconnues sont  $\rho_1(\mathbf{q}, t)$  et  $T_1(\mathbf{q}, t)$ . Nous ne donnons ici que le résultat final en écrivant l'expression de la fonction de diffusion intermédiaire (relation (1.91)) :

$$\frac{F(\mathbf{q}, t)}{F(\mathbf{q}, 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \exp\left(-\frac{q^2 \kappa t}{\rho_0 c_p}\right) + \frac{1}{\gamma} \exp(-q^2 \Gamma t) [\cos(v_s q t) + B(q) \sin(v_s q t)], \quad (1.167)$$

où la plupart des paramètres ont été définis précédemment à l'exception de :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\rho_0 m} \left( \eta_v + \frac{4\eta}{3} \right) + \frac{\kappa}{\rho_0 c_p} (\gamma - 1) \right], \quad (1.168)$$

et

$$B(q) = \left[ \Gamma + \frac{\kappa}{\rho_0 c_p} (\gamma - 1) \right] \frac{q}{v_s}.$$

Quant à l'expression du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  du modèle hydrodynamique elle s'écrit au moyen de la relation (1.99) sous la forme finale :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi S(\mathbf{q}, \omega)}{S(\mathbf{q})} &= 2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\frac{\kappa}{\rho_0 c_p} q^2}{\omega^2 + \left( \frac{\kappa}{\rho_0 c_p} q^2 \right)^2} + \frac{1}{\gamma} \left[ \frac{\Gamma q^2}{(\omega + v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right] \\ &+ \frac{B(q)}{\gamma} \left[ \frac{\omega + v_s q}{(\omega + v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} - \frac{\omega - v_s q}{(\omega - v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.169)$$

Nous voyons que cette expression contient trois contributions. La troisième est toujours très petite par rapport aux deux premières et, même dans la limite hydrodynamique, c'est-à-dire pour les très petites valeurs de  $q$  et de  $\omega$  (surtout de  $q$ ), elle est très difficile à observer avec les expériences de diffusion de la lumière. Le premier terme est une lorentzienne centrée sur  $\omega = 0$ , c'est le pic central de Rayleigh dont la largeur à mi-hauteur vaut  $2\kappa q^2 / \rho_0 c_p = 2D_T q^2$  avec  $D_T$  le coefficient de la diffusivité thermique. Quant au second terme, il est constitué de deux lorentziennes décalées de part et d'autre de l'origine, sur l'axe  $\omega$ , de  $v_s q$  avec une largeur à mi-hauteur de  $2\Gamma q^2$ , ce sont les pics de Brillouin.



On peut également voir que le rapport de l'intensité du pic de Rayleigh à celle des pics de Brillouin est proportionnel à  $(\gamma - 1)$ . C'est le rapport de Landau-Placzek qui montre qu'à l'approche d'une transition de phase où  $c_p$  devient anormalement grand les pics de Brillouin pondérés par le facteur  $c_v/c_p$  s'estompent tandis que le pic de Rayleigh domine avec une augmentation de sa hauteur et un rétrécissement de sa largeur.

Le modèle hydrodynamique considère le fluide comme un continuum macroscopique sans tenir compte de sa nature microscopique, de sorte qu'il n'est théoriquement capable de prédire que la région des petits vecteurs de transfert et des basses fréquences. Du point de vue expérimental, cette région encore appelée "hydrodynamique pure" ne peut être explorée que par les méthodes de diffusion de la lumière. Brillouin est le premier à s'être rendu compte que la lumière pouvait être diffusée par des ondes dans les fluides et que la lumière diffusée contenait des informations sur la dépendance en temps des fluctuations de densité.

Dans la limite hydrodynamique, toutes les valeurs des propriétés physiques macroscopiques ( $\kappa, c_p, c_v, v_s, \eta$ ) contenues dans la relation (1.169) sont considérées comme des constantes et doivent être tirées de la littérature pour en déduire le facteur de structure dynamique. Mais, si les conditions expérimentales sont telles que le modèle hydrodynamique n'est plus applicable (valeurs de  $q$  trop grandes), on peut toujours conserver la forme générale de la relation (1.169) et considérer les grandeurs macroscopiques comme des paramètres dépendant de  $q$  et de  $\omega$ , obtenus par ajustement de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  expérimental.

Il se trouve que le comportement dynamique des fluides peut-être décrit aussi bien en termes de fluctuations locales de densité et de température, qu'en terme de fluctuations de pression et d'entropie. Il est en effet admis que les pics de Brillouin sont associés à une fluctuation qui se propage à travers le fluide à la vitesse du son, de manière analogue à la propagation des phonons acoustiques dans les solides. Par contre, le pic de Rayleigh n'est pas associé à une propagation de fluctuation mais uniquement à son amortissement. Il est clair que les pics résultent de l'élargissement des raies correspondant à un processus dissipatif pour lesquels l'amortissement est occasionné par la diffusion thermique, dans le cas du pic de Rayleigh, et par une combinaison de la viscosité et de la conduction thermique, pour les pics de Brillouin. A cause du caractère adiabatique de la propagation du son, les fluctuations de densité peuvent être décomposées en fluctuations de pression, à entropie constante, et en fluctuations d'entropie à pression constante. Les pics de Brillouin ont pour origine la propagation des fluctuations de pression et le pic de Rayleigh à l'absence de propagation des fluctuations d'entropie.

## 1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions essentielles et les modèles théoriques qui permettent d'étudier et de caractériser les propriétés dynamiques des liquides. Ces concepts sont basés sur les fonctions de corrélation dépendant du temps. Au début du chapitre, nous avons rappelé quelques propriétés des fonctions aléatoires, puis nous nous sommes intéressés à la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$  et à sa fonction mémoire  $M(t)$  en présentant quelques modèles susceptibles de décrire les propriétés dynamiques individuelles.

Ensuite, nous avons introduit les propriétés générales de la fonction de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$ , de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  et du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  pour décrire la structure dynamique des liquides. Nous avons terminé par une présentation des modèles élémentaires qui permettent de calculer  $S(\mathbf{q}, \omega)$ .

Parmi ces modèles, ceux qui sont applicables aux grandes valeurs de  $q$  et de  $\omega$  ne permettent d'interpréter que les propriétés dynamiques individuelles des fluides, alors que les modèles développés pour les petites valeurs de  $q$  et de  $\omega$  apportent des informations à la fois sur les propriétés dynamiques collectives et individuelles. Seul le modèle viscoélastique peut, en principe, être utilisé pour explorer tout le domaine de  $q$  et de  $\omega$ . Mais, comme c'est un modèle purement microscopique, sa précision est souvent moins bonne que celle du modèle hydrodynamique.

Le principe étant admis qu'une expérience de diffusion inélastique de lumière fournit le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , il est important de connaître les conditions dans lesquelles cette mesure est possible. La longueur d'onde de la lumière étant de quelques centaines de nanomètres, les vecteurs de transfert  $q = 2\pi/\lambda$  associés à l'expérience n'excèdent pas la valeur  $0,04 \text{ nm}^{-1}$ , de sorte que la région de l'espace  $q$  explorée est très petite et que son exploitation par le modèle hydrodynamique convient parfaitement. Comparées aux expériences de diffusion de la lumière, les expériences de diffusion inélastique de neutrons ne permettent généralement pas d'atteindre le domaine de  $q$  en dessous de la valeur  $q < 4 \text{ nm}^{-1}$ , si bien que le modèle hydrodynamique n'est plus utilisable sous sa forme originelle. Afin d'explorer la région comprise entre  $0,04 \text{ nm}^{-1}$  et  $4 \text{ nm}^{-1}$ , les expérimentateurs ont développé au cours des dix dernières années des techniques de mesure avec des neutrons froids qui permettent maintenant d'atteindre quasiment la limite observable par la diffusion de lumière.



# Chapitre 2

## Outils de calcul

### 2.1 Introduction

Contrairement aux gaz et aux solides, l'artillerie théorique et expérimentale mise en œuvre pour étudier les liquides n'a connu son véritable essor qu'au cours des trois dernières décennies. Ainsi, l'analyse des propriétés microscopiques des liquides, tant statiques que dynamiques, est devenue possible sans avoir recours aux théories du gaz ou du solide. D'une part, les récentes expériences de diffusion de neutrons et de rayons X ont permis de mieux comprendre la structure et la dynamique des particules qui composent les liquides. Dans le même temps, de nouvelles théories étaient développées dans le but de construire des modèles simples visant à prédire le comportement des liquides.

L'objectif de ce travail étant de déterminer les meilleurs outils possibles pour obtenir une description des propriétés physiques des liquides, nous présentons dans ce chapitre les méthodes de calcul que nous avons adoptées pour étudier la structure statique et dynamique des métaux liquides alcalins et divalents. Dans la première partie, nous exposons la théorie des pseudopotentiels, nous nous intéressons plus particulièrement au pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [39] avec lequel nous avons calculé les potentiels effectifs interioniques des métaux liquides. Nous présentons ensuite les théories de la structure statique des liquides, et notamment la méthode des équations intégrales. Mais les progrès réalisés dans la compréhension de l'état liquide sont dûs également à l'emploi des méthodes de simulation numériques qui tiennent une place importante dans ce travail. C'est pourquoi la troisième partie du chapitre leur est tout naturellement dédiée. Enfin, le chapitre s'achève par une comparaison de quelques techniques d'extraction de la fonction mémoire à partir de la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(t)$ .

### 2.2 Théorie du pseudopotentiel

Le but de ce paragraphe est de décrire les interactions effectives entre les particules d'un métal. Pour ce faire, nous utilisons la théorie des perturbations au deuxième ordre conjuguant les méthodes des pseudopotentiels et de l'écrantage afin d'obtenir le potentiel interionique effectif dans les métaux.

### 2.2.1 Equation de Schrödinger du métal

Un métal simple peut être considéré comme un système composé de  $N$  ions et  $ZN$  électrons, où  $Z$  désigne la valence des atomes du métal. Sa description quantique passe donc par la résolution de l'équation de Schrödinger contenant  $3(Z+1)N$  variables :

$$H\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{R}$  représente les coordonnées des ions et  $\mathbf{r}$  celles des électrons.  $\Phi$ ,  $E$  et  $H$  sont, respectivement, la fonction d'onde, l'énergie et l'hamiltonien du métal. Ce dernier regroupe un certain nombre de contributions,

$$H = T_i + T_e + V_{i-i} + V_{e-e} + V_{e-i}, \quad (2.2)$$

où  $V_{i-i}$ ,  $V_{e-e}$  et  $V_{e-i}$  sont les énergies potentielles d'interactions interionique, interélectronique et électron-ion, et  $T_i$  et  $T_e$  désignent respectivement les énergies cinétiques des ions et des électrons. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est inconcevable car le système macroscopique contient de l'ordre de  $10^{23}$  atomes. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations importantes [50].

### 2.2.2 Approximations fondamentales

#### Approximation de Born-Oppenheimer

Encore appelée approximation adiabatique, elle permet de séparer l'équation de Schrödinger en deux parties, l'une décrivant le mouvement des électrons et l'autre celui des ions. Les ions étant beaucoup plus lourds que les électrons, on peut séparer les fonctions d'ondes ionique et électronique en posant,

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_{ion}(\mathbf{R}) \cdot \Phi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

ce qui permet d'aboutir à deux équations :

$$[T_{elec} + V_{e-e} + V_{e-i}] \Phi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{elec}(\mathbf{R}) \Phi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

et

$$[T_{ion} + V_{i-i} + E_{elec}(\mathbf{R})] \Phi_{ion}(\mathbf{R}) = E_{ion} \Phi_{ion}(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

On résout donc séparément l'équation (2.4) qui décrit le mouvement des électrons dans le champ des ions considérés comme fixes.

#### Approximation monoélectronique

Egalement dénommée approximation du champ autocohérent, elle consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un champ moyen produit par tous les autres électrons. C'est l'approximation à un électron qui tient compte du principe de Pauli. Cette approximation

permet de réduire l'équation de Schrödinger générale (relation (2.4)) à  $ZN$  équations monoélectroniques dans lesquelles chaque électron est soumis au champ moyen  $V_H(\mathbf{r}_i)$  créé par les autres électrons et au champ  $v_o(\mathbf{r}_i)$  créé par les ions

$$\left[ T_{\text{elec}} + V_H(\mathbf{r}_i) + \sum_i v_o(\mathbf{r}_i) \right] \Phi_{\text{elec}}(\mathbf{r}_i) = E_i \Phi_{\text{elec}}(\mathbf{r}_i), \quad (2.6)$$

où  $\Phi_{\text{elec}}(\mathbf{r}_i)$  est la fonction d'onde de l'électron  $i$  et  $E_i$  son énergie.

### Approximation du petit cœur

Elle repose sur deux hypothèses essentielles :

- il n'y a pas de recouvrement des cœurs voisins de sorte qu'il n'y a pas d'interactions directes entre les ions autres que leurs répulsions coulombiennes,
- les potentiels créés par les autres ions et les électrons sont quasi constants dans tout le cœur.

L'approximation des petits cœurs permet de faire l'hypothèse que les potentiels électron-ion ne sont pas trop influencés par l'environnement de l'ion considéré. Mais cette approximation n'est plus valable pour les métaux nobles et les métaux de transition pour lesquels l'extension spatiale des orbitales  $d$  est trop grande.

### 2.2.3 Méthode des pseudopotentiels

Considérons un électron de valence en interaction avec un cœur ionique isolé, le potentiel des autres ions étant négligé. Si, de plus, on néglige provisoirement le potentiel dû aux autres électrons, l'équation de Schrödinger monoélectronique (relation (2.6)) se simplifie sous la forme :

$$[T + v_o(\mathbf{r})] \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

avec  $T \equiv T_{\text{elec}}$ .

Les ingrédients de cette équation sont les mêmes que ceux de la relation (2.6) mais leurs notations ont été légèrement simplifiées.

Philipps et Kleinman [84] ont proposé de remplacer le vrai potentiel électron-ion  $v_o(\mathbf{r})$  par un pseudopotentiel peu profond  $w_o(\mathbf{r})$ , ce qui conduit à l'équation monoélectronique (2.7) :

$$[T + w_o(\mathbf{r})] \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

$w_o(\mathbf{r})$  étant un pseudopotentiel différent du vrai potentiel  $v_o(\mathbf{r})$ , la pseudofonction d'onde qui lui est associée,  $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , étant également différente de la vraie fonction d'onde  $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , mais conservant la valeur propre  $E_{\mathbf{k}}$ .

L'avantage de la relation (2.8) sur la relation (2.7) est que dans la résolution de l'équation de Schrödinger, le pseudopotentiel peut être traité comme une perturbation. En effet, puisque

$w_o(\mathbf{r})$  est faible, le calcul du spectre d'énergie est réalisé au moyen du développement de l'énergie en perturbation au deuxième ordre :

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}^2}{2} + \langle \mathbf{k} | w_o(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k} | w_o(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle, \quad (2.9)$$

avec

$$a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) = \frac{2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w_o(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle}{\mathbf{k}^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2}. \quad (2.10)$$

Quant à la pseudofonction d'onde, elle a pour expression :

$$|\chi(\mathbf{r})\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle. \quad (2.11)$$

Il faut préciser qu'il existe deux catégories de pseudopotentiels. Pour les premiers, dits pseudopotentiels *ab-initio*, les expressions des éléments de matrice  $\langle \mathbf{k} | w_o(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle$  sont déduites des équations de base de la mécanique quantique et sont lourdes à manipuler. Les seconds sont plus faciles d'emploi car ils ont des formes analytiques plus simples. En contrepartie, ils renferment des paramètres que l'on doit ajuster sur certaines propriétés physiques. Le plus simple de cette catégorie est le pseudopotentiel d'Ashcroft [9] :

$$w_o(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_c \\ -Z/r & \text{si } r \geq R_c, \end{cases} \quad (2.12)$$

où  $R_c$  est un paramètre ajustable.

Le pseudopotentiel que nous employons dans cette étude appartient à la seconde catégorie. Il a été proposé par Fiolhais *et al.* [39] et a pour expression :

$$w_o(r) = -\frac{Z}{R} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta_F x) \exp(-\alpha_F x)] - A \exp(-x) \right\} \quad (2.13)$$

avec  $x = r/R$ , où  $R$  est le rayon du cœur. La relation (2.13) comporte quatre paramètres  $\alpha_F$ ,  $\beta_F$ ,  $R$  et  $A$ , liés entre eux par les relations suivantes :

$$\beta_F = \frac{\alpha_F^3 - 2\alpha_F}{4(\alpha_F^2 - 1)} \quad (2.14)$$

$$A = \frac{\alpha_F^2}{2} - \alpha_F \beta_F, \quad (2.15)$$

de sorte qu'il n'y a que deux paramètres ajustables.

D'un point de vue pratique, ce pseudopotentiel a été développé pour le solide. Les deux paramètres  $R$  et  $\alpha_F$  ont été ajustés par les auteurs de façon à reproduire la valence  $Z$ , la densité électronique moyenne à l'équilibre décrite par le rayon de la sphère électronique  $r_s$ ,

$$r_s^3 = \left( \frac{3}{4\pi} \right) \left( \frac{V}{ZN} \right), \quad (2.16)$$

et le nombre d'électrons  $N_{int}$  dans les régions interstitielles des ions dans le métal. Selon qu'on les ajuste les deux paramètres  $R$  et  $\alpha_F$  sur  $Z$  et  $r_s$ , ou sur  $Z$ ,  $r_s$  et  $N_{int}$ , on obtient deux familles

de paramètres appelés respectivement universels (U) et individuels (I) qui ont été fournis pour un grand nombre d'éléments métalliques. Ainsi, le facteur de forme, nécessaire au calcul de l'énergie (relation (2.9)) et du potentiel interionique effectif, qui est la transformée de Fourier du pseudopotentiel a pour expression :

$$\begin{aligned}
 w_o(q) &= \langle \mathbf{k} | w_o(r) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \\
 &= \frac{N}{V} \int_{(V)} w_o(r) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= 4\pi ZR^2 \frac{N}{V} \left\{ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha_F^2} + \frac{2\alpha_F\beta_F}{((qR)^2 + \alpha_F^2)^2} + \frac{2A}{((qR)^2 + 1)^2} \right\} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

D'un point de vue formel, le pseudopotentiel de Fiolhais possède plusieurs avantages. Il est tout d'abord local; c'est-à-dire que son facteur de forme  $w_o(q)$  n'est pas un opérateur mais une fonction analytique de  $q$ . D'autre part, il est indépendant de l'énergie, ce qui lui confère une simplicité d'utilisation plus grande que celle de pseudopotentiels plus difficiles à mettre en œuvre comme celui de Shaw [93]. Enfin, sa forme asymptotique pour  $r \rightarrow \infty$  contient une contribution coulombienne et une décroissance exponentielle. Si  $\alpha_F > 1$  :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} w_o(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{ZA}{R} \exp\left(-\frac{r}{R}\right). \quad (2.18)$$

D'après Austin *et al.* [11], un tel pseudopotentiel à "cœur évanescant" est mieux adapté qu'un pseudopotentiel qui ne contient que le seul terme coulombien. Enfin, la continuité du pseudopotentiel et celle de ses dérivées entre la région du cœur de l'ion et l'extérieur réduisent considérablement les oscillations non physiques qui, dans le cas contraire, apparaissent sur le facteur de forme.

Comme cela été mentionné à propos de l'approximation des petits cœurs, moins un pseudopotentiel dépend de son environnement, meilleur il est pour examiner les propriétés d'un élément métallique dans tous ses états (solide, liquide, alliage, surface...). La transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais de l'état solide à l'état liquide a déjà fait l'objet de plusieurs études dans notre laboratoire [23, 24, 101, 111], et le présent travail a prolongé ces investigations [2, 3, 113, 114, 115].

#### 2.2.4 Interactions entre électrons de valence

Ces interactions sont dues à la fois à l'interaction électrostatique des électrons et aux effets d'échange et de corrélation, l'échange intervenant entre les électrons de spins parallèles et la corrélation entre les électrons de spins antiparallèles. Ce sont ces interactions qui produisent l'écrantage des ions résultant du fait que les électrons se réarrangent autour d'eux en formant des écrans de densité électronique variable qui compensent la répulsion naturelle des ions. Le formalisme utilisé pour décrire l'écrantage des ions par le gaz d'électrons est celui de la théorie de la réponse linéaire qui a été présentée succinctement dans le chapitre 1. Ce formalisme se réduit en définitive à introduire une fonction diélectrique [50] qui est essentielle pour le traitement des



interactions entre les électrons de valence et qui a pour expression générale :

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) (1 - G(q)), \quad (2.19)$$

où

$$\chi(q) = -\frac{k_F}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right\}, \quad (2.20)$$

est une mesure de la polarisabilité des électrons libres [67] et  $\eta$  est la variable réduite  $q/2k_F$  avec  $k_F$ , le vecteur d'onde de Fermi dépendant du nombre d'électrons par ion :

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 ZN}{V} \right)^{1/3} = \frac{9\pi}{4r_s^3}. \quad (2.21)$$

La fonction  $G(q)$  est la correction de champ local qui rend compte des effets quantiques d'échange et de corrélation. De nombreuses expressions de cette fonction ont été proposées dans la littérature et nous employons ici celle d'Ichimaru et Utsumi [55] qui semble encore être l'une des meilleures à ce jour. Son expression est :

$$G(q) = A\eta^4 + B\eta^2 + C + \left[ A\eta^4 + \left( B + \frac{8}{3}A \right) \eta^2 - C \right] \frac{4-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{2+\eta}{2-\eta} \right|, \quad (2.22)$$

avec

$$A = 0,029 \quad (2.23)$$

$$B = \frac{9}{16}\gamma_o - \frac{3}{64} [1 - g(0)] - \frac{16}{15}A, \quad (2.24)$$

$$C = -\frac{3}{4}\gamma_o + \frac{9}{16} [1 - g(0)] - \frac{16}{5}A. \quad (2.25)$$

Dans ces relations,  $g(0)$  désigne la limite, pour  $r \rightarrow 0$ , de la fonction de distribution de paire du gaz d'électrons. Elle a été estimée par Yasuhara [121] sous la forme :

$$g(0) = \frac{1}{8} \left[ \frac{y}{I_1(y)} \right]^2 \quad (2.26)$$

$$y = 4\sqrt{\frac{\zeta r_s}{\pi}}, \quad (2.27)$$

où  $I_1(y)$  est la fonction de Bessel modifiée du premier ordre et  $\zeta = \sqrt[3]{4/(9\pi)}$ . Quant à  $\gamma_o$ , il est tel que

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_o \frac{q^2}{k_F^2}, \quad (2.28)$$

et il s'exprime par :

$$\gamma_o = \frac{1}{4} - \frac{\pi\zeta}{24} r_s^5 \frac{d}{dr_s} \left[ r_s^{-2} \frac{dE_c}{dr_s} \right], \quad (2.29)$$

où  $E_c(r_s)$  est l'énergie de corrélation par électron, en Rydberg. L'expression de  $E_c$  se déduit des calculs de simulation du gaz d'électrons [29] par la méthode de Monte-Carlo.

Dans le cadre du formalisme de l'écrantage autocohérent, l'introduction des interactions électron-électron revient simplement à remplacer dans l'équation de Schrödinger (relation (2.8)) et dans celle de l'énergie (relation (2.9)) le facteur de forme nu

$$w_o(q) = \langle \mathbf{k} | w_o(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle, \quad (2.30)$$

par le facteur de forme écranté

$$\begin{aligned} w(q) &= \langle \mathbf{k} | w_o(\mathbf{r}) + V_{e-e}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \\ &= \frac{w_o(q)}{\varepsilon(q)}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

### 2.2.5 Energie des métaux

Les interactions au sein du métal étant décrites, on peut montrer que l'énergie totale du métal rapportée à un ion se met sous la forme :

$$E = \frac{3}{2}k_B T + E(\rho) + U(R, \rho). \quad (2.32)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique moyenne d'un ion, le terme  $E(\rho)$  correspond à l'énergie qui ne dépend que de la densité particulière  $\rho (= N/V)$  et le terme  $U(R, \rho)$  est l'énergie potentielle qui dépend du volume et de la structure. Nous montrerons que ce dernier terme s'exprime par une somme de potentiels de paires. Afin d'explicitier  $E(\rho)$  et  $U(R, \rho)$ , il faut effectuer le bilan énergétique en faisant l'inventaire de toutes les formes d'énergie. Dans ce qui suit, toutes les énergies seront rapportées à un ion.

#### Interaction interionique directe

Grâce à l'approximation des petits cœurs, l'énergie d'interaction directe entre les ions est simplement :

$$\begin{aligned} E_d &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z^2}{R_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}), \end{aligned} \quad (2.33)$$

où  $R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha\beta}| = |\mathbf{R}_{\beta} - \mathbf{R}_{\alpha}|$  désigne la distance entre deux ions  $\alpha$  et  $\beta$ .

#### Energie électronique

L'énergie électronique moyenne est donnée, au deuxième ordre des perturbations, par :

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left[ \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | w(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{2 |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(r) | \mathbf{k} \rangle|^2}{(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} \right], \quad (2.34)$$

où  $w(\mathbf{r})$  est le pseudopotentiel écranté (relation (2.31)) qui contient les interactions électron-ion et électron-électron. Cependant, ce terme comptabilise deux fois le terme d'interaction électron-électron qu'il faut alors retrancher. L'énergie d'interaction entre électrons que l'on retranche s'obtient en intégrant le produit de la distribution spatiale de la charge d'écran  $n_e(\mathbf{r})$  par le potentiel d'écran  $V_e(\mathbf{r})$ ,

$$E_{ee} = \frac{1}{2N} \int n_e(\mathbf{r}) V_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

qui donne dans l'espace réciproque :

$$E_{ee} = \frac{V}{2N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} n_e(\mathbf{q}) V_e(\mathbf{q}). \quad (2.36)$$

En rassemblant toutes les contributions énergétiques, l'énergie totale par ion se réécrit alors comme :

$$E = \frac{3}{2} k_B T + E_d + E_{el} - E_{ee} \quad (2.37)$$

Or, il a été montré [10] qu'un réarrangement des trois contributions  $E_d$ ,  $E_{el}$  et  $E_{ee}$ , la relation (2.37) peut aussi se mettre sous la forme :

$$E = \frac{3}{2} k_B T + E_{eg} + B_{eg} + E_{bs} + E_d, \quad (2.38)$$

où

- $E_{eg}$  représente l'énergie du gaz d'électrons à l'état fondamental calculée à l'aide de la formule de Nozières-Pines :

$$E_{eg} = \frac{Z}{2} \left[ \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,031 \ln(r_s) - 0,115 \right], \quad (2.39)$$

$r_s$  étant le rayon de la sphère électronique, compris entre 2 et 6 unités atomiques pour les métaux dans leur état normal,

- $B_{eg}$  est un terme qui correspond au réarrangement de diverses contributions énergétiques pour le vecteur d'onde nul :

$$B_{eg} = - \lim_{q \rightarrow 0} \left[ 2\pi Z^2 \frac{N}{V} \left( \frac{\pi}{4k_F} - \frac{G(q)}{q^2} \right) \right], \quad (2.40)$$

- $E_{bs}$  est obtenu en combinant le terme du deuxième ordre des perturbations de  $E_{el}$  (relation 2.34) et le terme  $E_{ee}$  (relation (2.36)). Il constitue ce que l'on appelle l'énergie de structure de bande :

$$E_{bs} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left[ \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{2|w(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2}{(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} \right] - \frac{V}{2N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} n_e(\mathbf{q}) V_e(\mathbf{q}), \quad (2.41)$$

qui s'écrit, après tous calculs faits,

$$E_{bs} = \frac{-1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} F_N(q) \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} F_N(q), \quad (2.42)$$

où  $F_N(q)$  représente la caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée qui s'exprime en fonction du facteur de forme écranté  $w(q)$ , de la fonction diélectrique  $\varepsilon(q)$  et de la correction de champ local  $G(q)$ ,

$$F_N(q) = \left[ \frac{q^2 V}{4\pi Z N} \right]^2 |w(q)|^2 \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right) \left( 1 - \frac{1}{G(q)} \right). \quad (2.43)$$

L'énergie dépendant du volume est obtenue en regroupant les termes  $E_{eg}$ ,  $B_{eg}$  et le second terme de la relation (2.42) telle que :

$$E(\rho) = E_{eg} + B_{eg} + \phi, \quad (2.44)$$

avec

$$\phi = -\frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} F_N(q). \quad (2.45)$$

Elle représente l'énergie individuelle entre un ion et le nuage d'électrons qui l'entoure.

### Potentiel interionique effectif

Pour obtenir le potentiel interionique effectif, on doit tout d'abord regrouper le terme d'interaction directe  $E_d$  (relation (2.33)) avec le premier terme de l'énergie de structure de bande  $E_{bs}$  (relation (2.42)), pour retrouver la contribution énergétique  $U(R, \rho)$  dépendant du volume et de la structure,

$$\begin{aligned} U(R, \rho) &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} [1 - F_N(q)] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}) \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} u(R_{\alpha\beta}). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Après avoir remplacé la somme discrète par une intégrale sur  $q$ , le potentiel interionique effectif  $u(r) \equiv u(R_{\alpha\beta})$  s'en déduit naturellement,

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int_0^{\infty} F_N(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq. \quad (2.47)$$

L'interaction indirecte, représentée par le deuxième terme, modifie le comportement coulombien entre deux ions. Cette modification provient de la théorie des perturbations au second ordre qui est employée pour calculer la caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée. L'allure du potentiel interionique  $u(r)$  issue de la théorie des pseudopotentiels est montrée sur la figure 2.1. On y voit une partie répulsive à courte distance qui est cependant plus molle que celle du

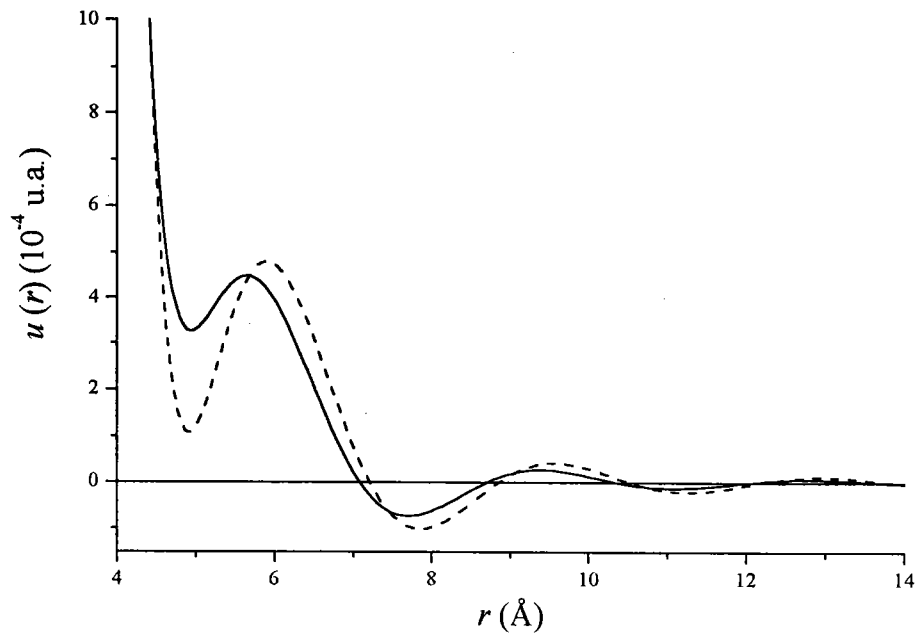


Figure 2.1: Potentiel de paire interionique de Fiolhais pour le baryum au voisinage de sa température de fusion. En trait plein, le potentiel avec les paramètres universels et en tirets, avec les paramètres individuels.

potentiel de Lennard-Jones, souvent employé pour étudier les gaz rares, suivi d'un puits de potentiel qui n'est pas nécessairement négatif, puis d'une partie oscillante à longues distances qui est une caractéristique spécifique des liquides métalliques produite par une singularité de la fonction diélectrique en  $q = 2k_F$ . Ce potentiel interionique est un potentiel effectif de paire. Il fournit une excellente description des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux liquides normaux, c'est pourquoi, dans notre étude, nous n'avons pas tenu compte des effets à trois corps pour les ions, étant entendu que la théorie à  $N$  corps a déjà été utilisée pour le traitement du gaz d'électrons.

Signalons que l'énergie dépendant du volume et de la structure  $U(r, \rho)$ , appelée également énergie de configuration, peut être calculée directement en fonction du potentiel interionique  $u(r)$  et de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  :

$$U(r, \rho) = \frac{N}{2V} \int u(r) g(r) dr. \quad (2.48)$$

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  est normalement accessible par la théorie des liquides en terme de potentiel interionique effectif  $u(r)$ .

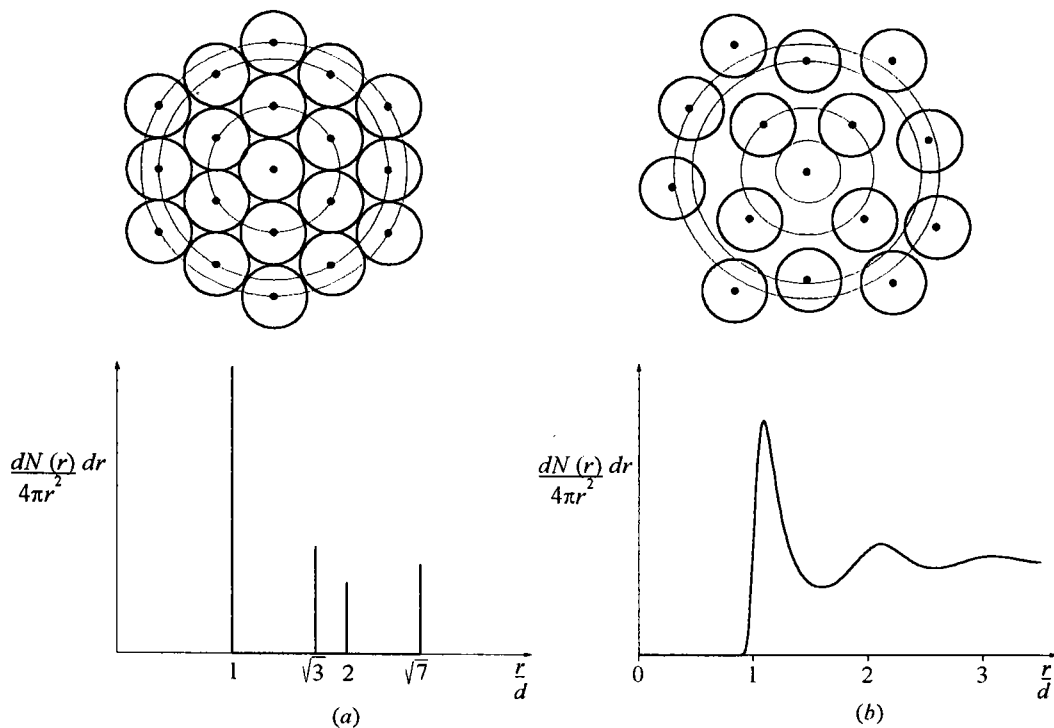


Figure 2.2: Répartition spatiale des atomes (a) d'un solide et (b) d'un liquide à deux dimensions. Les atomes sont des sphères dures de diamètre  $d$ . Les cercles concentriques ont pour rayons (rapportés à  $d$ ) 1,  $\sqrt{3}$  et 2. La quantité  $(dN/4\pi r^2) dr$  est la densité d'atomes à la distance  $r$  d'un atome donné.

## 2.3 Théorie statistique des liquides

Etant un état intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz, le liquide a longtemps été assimilé soit à un gaz très dense soit à un solide désordonné. En réalité, les liquides n'ont ni l'agencement ordonné des solides, ni le désordre complet des gaz.

Par rapport à un gaz, le liquide est représenté sur son diagramme de phase par un état situé dans une région de pressions et de densités plus élevées, pour lesquelles les distances interparticulaires sont plus faibles et où les particules interagissent plus fortement entre elles. Comparés aux solides, les liquides présentent des caractéristiques très différentes. Dans les solides, l'agitation thermique engendre la vibration des particules autour de leur position d'équilibre et les distances qui les séparent restent sensiblement constantes (figure 2.2). Dans les liquides, l'agitation thermique contrarie la formation de structures ordonnées en provoquant un réarrangement continu des particules.

L'état liquide est un état désordonné à grande distance dont les particules peuvent se ranger les unes contre les autres en formant, sur de courtes distances, des "îlots" où règne un ordre

partiel. Par conséquent, ni le modèle du gaz ni le modèle du solide ne présentent une bonne base pour étudier les liquides. Les progrès récents dans les domaines théorique, expérimental et informatique ont permis de mieux appréhender l'état liquide et d'établir une théorie plus compliquée que celle des gaz et qui se distingue profondément de celle des solides. Contenant un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro et des interactions entre particules qui ne peuvent pas être négligées, les liquides ne peuvent être étudiés qu'en ayant recours à une description statistique des systèmes.

### 2.3.1 Fonctions de distribution

La description des propriétés physiques des liquides repose sur le concept des fonctions de distribution. Considérons que le liquide est constitué de particules identiques, de masse  $m$ , confinées dans un volume  $V$ . L'état du système à un instant donné est complètement déterminé par ses coordonnées généralisées  $\{\mathbf{r}^N = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}^N = \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ , où  $\mathbf{r}_i$  est la position et  $\mathbf{p}_i$  l'impulsion de la particule  $i$ . L'hamiltonien d'un système contenant  $N$  particules est :

$$H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.49)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique et  $U_N$ , l'énergie potentielle totale qui traduit la manière dont les particules interagissent entre elles. En l'absence de champ extérieur et en adoptant l'hypothèse de l'additivité des énergies potentielles,  $U_N$  s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} U_N(\mathbf{r}^N) &= \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq j \neq i}^N u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \\ &\dots + \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^N \dots \sum_{n \neq \dots}^N u_n(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Le premier terme de cette expression,  $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ , représente les interactions à deux corps. Comme nous l'avons dit à la fin du chapitre 1, c'est le terme le plus important dépendant de la distance  $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  qui sépare deux particules  $i$  et  $j$  et éventuellement de la densité et de la température. Les termes d'interactions à trois corps  $u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$  et plus sont très petits par rapport au terme à deux corps et ne seront pas considérés dans ce travail. Ainsi, l'énergie potentielle totale du système se met sous la forme d'une somme de potentiels de paire.

La dynamique d'un tel système est complètement décrite par les équations d'Hamilton dans l'ensemble grand canonique. Ainsi, la probabilité de trouver une particule  $i$  dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$  s'écrit au moyen de la fonction de partition  $\Xi(T, V, \mu)$  de l'ensemble grand canonique, pour une température  $T$ , un volume  $V$  et un potentiel chimique  $\mu$  fixés [49], sous la forme suivante :

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \times \exp \left[ -\frac{H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T} \right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.51)$$

Puisque la fonction de distribution de l'espace des phases  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N)$  est, par définition, normée à l'unité :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \int f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1, \quad (2.52)$$

la fonction de partition de l'ensemble grand canonique est alors :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{1}{N! h^{3N}} \exp \left[ -\frac{H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T} \right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.53)$$

La connaissance de  $\Xi(T, V, \mu)$  donne accès à toutes les propriétés physiques du système. Le facteur  $1/h^{3N}$  provient de la correction quantique de l'élément de volume,  $h$  étant la constante de Planck et le facteur  $1/N!$  étant dû à l'indiscernabilité des particules. On peut deviner sa présence en considérant que l'état dynamique du système de  $N$  particules distinctes peut être décrit par un nuage de  $N$  points dans l'espace des phases à 6 dimensions et par un point unique dans l'espace des phases à  $6N$  dimensions. La permutation de deux particules identiques ne modifiant pas l'état dynamique du système, il est néanmoins clair que la permutation de  $N$  particules identiques va générer un nuage de  $N!$  dans l'espace des phases à  $6N$  dimensions. Il faut alors s'attendre à ce que le calcul de la probabilité de trouver le système dans l'état  $\{\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\}$  nécessite une fonction de distribution  $N!$  fois plus grande que  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N)$  soit :

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = N! f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N). \quad (2.54)$$

De même, la probabilité de trouver  $n$  particules du système dans l'état  $\{\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\}$  aura pour expression :

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N). \quad (2.55)$$

C'est une fonction de distribution générique partielle qui est à la base de la théorie des liquides. Or, si l'on s'intéresse principalement à l'aspect statique du système, on doit intégrer  $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$  sur l'espace des impulsions. La mesure du degré de dépendance des particules se fait habituellement avec des fonctions de distribution réduite à  $n$  particules dans l'espace de configuration :

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\rho^n}, \quad (2.56)$$

où  $\rho = \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  est la densité particulaire et  $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \sim \rho^n$  quand  $r \rightarrow \infty$ .

Parmi le grand nombre de fonctions de distribution existantes, la plus importante est la fonction de distribution radiale,  $g^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ , encore appelée fonction de corrélation de paire et notée simplement  $g(r)$  :

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv g(r) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\rho^2}, \quad (2.57)$$



car c'est la seule que l'on puisse mesurer par diffraction de neutrons ou de rayons X. Elle mesure le degré de corrélation entre les particules  $i$  et  $j$  en ne dépendant que de la distance  $r = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  qui les sépare. Elle est donc directement liée à la nature atomique du système et elle décrit l'arrangement spatial moyen des  $N$  particules car elle est reliée au nombre de particules  $dN$  contenues dans une couronne sphérique centrée sur une particule prise comme origine et comprise entre  $r$  et  $r + dr$ , telle que

$$dN = 4\pi\rho r^2 g(r) dr. \quad (2.58)$$

En effet, puisque  $\rho$  désigne la densité moyenne,  $4\pi\rho r^2 dr$  représente le nombre moyen de particules qui se trouvent dans la couronne sphérique et  $g(r)$  est la fonction qui module la répartition des particules autour d'une particule prise comme origine (figure 2.3).

Mathématiquement, la fonction  $g(r)$  est pratiquement nulle dans le cœur de la particule et elle oscille autour de 1 à l'extérieur en s'amortissant quand  $r$  augmente. Les pics successifs de  $g(r)$  correspondent aux couches concentriques de proches voisins autour de la particule centrale.

Signalons que, pour faire une étude très précise des propriétés structurales d'un liquide, la seule connaissance de  $g(r)$  n'est pas suffisante. En effet, une description complète nécessiterait que l'on dispose d'un maximum de fonctions de distribution à  $n$  particules ( $n > 2$ ), ce qui est impossible bien que ces fonctions de distribution soient mutuellement jointes par des équations hiérarchiques compliquées [49]. Heureusement, dans la plupart des applications, une description raisonnablement précise des liquides peut être faite en considérant seulement la fonction de corrélation de paire. Néanmoins, si le problème l'exige, on peut utiliser l'approximation de Kirkwood [63] pour évaluer la fonction de corrélation de triplet

$$\rho^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \sim \rho^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j). \quad (2.59)$$

### 2.3.2 Facteur de structure statique

Comme nous l'avons dit, la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  peut être déterminée par diffraction de rayons X ou de neutrons. En effet, ces expériences permettent de mesurer directement le facteur de structure  $S(q)$  qui est la transformée de Fourier de  $g(r)$  :

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.60)$$

L'introduction d'une nouvelle fonction,  $h(r) = g(r) - 1$ , appelée fonction de corrélation totale et qui tend vers zéro lorsque les particules sont indépendantes permet d'écrire le facteur de structure :

$$S(q) = 1 + \rho \int h(r) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.61)$$

L'équation d'Ornstein-Zernike [82] est l'une des plus importantes de la physique des liquides. Elle relie la fonction de corrélation directe  $c(r)$  à la fonction de corrélation totale  $h(r)$  par la

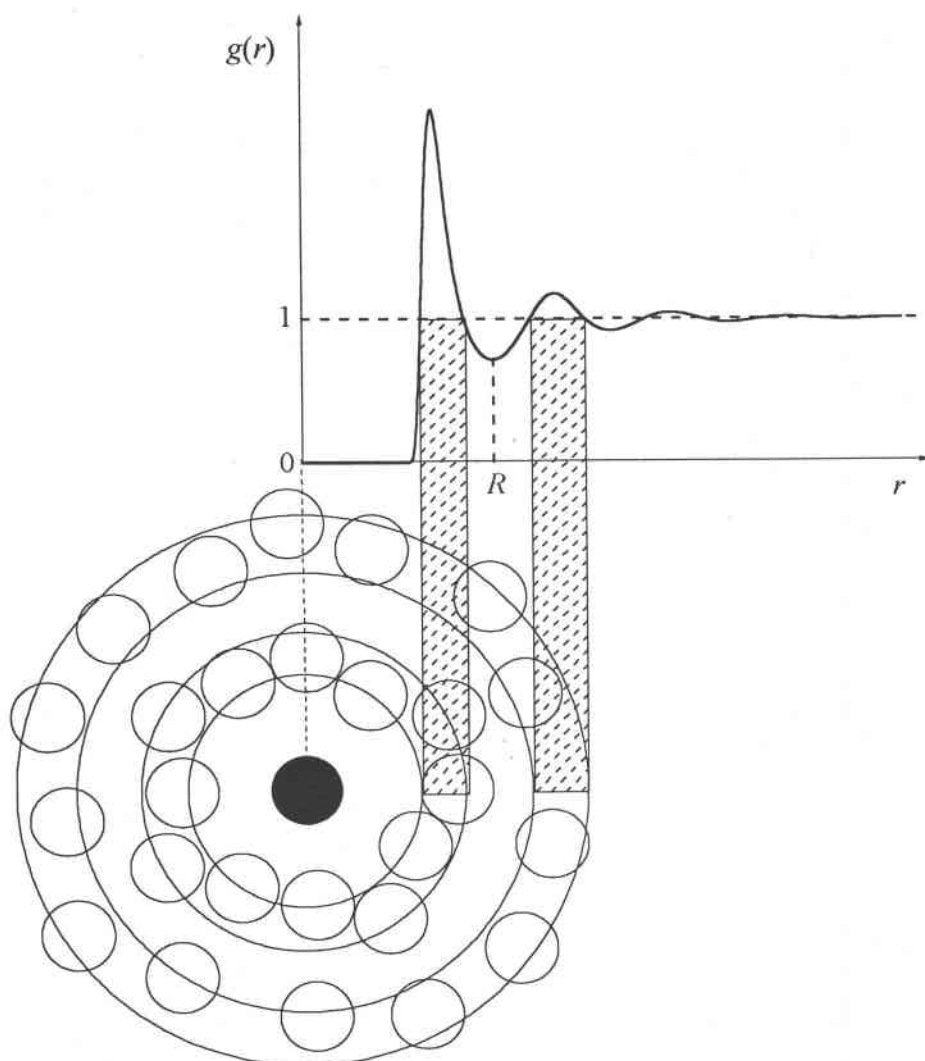


Figure 2.3: Fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . La très forte répulsion entre particules, aux petits  $r$ , rend  $g(r)$  pratiquement nulle. Aux distances moyennes, les oscillations traduisent l'arrangement des particules dans des couronnes sphériques centrées autour d'une particule arbitraire. L'atténuation des oscillations qui tendent vers 1, aux longues distances, traduisent le désordre du liquide, puisque les corrélations s'estompent au fur et à mesure que les particules s'éloignent.

relation

$$\underbrace{h(r)}_{\text{corrélation totale}} = \underbrace{c(r)}_{\text{corrélation directe}} + \underbrace{\rho \int_V c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}_{\text{somme des corrélations indirectes}} \quad (2.62)$$

où la somme des corrélations indirectes est traditionnellement notée  $\gamma(r)$ . L'équation d'Ornstein-Zernike se simplifie si on prend sa transformée de Fourier :

$$h(q) = c(q) + \rho c(q) h(q). \quad (2.63)$$

Si l'on utilise conjointement la relation précédente avec la relation (2.61), on peut réécrire  $S(q)$  directement en fonction de  $c(q)$  :

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)}. \quad (2.64)$$

Les allures de  $S(q)$  et de  $g(r)$  dans les liquides simples (figure 2.4) sont très semblables bien que la signification physique à attribuer aux divers comportements soit complètement différente. Le premier pic de  $S(q)$  reflète l'existence d'un arrangement presque régulier des particules dans le système, la position  $q_m$  du pic principal de  $S(q)$  correspondant à la distance interatomique  $r = 2\pi/q_m$ . Aux grandes valeurs de  $q$ , on voit que la contribution de l'intégrale dans l'équation (2.60) devient négligeable et que  $S(q)$  tend vers 1. Par la nature même de la transformée de Fourier, le comportement de  $g(r)$  aux petites valeurs de  $r$  se retrouve sur  $S(q)$  aux grandes valeurs de  $q$ . Or, toute la difficulté est de faire correspondre les comportements de  $g(r)$  et de  $S(q)$  aux distances intermédiaires.

Comme  $S(0)$  reflète ce qui se passe à grande distance dans l'espace réel, il n'y a rien d'étonnant à ce que  $S(0)$  soit associé à une propriété macroscopique spécifique du système [49], qui est la compressibilité isotherme  $\chi_T$

$$S(0) = \rho k_B T \cdot \chi_T. \quad (2.65)$$

Les valeurs typiques de  $S(0)$  des métaux liquides proches de la fusion (comme d'ailleurs celles de tous les liquides) sont de quelques centièmes. Ceci reflète bien la difficulté que l'on a à comprimer de tels systèmes. En revanche, quand un liquide est proche de son point critique, les grandes fluctuations de densité qui se propagent sur des distances macroscopiques conduisent à la divergence de  $S(0)$ . Notons que, dans un gaz idéal, l'absence de corrélation entre les particules implique que  $g(r) \equiv 1$  pour tout  $r$ , donnant  $S(q) = 1$  pour tout  $q$ .

Rappelons que l'objectif principal de la théorie structurale des liquides est de déduire la forme appropriée de  $g(r)$  et de  $S(q)$  du système dans un état donné, à partir du potentiel de paire  $u(r)$ . Pour les liquides simples, cette tâche a été partiellement accomplie au début des années 1970 en utilisant la méthode des perturbations thermodynamiques basées sur l'hypothèse que la structure d'un liquide est principalement gouvernée par des forces interatomiques répulsives. Actuellement, la méthode des perturbations est supplantée par la méthode des équations intégrales qui semble plus prometteuse et que nous allons présenter succinctement.

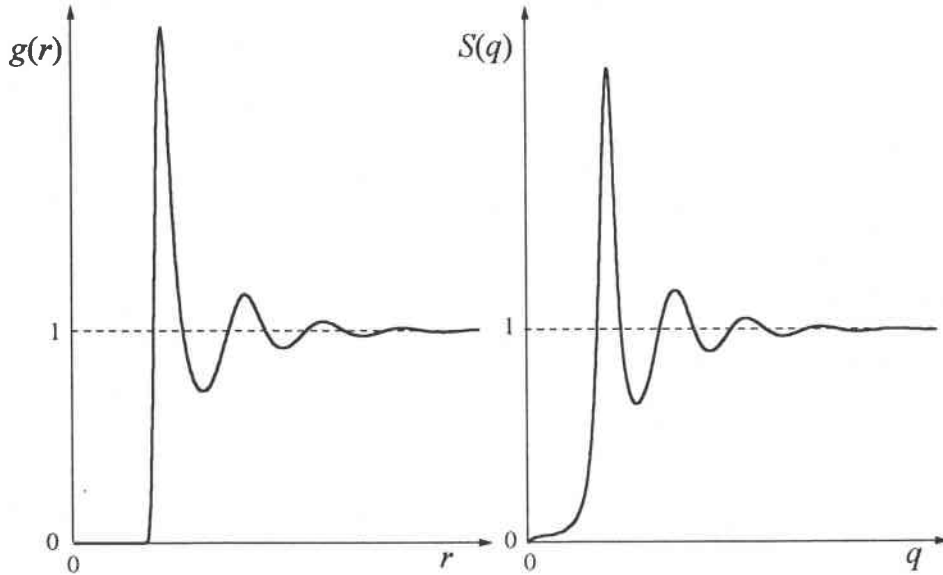


Figure 2.4: Fonction de corrélation de paire  $g(r)$  et facteur de structure statique  $S(q)$ .

### 2.3.3 Les équations intégrales

La méthode des équations intégrales consiste à résoudre le système formé de la relation d'Ornstein-Zernike (OZ) avec une relation supplémentaire appelée relation de fermeture. Cette dernière dépend de trois fonctions  $c(r)$ ,  $\gamma(r)$  et  $u(r)$  dont deux sont inconnues puisque le potentiel de paire est donné. Le système constitué par la relation OZ et la relation de fermeture :

$$\begin{cases} h(r) = c(r) + \gamma(r) & \text{OZ} \\ F[c(r), u(r), \gamma(r)] = 0 & \text{relation de fermeture} \end{cases} \quad (2.66)$$

et comportant les deux fonctions inconnues  $c(r)$  et  $\gamma(r)$ , ne peut généralement pas être résolu analytiquement. Il faut avoir recours à une démarche numérique autocohérente [57].

La théorie des équations intégrales a été développée à partir des deux équations approximatives de Percus-Yevik (PY) [85] :

$$c^{PY}(r) = g(r) \left[ 1 - \exp\left(\frac{u(r)}{k_B T}\right) \right], \quad (2.67)$$

et de la chaîne hyper-réticulée (HNC),

$$c^{HNC}(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \frac{u(r)}{k_B T}. \quad (2.68)$$

Bien que ces deux relations de fermeture constituent les équations intégrales les plus simples, elles permettent de décrire la structure des fluides denses de manière plus satisfaisante que les

équations intégral-différentielles comme celles de Yvon [120] et Born et Green [22]. L'équation de PY fournit de bons résultats pour des potentiels très durs à courte distance et pour les plus fortes densités, mais elle ne donne pas de résultat correct pour les potentiels oscillants à longue portée. A l'opposé, l'équation (HNC) fournit de meilleurs résultats pour les potentiels moux comme le potentiel coulombien. Cependant, les potentiels réalistes des métaux liquides générés par la théorie des pseudopotentiels possèdent à la fois une partie fortement répulsive à courte distance et une partie attractive faible à longue portée. Par conséquent, aucune de ces deux équations n'est bien adaptée à la détermination de la structure des métaux liquides.

### (a) Equation intégrale MSA (Mean Spherical Approximation)

Un potentiel de pair  $u(r)$  réaliste pour les liquides se compose donc d'une partie répulsive  $u_0(r)$  que l'on peut assimiler en premier instance à un potentiel de sphère dure et une partie attractive généralement faible et de longue portée  $u_1(r)$  pouvant être traitée en perturbation. La séparation la plus courante du potentiel est de la forme [116] :

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r). \quad (2.69)$$

L'approximation (MSA) consiste à remplacer la partie répulsive du potentiel par un potentiel de sphère dure, ce qui revient à modifier la relation de fermeture sous la forme suivante :

$$\begin{cases} g(r) = 0 & \text{si } r < \sigma \\ c(r) = -u(r)/k_B T & \text{si } r > \sigma, \end{cases} \quad (2.70)$$

où  $\sigma$  est le diamètre équivalent des sphères dures. Cette équation est particulièrement intéressante car l'expression simplifiée de  $c(r)$  dans la relation (2.70) conduit à des formes analytiques des fonctions de corrélation lorsque le potentiel de paire est lui-même un potentiel empirique comme celui de Lennard-Jones. L'équation MSA a été amplement utilisée pour étudier le fluide hypothétique des sphères dures chargées [83, 108].

### (b) Equation intégrale SMSA (Soft core Mean Spherical Approximation)

C'est une généralisation de l'équation MSA dans laquelle la partie répulsive du potentiel est traitée correctement [32, 71]. Dans ce cas, la relation de fermeture s'exprime comme suit :

$$c^{SMSA}(r) = g_0(r) \left[ 1 - \exp\left(\frac{u_0(r)}{k_B T}\right) \right] - \frac{u_1(r)}{k_B T}, \quad (2.71)$$

où le premier terme représente la fonction de corrélation directe  $c_0(r)$  associée à la partie répulsive  $u_0(r)$  et traitée par l'équation PY, et le second terme  $c_1(r)$  est lié à la partie attractive  $u_1(r)$  comme dans l'équation MSA.

### (c) Equation intégrale HMSA (Hybridized Mean Spherical Approximation)

Cette équation intégrale HMSA combine judicieusement les deux approximations SMSA et HNC. De plus, elle présente l'avantage de pouvoir déterminer simultanément les propriétés structurales et thermodynamiques des liquides grâce à l'emploi d'une fonction particulière qui permet d'éliminer l'incohérence thermodynamique. D'après Zerah et Hansen [122], la fonction de

corrélation directe s'exprime sous la forme suivante :

$$c^{HMSA}(r) = \exp\left(-\frac{u_0(r)}{k_B T}\right) \left\{ 1 + \frac{\exp[f(r)(\gamma(r) - u_1(r)/k_B T)] - 1}{f(r)} \right\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.72)$$

La plupart des quantités qui se trouvent dans cette expression ont déjà été définies précédemment. La quantité nouvelle est la fonction mélange  $f(r)$  définie par

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r), \quad (2.73)$$

où  $\alpha$  est un paramètre ajusté de manière à ce que la compressibilité isotherme calculée avec l'équation du viriel  $\left(\chi_T = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)$  soit égale à celle qui est obtenue avec la relation (2.65).

Lorsque nous aurons besoin de la fonction de corrélation de paire ou du facteur de structure dans le calcul des propriétés dynamiques des métaux liquides, c'est très souvent à l'équation intégrale HMSA que nous aurons recours. Signalons qu'il existe d'autres équations intégrales dont certaines ont été développées dans notre laboratoire [20], mais comme elles n'ont pas été utilisées dans ce travail nous ne les évoquerons pas.

## 2.4 Méthode de la dynamique moléculaire

### 2.4.1 Historique

La simulation numérique est devenue un moyen incontournable de la recherche scientifique aussi bien théorique qu'expérimentale. En effet, cette méthode, qui s'est considérablement développée grâce aux progrès constants de l'informatique, constitue une véritable expérience par le calcul. La méthode de simulation utilisée dans ce travail est la dynamique moléculaire (DM). C'est une méthode purement déterministe dans laquelle on construit la trajectoire de phases du système étudié en intégrant les équations du mouvement pour calculer ses propriétés microscopiques (fonction de corrélation de paire, fonction d'autocorrélation des vitesses...) et macroscopiques (énergie, chaleur massique...).

Le principe de la dynamique moléculaire est de simuler le comportement d'un échantillon de matière contenant  $N$  particules qui interagissent par un potentiel de paire donné et obéissent aux équations classiques du mouvement. Ces particules (atomes ou molécules), confinées dans une boîte de simulation de volume  $V$ , sont supposées être ponctuelles et inertes chimiquement. Chaque particule interagit avec les  $(N - 1)$  autres. Le nombre de particules  $N$  dépasse rarement quelques milliers pour que le temps de calcul ne soit pas prohibitif. Or, si l'on veut que les résultats se rapportent à un système réel pour lequel  $N \sim 10^{23}$  et non à un système fictif contenant peu de particules, des méthodes spécifiques doivent être employées.

Historiquement, les premières simulations en physique statistique ont été réalisées par Fermi *et al.* [37], en 1955, pour simuler une chaîne anharmonique linéaire. Les premières simulations de dynamique moléculaire ont été faites par Alder et Wainwright [4], en 1957 et mirent en évidence la transition liquide-solide dans un système de 256 sphères dures. Dans les années soixante, Rahman [86] a réalisé les premières simulations de DM sur un système de 864 particules avec le potentiel de Lennard-Jones. Les résultats de Rahman devant permettre d'étudier l'argon au

voisinage du point triple étaient en bon accord avec l'expérience. En 1967, Verlet [106] a introduit la technique des "listes de Verlet" qui a considérablement optimisé le calcul des forces. Les années quatre-vingts et quatre-vingt-dix ont vu le développement spectaculaire d'algorithmes favorisé par le progrès incessant de la technologie informatique, ainsi que la simulation de systèmes de grande taille dans des états hors équilibre.

## 2.4.2 Fondements de la dynamique moléculaire

### Modélisation d'un système de $N$ particules

Pour reproduire le comportement d'un échantillon macroscopique de la matière, la DM requiert la construction d'une portion significative de la trajectoire de phases d'un système de petite taille. Le potentiel considéré gouverne les interactions des  $N$  masses ponctuelles de l'échantillon qui évoluent dans le temps en vertu du principe fondamental de la dynamique. Les systèmes étant de petite taille, les effets de bords dus à la surface de la boîte de simulation sont inévitables et il faut imposer des conditions aux limites périodiques pour s'en affranchir. Ensuite, la trajectoire de phases du système est construite pas-à-pas en intégrant les équations du mouvement de Newton.

**Equations classiques du mouvement** La dynamique moléculaire permet de déterminer à tout instant les positions ( $\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t) \dots \mathbf{r}_N(t)$ ) et les vitesses ( $\mathbf{v}_1(t), \mathbf{v}_2(t) \dots \mathbf{v}_N(t)$ ) des  $N$  particules du système à partir de leurs positions initiales ( $\mathbf{r}_1(0), \mathbf{r}_2(0) \dots \mathbf{r}_N(0)$ ) et de leurs vitesses initiales ( $\mathbf{v}_1(0), \mathbf{v}_2(0) \dots \mathbf{v}_N(0)$ ). Ceci est possible en intégrant les équations du mouvement des  $N$  particules, en vue de construire la trajectoire des phases au moyen des équations de Newton :

$$\mathbf{F}_i(t) = m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2}, \quad (2.74)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}, \quad (2.75)$$

où la force  $\mathbf{F}_i$  agissant sur la particule  $i$  s'écrit de manière générale :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (2.76)$$

La force  $\mathbf{F}_{ij}$  est la force qui agit sur la particule  $i$  de la part de son homologue  $j$ . Notons que les seules forces à considérer lorsque le système est conservatif sont celles qui dérivent du potentiel d'interaction interparticulaire.

Notons également qu'on pourrait utiliser un formalisme différent avec les équations d'Hamilton :

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k}, \quad (2.77)$$

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}, \quad (2.78)$$

où les  $p_k$  sont les moments conjugués des coordonnées généralisées  $q_k$ , et  $\dot{q}_k = dq_k/dt$  les vitesses généralisées, pour  $k = 1, \dots, 3N$ . Pour un système isolé, l'hamiltonien du système  $\mathcal{H}$  représente

son énergie totale

$$\mathcal{H}(q^{3N}, p^{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{U}(q^{3N}) = E. \quad (2.79)$$

Alors que les équations d'Hamilton sont l'expression de la conservation de la fonction  $\mathcal{H}$ , les équations de Newton sont relatives à la réponse du système aux forces appliquées, mais les deux formulations sont équivalentes. Bien que l'approche hamiltonienne soit plus générale, nous utiliserons les équations de Newton qui sont plus facilement compréhensibles.

**Conditions aux limites périodiques** Les technologies informatiques les plus récentes ne permettent que la simulation de systèmes ayant un nombre de particules très inférieur au nombre d'Avogadro pour des temps de calcul raisonnables. Pour réduire les effets de surface inhérents aux systèmes de petite taille, nous appliquons les conditions aux limites périodiques [21]. Ceci consiste à considérer une boîte de simulation, dite *primitive*, entourée de répliques fictives dans toutes les directions de l'espace, appelées *boîtes images*, et dont les particules représentent les images périodiques des particules de la boîte primitive. Nous avons représenté cette situation en deux dimensions sur la figure 2.5 : la boîte primitive a pour côté  $L$  et elle est entourée de huit répliques  $A, B, C, \dots, H$ . Toutes les boîtes images contiennent cinq particules dans la même configuration que les cinq particules de la boîte primitive. En trois dimensions l'environnement immédiat est de 26 répliques.

Tout mouvement dans la boîte primitive est instantanément reproduit dans toutes les boîtes images. La figure 2.5 montre le mouvement de la particule 1 simultanément accompagné d'un mouvement identique mais fictif de toutes ses images périodiques contenues dans les boîtes images. En effet, les parois séparant les boîtes étant fictives, les particules sont libres de voyager d'une boîte à l'autre. Or, pour conserver la densité dans la boîte de simulation, chaque fois qu'une particule quitte la boîte primitive par une face, son image périodique la remplace simultanément par la face opposée. En plus de la conservation du nombre de particules, les conditions périodiques garantissent celles de la masse, de l'énergie et du moment cinétique [48].

**Image minimum** Lorsqu'on applique les conditions aux limites périodiques, on s'aperçoit qu'une particule, qui interagit toujours avec ses plus proches voisines, risque d'interagir avec des images périodiques de particules qui se trouvent dans des boîtes images. Pour éviter cet effet regrettable, Metropolis *et al.* [74] ont introduit la technique de l'*image minimum*. Cette construction, illustrée en deux dimensions sur la figure 2.6, revient à considérer une nouvelle boîte fictive identique à la boîte de simulation et centrée sur chaque particule à tour de rôle, dans le but de calculer les interactions de cette particule centrale avec les autres particules contenues dans la boîte fictive. La figure 2.6 montre comment la particule 1, centrée dans la boîte fictive en pointillés, interagit avec la particule 2 ainsi qu'avec les images périodiques  $3_E, 4_E$  et  $5_C$ .

**Rayon de coupure** L'emploi des conditions aux limites périodiques et de l'image minimum fait que chaque particule est amenée à interagir avec  $N - 1$  particules. Bien que le principe de



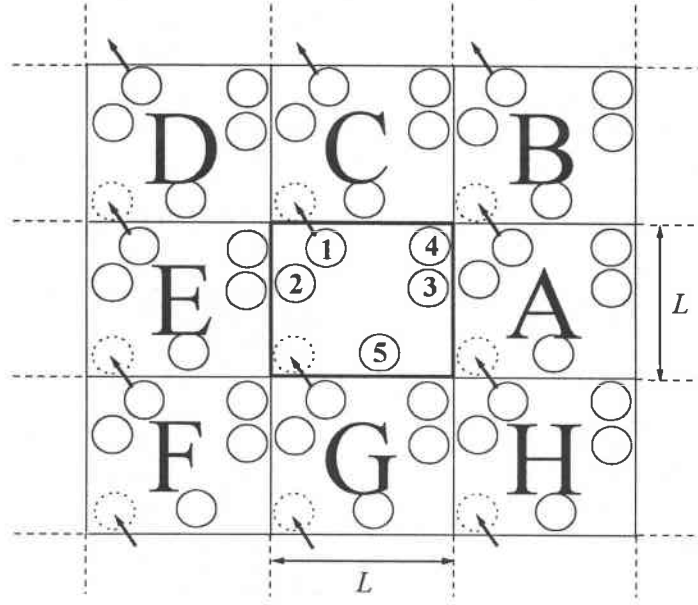


Figure 2.5: Boîte de simulation primitive (boîte centrale) en dimension 2, entourée de ses 8 répliques immédiates.

l'action et de la réaction ( $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ ) permette de réduire le nombre d'interactions à calculer à  $N(N-1)/2$ , pour des systèmes contenant quelques milliers de particules, la durée du calcul peut encore être importante. C'est pourquoi, lorsque les potentiels d'interaction ne sont pas à trop longue portée comme dans le cas des potentiels métalliques, on est amené à tronquer le potentiel en tenant compte de la symétrie de l'interaction. Pour ce faire, on calcule les interactions de la particule centrée dans la boîte fictive avec les particules contenues dans une sphère de rayon  $r_c \leq L/2$  appelé *rayon de coupure*. La figure 2.7 montre l'interaction de la particule centrale A avec les particules B, C, D et E contenues dans la sphère de rayon  $r_c$ . Les particules de la boîte fictive n'appartenant pas à cette sphère sont ignorées. En aucun cas,  $r_c$  ne dépasse la demi-longueur de boîte, soit  $r_c \leq L/2$ . De ce fait, le nombre d'interactions à calculer se trouve réduit d'un facteur  $\frac{4}{3}\pi r_c^3/L^3$ .

### 2.4.3 Méthode de différences finies : algorithme de Verlet

Il existe deux grandes classes de méthodes de différences finies utilisées en dynamique moléculaire pour intégrer les équations du mouvement [7] : la méthode de Gear et la méthode de Verlet. Ces méthodes permettent de déterminer la position et la vitesse de chaque particule à l'instant  $t + \Delta t$  à partir de la position et de ses dérivées temporelles successives à l'instant  $t$ . Dans ce travail, nous avons préféré l'algorithme de Verlet sous forme de vitesses parce qu'il est rapide, facile à programmer, peu consommateur en mémoire et stable numériquement pour des pas de

L'énergie potentielle (relation (2.50)) est calculée par :

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \left[ \sum_i \sum_{j>i} u(\mathbf{r}_{ij}(k\Delta t)) \right]. \quad (2.102)$$

La chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  est la dérivée de l'énergie par rapport à la température à volume constant :

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad (2.103)$$

mais, en dynamique moléculaire, elle se calcule en termes de fluctuations de l'énergie potentielle :

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta E_p)^2 \rangle, \quad (2.104)$$

$\delta E_p = E_p - \langle E_p \rangle$  représente la fluctuation de l'énergie potentielle autour de sa valeur moyenne  $\langle E_p \rangle$  et  $\langle (\delta E_p)^2 \rangle$ , son écart quadratique moyen. En pratique, la chaleur spécifique à volume constant est donc plutôt déterminée en fonction de l'énergie potentielle par l'expression :

$$C_v^{*R} = \frac{\langle (\delta E_p^*)^2 \rangle}{NT^{*2} - \frac{2}{3} \langle (\delta E_p^*)^2 \rangle}, \quad (2.105)$$

où  $C_v^{*R}$  est la partie résiduelle de la chaleur spécifique par particule, exprimée en unité  $k_B$ , dans laquelle la contribution constante du gaz idéal a été enlevée :

$$C_v^{*R} = \frac{C_v}{Nk_B} - \frac{3}{2}. \quad (2.106)$$

**Propriétés dynamiques** A l'inverse des solides, les atomes d'un liquide diffusent et parcourent des distances d'autant plus grandes que le temps considéré est important. Pour caractériser ce phénomène de transport atomique, nous disposons d'une grandeur qui est le coefficient d'autodiffusion  $D$ , défini dans le paragraphe 1.2.2 du chapitre 1. Il existe deux voies distinctes pour estimer  $D$ , elles sont données par les relations (1.41) et (1.44).

Si on connaît l'évolution des positions des particules au cours du temps, le calcul de  $\sigma(t)$  est aisé. Afin d'accroître la précision statistique, on considère d'une part plusieurs particules, et d'autre part, plusieurs origines des temps. Ainsi, dans le programme de dynamique moléculaire, on peut facilement extraire le déplacement quadratique moyen par la formule suivante :

$$\sigma(t) = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_k) - \mathbf{r}_i(t_k + t)]^2. \quad (2.107)$$

C'est une fonction linéaire du temps, et toute déviation de la linéarité doit représenter une évolution purement aléatoire dans le mouvement diffusif de la particule.

La fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(t)$ , donnée par la relation (1.31), est une fonction relative à une particule seule, et puisque tous les atomes d'une substance pure sont indiscernables,

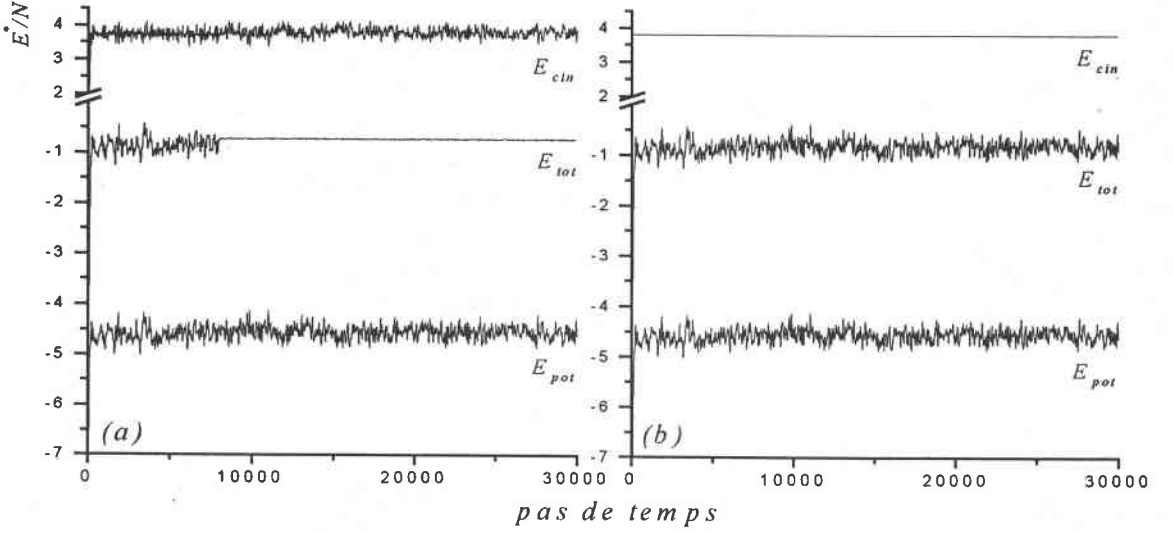


Figure 2.13: Evolution des énergies cinétique, potentielle et totale en fonction du temps dans les ensembles  $NVE$ -(a) et  $NVT$ -(b), au cours d'une simulation de 30000 pas.

le programme de dynamique moléculaire, est réalisé au moyen de l'expression suivante :

$$g(r) = \frac{V}{NM} \frac{1}{4\pi r^2 dr} \sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r), \quad (2.99)$$

où  $N_k(r, \Delta r)$  est le nombre de particules<sup>1</sup> qui se trouvent dans une couronne sphérique de rayon  $r$  et d'épaisseur  $\Delta r$  pour la configuration  $k$ . La moyenne est effectuée sur un nombre  $M$  de configurations indépendantes.

**Propriétés thermodynamiques** Les grandeurs thermodynamiques sont les énergies cinétique et potentielle, ainsi que la chaleur spécifique à volume constant. L'énergie cinétique est calculée avec l'expression suivante :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2M} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2(k\Delta t), \quad (2.100)$$

où  $m_i$  et  $\mathbf{v}_i$  sont, respectivement, la masse et la vitesse de la particule  $i$ , et  $M$  le nombre de configurations indépendantes échantillonnées pendant la phase de production. La température moyenne du système est déduite par la relation :

$$\langle T \rangle = \frac{2 \langle E_c \rangle}{3(N-1)k_B}. \quad (2.101)$$

<sup>1</sup>Notons que  $N_k$  est déjà une moyenne puisque les  $N$  particules sont prises successivement comme origine dans le comptage, pour une configuration donnée.

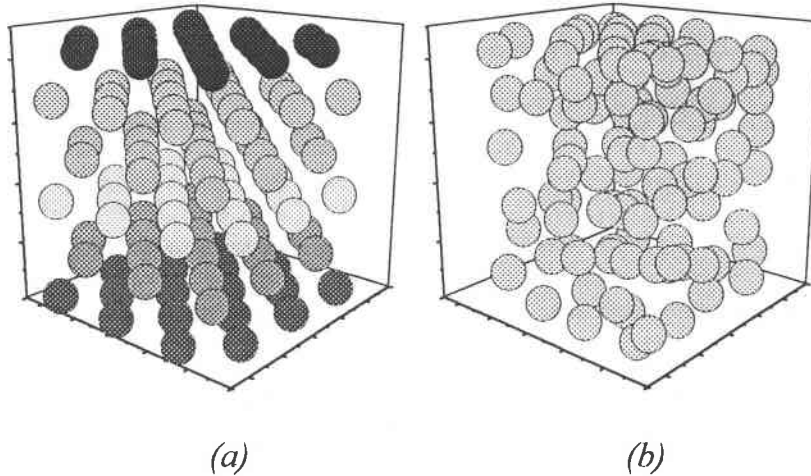


Figure 2.12: Configuration initiale des particules dans une boîte de simulation avec une structure cristalline *c.f.c.* (a) et aléatoire (b).

8000 premiers pas de temps, l'énergie cinétique subit une renormalisation à la valeur  $E_c^{ref} = \frac{3}{2}Nk_B T_{ref}$  tous les 20 pas de temps, et les énergies totale et potentielle tendent vers leurs valeurs d'équilibre. Dans l'ensemble *NVT*, la thermalisation est réalisée en renormalisant les vitesses à chaque pas de temps par le facteur  $\theta_r$ . Ici, l'énergie cinétique reste strictement constante tout au long des 30000 pas de temps, alors que les énergies totale et potentielle relaxent vers leurs valeurs d'équilibre en un peu moins de 4000 pas de temps.

(c) La *production* est déclenchée après la phase de thermalisation, lorsque le système est à l'équilibre. Dans l'ensemble *NVE*, la contrainte sur l'énergie cinétique est relâchée et le système évolue à énergie totale constante tout au long de la simulation. L'énergie cinétique donne alors une mesure de la température à laquelle se déroule l'expérience. Toutes les grandeurs physiques instantanées sont calculées pendant cette étape qui se déroule sur un nombre de pas de temps qui représente 80% à 90% de la durée totale du calcul.

#### 2.4.6 Calcul des propriétés physiques

Dans ce travail, nous calculons trois types de propriétés physiques : (i) la structure statique, (ii) les propriétés thermodynamiques et (iii) les propriétés dynamiques.

**Structure statique** La structure statique, fournie essentiellement par la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ , a déjà été présentée dans ce chapitre. Le calcul de  $g(r)$ , incorporé dans

Dans l'ensemble microcanonique, noté alors  $NVE$ , ce sont le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et l'énergie  $E$  qui sont constants. Lorsque l'état initial du système possède une énergie  $E_i$ , elle est conservée tout au long de la simulation, aux erreurs numériques près, alors que la température fluctue autour d'une valeur moyenne et ne correspond donc pas rigoureusement à la valeur souhaitée.

Dans l'ensemble canonique, noté  $NVT$ , ce sont le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et la température  $T$  qui restent constants tout le long de la simulation. La température est contrôlée par l'intermédiaire de l'énergie cinétique, en mettant le système en contact avec un thermostat de sorte que les échanges de chaleur avec le milieu extérieur soient possibles.

### Détails d'un calcul de dynamique moléculaire

Avant tout calcul de dynamique moléculaire, il faut préparer le système en mettant les  $N$  particules de l'échantillon dans une boîte de simulation. Puis, après avoir choisi le potentiel interparticulaire qui va gouverner les interactions des particules, il faut intégrer les équations du mouvement qui permettent de construire la trajectoire du système dans son espace de phase. Enfin, quand le système est à l'équilibre, les valeurs moyennes des propriétés macroscopiques fluctuantes sont calculées sur un intervalle de temps fixé. Comme le prévoit la physique statistique, ces quantités sont entachées d'erreurs proportionnelles à  $1/\sqrt{N}$ .

Le pas de temps  $\Delta t$  est un paramètre très important pour la bonne conduite d'une expérience de dynamique moléculaire. De ce choix, dépend le bon échantillonnage de l'espace des phases. Pratiquement, la valeur de  $\Delta t$  doit être inférieure au temps de relaxation  $\tau$  du système qui est évalué par la quantité :

$$10^{-13} \text{ s} \leq \tau = \sigma \left( \frac{m}{\varepsilon} \right)^{1/2} \leq 10^{-12} \text{ s}. \quad (2.97)$$

où  $\varepsilon$  désigne la profondeur du puits de potentiel et  $\sigma$ , sa position. Les pas de temps  $\Delta t$  sélectionnés sont compris entre  $10^{-15}$  et  $10^{-14}$  s, de sorte que le pas de temps réduit  $h = \Delta t/\tau$  prend des valeurs de l'ordre du centième.

Une expérience de dynamique moléculaire se déroule sur trois étapes : l'initialisation, la thermalisation et la production.

(a) L'*initialisation* consiste à disposer les  $N$  particules dans une structure cristalline donnée comme indiqué sur la figure 2.12-(a) ou aléatoirement (figure 2.12-(b)), et à choisir les vitesses initiales qui satisfassent à la distribution de Maxwell-Boltzmann.  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  et  $\tau$  servent respectivement d'unité d'énergie, de distance et de temps (cf. annexe D).

(b) Pendant la *thermalisation*, le système est conduit à l'équilibre en renormalisant les vitesses à intervalles réguliers par le facteur suivant pour atteindre la température désirée  $T_{ref}$  :

$$\theta_r = \left( \frac{1}{(3N-3)k_B T_{ref}} \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.98)$$

Les figures 2.13-(a) et 2.13-(b) montrent l'évolution des différents termes de l'énergie sur 30000 pas de temps, de deux simulations réalisées dans les ensembles microcanonique  $NVE$  et canonique  $NVT$ . Pendant la phase de thermalisation dans l'ensemble  $NVE$ , qui correspond aux

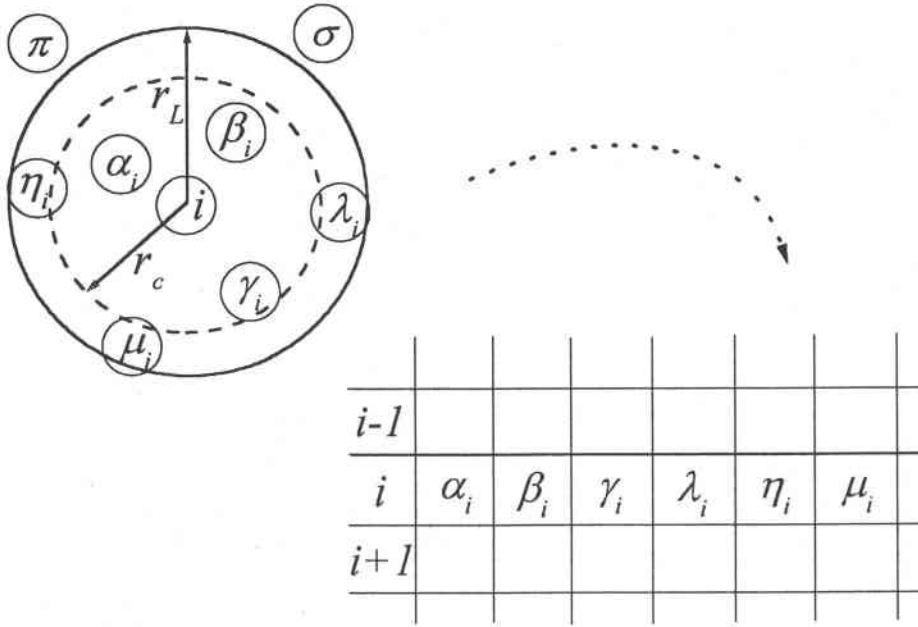


Figure 2.11: Les particules,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $\lambda_i$ ,  $\eta_i$  et  $\mu_i$ , se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_L$  constituent la liste de Verlet de la particule  $i$  qui n'interagit qu'avec les particules  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  et  $\gamma_i$  se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayon de coupure  $r_c$ .

La figure 2.11 illustre la solution proposée par Verlet [106]. L'argument est basé sur l'observation que, dans une expérience de simulation, les particules sont peu mobiles, et que les particules qui entourent une particule centrale  $i$  ne se déplacent pas systématiquement à chaque pas de temps. Par conséquent, la particule  $i$  est amenée à interagir avec les mêmes particules pendant un certain laps de temps. Ceci a conduit Verlet à construire pour chaque particule  $i$  une liste de particules voisines,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $\lambda_i$ ,  $\eta_i$  et  $\mu_i$ , contenues dans une sphère de rayon  $r_L$  légèrement supérieur au rayon de coupure  $r_c$ . Cette liste est mise à jour à chaque fois qu'une particule sort de la sphère de rayon  $r_L$  ou qu'une autre y entre, indépendamment du pas de temps, de sorte qu'il n'est pas utile de recalculer à chaque pas de temps les interactions qui n'ont pas été modifiées. Ainsi, l'emploi des listes de Verlet procure à un gain de temps de calcul appréciable. Signalons que seules les particules se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$  sont prises en compte dans le calcul des interactions.

#### 2.4.5 Déroulement d'une simulation

##### Ensembles thermodynamiques : $NVE$ et $NVT$

Nos simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées dans l'ensemble microcanonique et dans l'ensemble canonique. Ce sont des systèmes où le nombre de particules et le volume restent constants ainsi que l'énergie totale dans le premier cas et l'énergie cinétique dans le second.

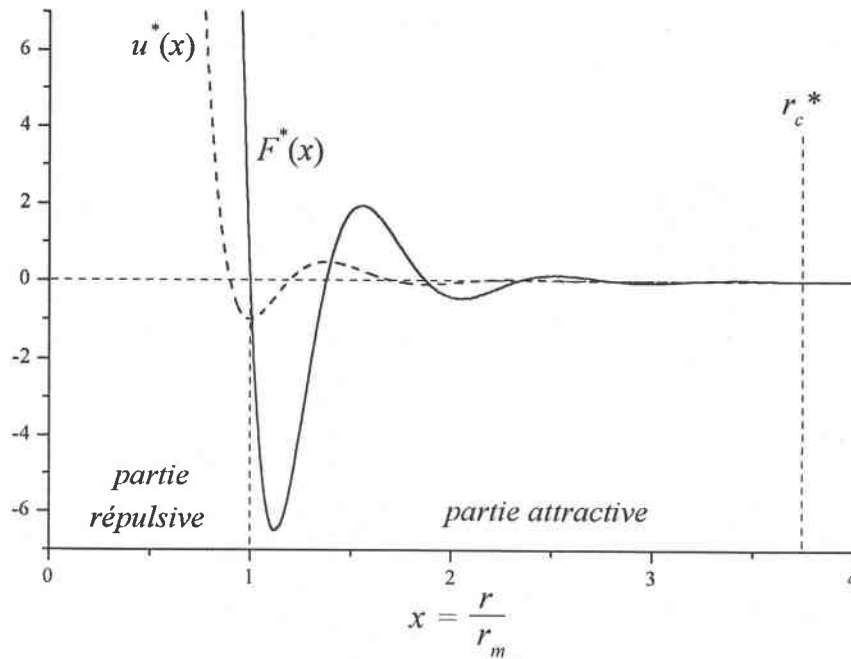


Figure 2.10: La force ( $F^* = F.r_m/\varepsilon$ ) (trait plein) dérivée du potentiel de Fiolhais ( $u^* = u/\varepsilon$ ) (pointillés).  $r_c^*$  est le rayon de coupure, mis sur la figure d'une manière schématisée, et au-delà duquel les interactions ne sont plus calculées.  $r_m$  est la distance du premier minimum du potentiel et pour laquelle la force s'annule et  $\varepsilon$  la profondeur du puit de potentiel.

où  $F_N(q)$  est la fonction énergie-vecteur de transfert donnée par la relation (2.43). La figure 2.10 montre, en unités réduites, l'allure du potentiel de Fiolhais et de la force correspondante obtenue par la relation (2.94). Aux grandes distances, les particules n'interagissent pratiquement pas, donc  $u(\infty)$  tend vers zéro. Lorsque les particules se rapprochent, elles exercent l'une sur l'autre des forces d'attraction mutuelles qui tendent à les attirer davantage. Mais lorsque les particules se rapprochent encore, les couches électroniques des atomes voisins commencent à se recouvrir et on voit apparaître des forces de répulsions qui deviennent plus importantes au fur et à mesure que  $r$  diminue. Il se trouve ainsi que les particules se stabilisent à une distance moyenne correspondant au minimum du puits de potentiel.

### Listes de Verlet

Bien que des techniques de calcul particulières aient déjà permis de réduire le temps de calcul d'une simulation, l'augmentation du nombre de particules du système rend rapidement l'algorithme de dynamique moléculaire inutilisable à cause du grand nombre de termes d'interactions à calculer à chaque pas de temps. La méthode des *listes de Verlet* est l'une des techniques qui permettent encore de réduire le temps de calcul. Nous indiquons ici la version utilisée dans nos calculs, bien qu'il en existe de nombreuses variantes [76].

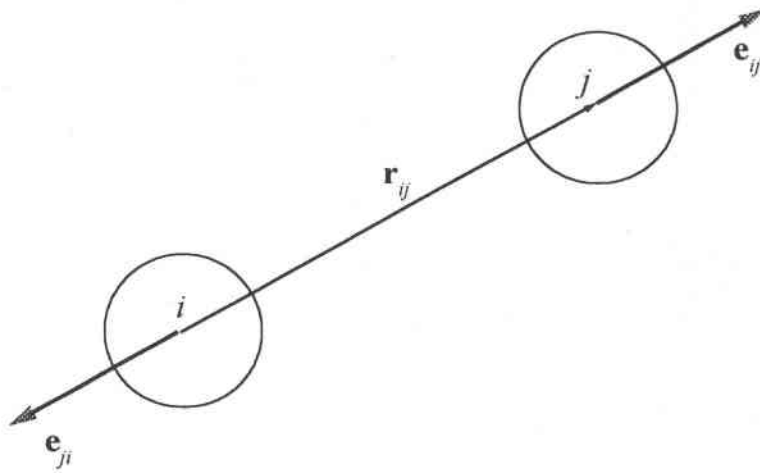


Figure 2.8: Une paire de particules  $i$  et  $j$  séparées par la distance  $|r_{ij}|$  orientée par les vecteurs unitaires  $e_{ij}$  et  $e_{ji}$ .

$i \backslash j$	1	2	3	4	---	$N$
1		$F(r_{12})$	$F(r_{13})$	$F(r_{14})$		$F(r_{1N})$
2	$F(r_{21})$		$F(r_{23})$	$F(r_{24})$		$F(r_{2N})$
3	$F(r_{31})$	$F(r_{32})$		$F(r_{34})$		$F(r_{3N})$
4	$F(r_{41})$	$F(r_{42})$	$F(r_{43})$			$F(r_{4N})$
⋮					⋮	
$N$	$F(r_{N1})$	$F(r_{N2})$	$F(r_{N3})$	$F(r_{N4})$	---	

Figure 2.9: Toutes les forces  $F(r_{ij})$ , entre paires de particules  $i - j$ , à calculer pour un système de  $N$  particules.



**Étape 3 :** Avec les positions obtenues au cours de l'étape précédente, on peut ainsi calculer la force  $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$  agissant sur la particule  $i$  à l'instant  $t + \Delta t$ , et évaluer l'accélération à l'instant  $t + \Delta t$  qui correspond au dernier terme de la relation (2.87).

**Étape 4 :** Enfin, les vitesses complètes à l'instant  $t + \Delta t$  sont obtenues en regroupant tous les termes de la relation (2.87)

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) \Delta t}{m}. \quad (2.90)$$

#### 2.4.4 Interactions et forces interparticulaires

Pour résoudre les équations du mouvement, il faut calculer la résultante des forces appliquées à chacune des particules de la boîte de simulation

$$\mathbf{F}_i = -\text{grad}_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U}_N = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U}_N, \quad (2.91)$$

où  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position de la particule  $i$  et  $\mathcal{U}_N$  l'énergie potentielle du système dont la forme générale est celle de la relation (2.50). Puisque nous ne considérons que les interactions à deux corps, l'expression de  $\mathcal{U}_N$  est :

$$\mathcal{U}_N \simeq U_2 = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N u_2(r_{ij}), \quad (2.92)$$

où  $u_2$  est le potentiel de paire. Par ce fait, la force  $\mathbf{F}_i$  de la relation (2.91) se réduit à

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_2 = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad (2.93)$$

où  $\mathbf{F}_{ij}$  est la force qui correspond à l'action de la particule  $j$  sur la particule  $i$  et dont l'expression est

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{\partial u_2(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.94)$$

Puisque  $\partial r_{ij} / \partial \mathbf{r}_i = -\mathbf{r}_{ij} / r_{ij} = -\mathbf{e}_{ij}$  (figure 2.8) et que  $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$  en vertu du principe de l'action et de la réaction, la force  $\mathbf{F}_{ij}$  est :

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji} = \frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = \frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} \mathbf{e}_{ij}. \quad (2.95)$$

Par conséquent, dans le calcul des interactions, on n'aura à calculer que les termes qui se trouvent dans le triangle supérieur ou inférieur du tableau de la figure 2.9.

Rappelons que le potentiel de paire utilisé dans le programme de dynamique moléculaire est issu du pseudopotential de Fiolhais et qu'il se présente sous forme d'un tableau où les valeurs sont obtenue avec l'expression suivante :

$$u_2(r_{ij}) = \frac{Z^2}{r_{ij}} - \frac{2Z^2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} dq, \quad (2.96)$$

temps  $\Delta t$  relativement grands, sans oublier qu'il reproduit fidèlement la trajectoire du système simulé tout en respectant les principes de conservation.

La méthode de résolution des équations du mouvement proposée par Verlet [106] et améliorée par Swope *et al.* [100] est appelée *algorithme de Verlet sous forme des vitesses*. Sa mise en œuvre repose sur le développement de Taylor des positions  $\mathbf{r}_i$  aux instants  $t + \Delta t$  et  $t + 2\Delta t$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t) \Delta t^2, \quad (2.80)$$

$$\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \Delta t^2, \quad (2.81)$$

dans lesquels les dérivées première et seconde de la position sont la vitesse et l'accélération de la particule  $i$  à l'instant  $t$  et

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{v}_i(t), \quad (2.82)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t) = \frac{1}{m}\mathbf{F}_i(t). \quad (2.83)$$

L'addition des deux relations (2.80) et (2.81) donne

$$\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) \Delta t + \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \Delta t + \left[ \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t) + \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \right] \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (2.84)$$

que nous pouvons réécrire

$$\frac{\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} - \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) + \left[ \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t) + \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2}. \quad (2.85)$$

Or, si l'on évalue les vitesses à l'instant  $t + \Delta t$  à l'aide de l'expression suivante

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) - \mathbf{r}_i(t)], \quad (2.86)$$

la relation (2.85) se réduit finalement à

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) + \left[ \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t) + \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2}, \quad (2.87)$$

où les vitesses à l'instant  $t + \Delta t$  dépendent des vitesses à l'instant  $t$  et des accélérations aux instants  $t$  et  $t + \Delta t$ , de sorte que l'algorithme de Verlet utilisé pour calculer les vitesses peut se décomposer comme suit :

**Etape 1 :** Avec la relation (2.83), on calcule tout d'abord les vitesses partielles composées des deux premiers termes du membre de droite de la relation (2.87), à l'instant  $t + \Delta t$

$$\mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) \Delta t}{m}. \quad (2.88)$$

**Etape 2 :** On calcule ensuite les positions à l'instant  $t + \Delta t$  par les relations (2.80), (2.82) et (2.83) :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t) \Delta t^2}{m}. \quad (2.89)$$

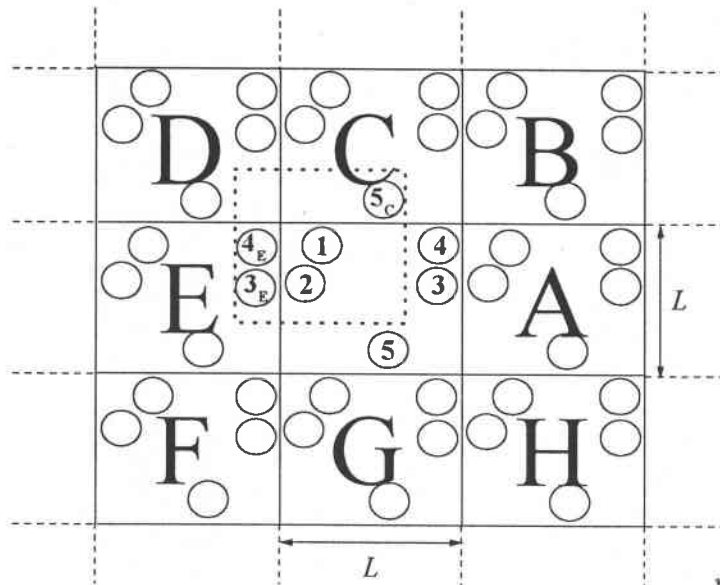


Figure 2.6: Convention de l'image minimum en deux dimensions. La boîte de simulation centrale contient cinq particules. L'image minimum en pointillés, construite autour de la particule 1, contient également cinq particules.

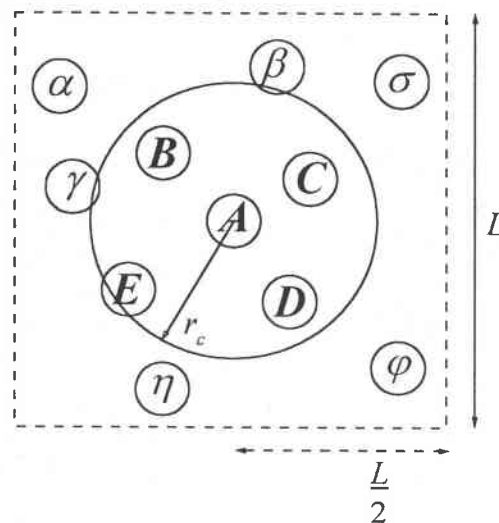


Figure 2.7: Le rayon de coupure  $r_c$ , en deux dimensions. Le carré de côté  $L$  en pointillés représente l'image minimum centré sur la particule  $A$ , qui n'interagit qu'avec les particules  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$ . Les particules notées par des lettres grecques ne sont pas prises en compte dans le calcul des forces.

la précision statistique du calcul de  $\Psi(t)$  peut être accrue en calculant une moyenne sur tous les  $N$  atomes du système :

$$\Psi(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0 + t). \quad (2.108)$$

Pour un système en équilibre thermodynamique, la précision statistique peut encore être améliorée en considérant plusieurs origines du temps disponibles. Ainsi, l'expression que nous utilisons dans le programme est :

$$\Psi(t) = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_k) \mathbf{v}_i(t_k + t). \quad (2.109)$$

La moyenne est effectuée en prenant plusieurs origines des temps  $t_k = k\Delta\tau$ .

## 2.5 Extraction de la fonction mémoire de la fonction d'auto-corrélation des vitesses

Nous abordons maintenant un problème numérique délicat : la résolution de l'équation de Volterra liant la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(t)$  à sa fonction mémoire  $M(t)$ . Notre objectif est de permettre, connaissant l'une de ces fonctions, de trouver l'autre, la résolution la plus difficile étant de déterminer  $M(t)$  à partir de  $\Psi(t)$  obtenue par DM. Dans le cadre de cette thèse, nous avons envisagé plusieurs méthodes que nous présentons ici. Elles peuvent se scinder en deux catégories. La première repose sur l'emploi de la transformée de Laplace. La seconde consiste à discrétiser l'équation pour construire la solution de proche en proche. Afin de tester ces méthodes, nous avons utilisé un modèle de référence pour lequel  $\Psi(t)$  et  $M(t)$  sont connues exactement.

### 2.5.1 Modèle analytique de référence

Le but de notre étude est de calculer la fonction mémoire  $M(t)$  de la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(t)$ . Pour juger la qualité de la solution trouvée, nous allons présenter un modèle analytique exact que nous prenons comme référence. Il nous permettra de tester diverses méthodes de calcul.

D'après Glass et Rice [41], la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$  vérifie l'équation différentielle (voir relation (1.64)) :

$$\frac{d^2}{dt^2} \varphi(t) + \beta_o \frac{d}{dt} \varphi(t) + \Omega_0^2 \varphi(t) = 0, \quad (2.110)$$

où  $\beta_o$  dépend du coefficient d'autodiffusion  $D$  ainsi que du carré de la fréquence d'Einstein  $\Omega_0^2$

$$\beta_o = \frac{mD}{k_B T} \Omega_0^2. \quad (2.111)$$

En tenant compte des conditions aux limites

$$\lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) = 1, \quad (2.112)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{d}{dt} \varphi(t) = 0, \quad (2.113)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{d^2}{dt^2} \varphi(t) = -\Omega_0^2, \quad (2.114)$$

la résolution de l'équation différentielle (2.110) conduit à la solution analytique :

$$\varphi_a(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_o t\right) \left[ \cos(\xi t) + \frac{\beta_o}{2\xi} \sin(\xi t) \right], \quad (2.115)$$

avec

$$\xi^2 = \Omega_0^2 - \frac{\beta_o^2}{4}. \quad (2.116)$$

L'équation de Volterra (1.50), que nous avons déjà vue dans le premier chapitre, peut s'écrire sous forme du produit de convolution :

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -(\varphi \otimes M)(t). \quad (2.117)$$

Si nous appliquons la transformée de Laplace directe (*TLD*) aux deux membres de cette équation :

$$\mathcal{L}[(\varphi \otimes M)(t)] = \tilde{\varphi}(p) \cdot \tilde{M}(p), \quad (2.118)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t}\right] = p\tilde{\varphi}(p) - \varphi(0), \quad (2.119)$$

cela donne :

$$p\tilde{\varphi}(p) - \varphi(0) = -\tilde{\varphi}(p) \cdot \tilde{M}(p). \quad (2.120)$$

$\varphi(t)$  étant une fonction normée ( $\varphi(0) = 1$ ), la fonction mémoire  $\tilde{M}(p)$  s'exprime en fonction de  $\tilde{\varphi}(p)$  :

$$\tilde{M}(p) = \frac{1}{\tilde{\varphi}(p)} - p. \quad (2.121)$$

Mais, puisque la *TLD* de  $\varphi_a(t)$  (relation (2.115)) est

$$\tilde{\varphi}_a(p) = \frac{1}{p + \frac{1}{2}\beta_o - i\xi} \left( \frac{1}{2} + \frac{\beta_o}{4i\xi} \right) + \frac{1}{p + \frac{1}{2}\beta_o + i\xi} \left( \frac{1}{2} - \frac{\beta_o}{4i\xi} \right), \quad (2.122)$$

son introduction dans la relation (2.121) fournit, après simplification :

$$\tilde{M}_a(p) = \Omega_0^2 \frac{1}{p + \beta_o}. \quad (2.123)$$

Or, si l'on sait que :

$$\mathcal{L}[\exp(-\beta_o t)] = \frac{1}{p + \beta_o}, \quad (2.124)$$

la fonction mémoire correspondant à  $\varphi_a(t)$  s'écrit donc sous la forme analytique suivante<sup>2</sup> :

$$M_a(t) = \Omega_0^2 \exp(-\beta_o t). \quad (2.125)$$

C'est une fonction exponentiellement décroissante qui tend rapidement vers zéro quand le temps augmente.

### 2.5.2 Transformée de Laplace

La première méthode qui vient naturellement à l'esprit pour calculer  $M(t)$  à partir de  $\varphi(t)$  ou inversement repose sur l'emploi de la transformée de Laplace.

Deux fonctions  $\tilde{F}(p)$  et  $F(t)$  sont traditionnellement liées par leur transformée de Laplace au moyen des expressions suivantes :

$$\tilde{F}(p) = \int_0^{\infty} F(t) \exp(-pt) dt, \quad (2.126)$$

$$F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \tilde{F}(p) \exp(pt) dp \quad (2.127)$$

où  $p = \alpha + i\omega$ , avec  $\alpha$  positif fixé ici arbitrairement. Si  $F(t)$  est une fonction réelle,  $\tilde{F}(p)$  est une fonction à variable complexe. La transformée de Laplace inverse de  $\tilde{F}(p)$  s'obtient par intégration dans le plan complexe sur le contour de Bromwich limité d'une part par une parallèle à l'axe imaginaire s'étendant de  $\alpha - i\infty$  à  $\alpha + i\infty$  et placée de manière à ce que tous les points singuliers de  $\tilde{F}(p)$  se trouvent à sa gauche, et d'autre part par une demi-circonférence de rayon infini tracée à gauche de la parallèle. Les intégrales présentes dans les relations (2.126) et (2.127) peuvent être calculées par la méthode des trapèzes. Le pas  $\Delta\omega$  est donné par  $\Delta\omega = \pi/N\Delta t$  où  $N$  est le nombre de points et  $\Delta t$  le pas de temps.

Ayant défini les transformées de Laplace directe et inverse, nous allons les tester sur les fonctions  $\varphi_a(t)$  et  $M_a(t)$  données respectivement par les expressions (2.115) et (2.125). Le schéma suivant présente la procédure de test :

$$\begin{array}{ccccccc} M_a(t) & \rightarrow & \tilde{M}(p) & \rightarrow & M(t) & & \\ & & TLD & & TLI & & \\ \varphi_a(t) & \rightarrow & \tilde{\varphi}(p) & \rightarrow & \varphi(t) & & \end{array} \quad (2.128)$$

En comparant  $M(t)$  à  $M_a(t)$  et  $\varphi(t)$  à  $\varphi_a(t)$ , sur la figure 2.14, on constate une bonne réversibilité de la transformation numérique. En effet, les courbes de  $M_a(t)$  et  $M(t)$  (respectivement  $\varphi_a(t)$  et  $\varphi(t)$ ) (figures 2.14 (a) et (b)) coïncident parfaitement à l'exception des points  $M(0)$  et  $\varphi(0)$  qui sont égaux à la moitié de leur valeur théorique, ce qui peut être expliqué compte tenu de la discontinuité à l'origine et facilement corrigé.

Si on s'intéresse aux fonctions  $\tilde{\varphi}(p)$  et  $\tilde{M}(p)$ , dans l'espace symbolique, on observe les comportements suivants. Alors que les parties réelles de  $\tilde{M}(p)$  et  $\tilde{M}_a(p)$  sont parfaitement identiques (figure 2.15—(a)), les parties imaginaires présentent un décalage à peine perceptible aux

<sup>2</sup>Pour les besoins des tests, nous calculons  $\varphi_a(t)$  et  $M_a(t)$  du baryum près du point de fusion en utilisant le pseudopotential de Fiolhais avec les paramètres universels.

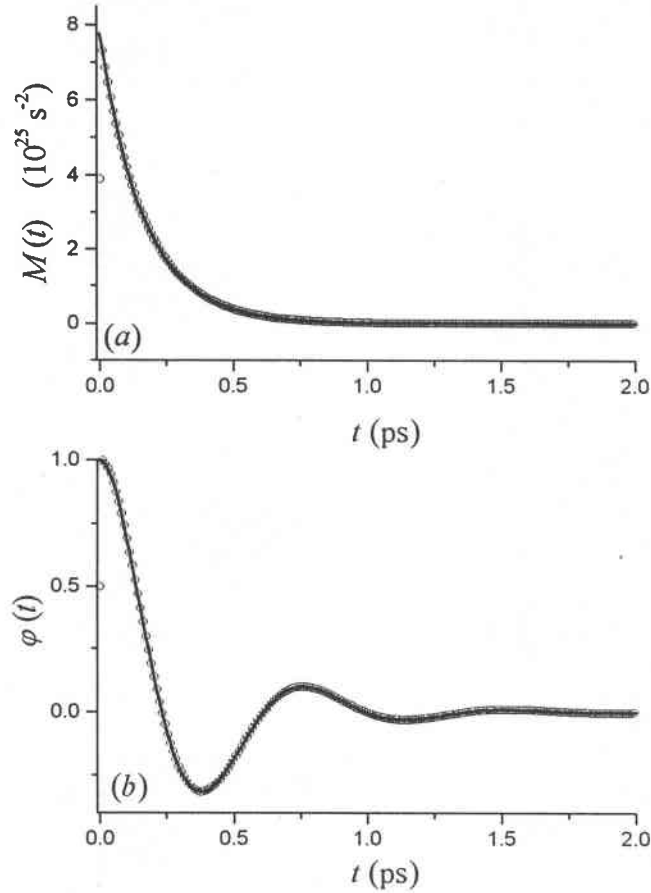


Figure 2.14: Comparaison de  $M(t)$  avec  $M_a(t)$  et de  $\varphi(t)$  avec  $\varphi_a(t)$  : les expressions analytiques  $M_a(t)$  et  $\varphi_a(t)$  sont en trait plein. Les résultats numériques de  $M(t)$  et  $\varphi(t)$  obtenues par transformée de Laplace sont présentés en cercle.

grandes valeurs de  $|\omega|$  (figure 2.15–(b)). Quant aux fonctions  $\tilde{\varphi}(p)$  et  $\tilde{\varphi}_a(p)$ , leurs parties réelles (figure 2.15–(c)) et leurs parties imaginaires (figure 2.15–(d)) se superposent très correctement.

Disposant d'un algorithme apparemment satisfaisant, nous examinons maintenant la résolution de l'équation de Volterra en utilisant la relation (2.121). Envisageons successivement (i) le passage de la fonction mémoire à la fonction d'autocorrélation des vitesses, en partant de la forme analytique de la fonction mémoire  $M_a(t)$  pour aboutir à la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$ , et (ii) le passage inverse en vue des comparaisons entre  $\varphi(t)$  et  $\varphi_a(t)$  et entre  $M(t)$  et  $M_a(t)$ .

$$M_a(t) \xrightarrow{\text{TLD}} \tilde{M}(p) \xrightarrow{\text{TLI}} \tilde{\varphi}(p) \xrightarrow{\text{TLI}} \varphi(t) \quad (2.129)$$

$$\varphi_a(t) \xrightarrow{\text{TLI}} \tilde{\varphi}(p) \xrightarrow{\text{TLD}} \tilde{M}(p) \xrightarrow{\text{TLD}} M(t) \quad (2.130)$$

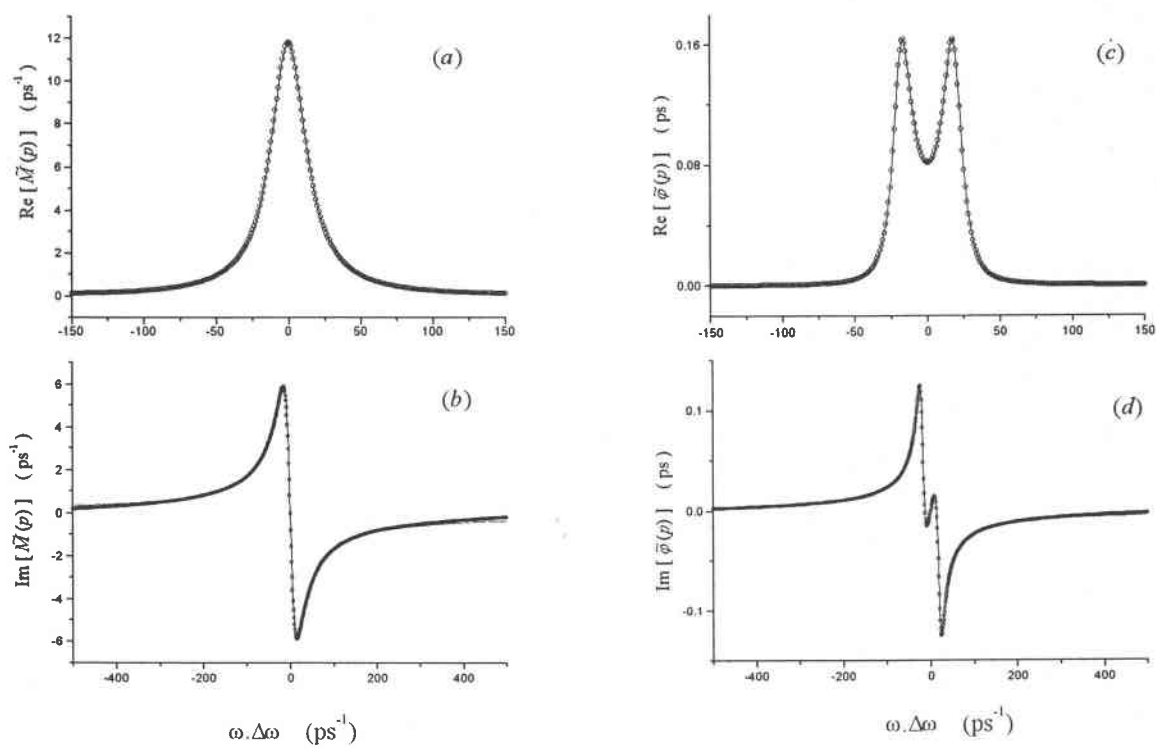


Figure 2.15: Présentation des parties réelle et imaginaire des fonctions  $\tilde{M}(p)$  et  $\tilde{\varphi}(p)$  calculées par transformée de Laplace (points) et comparées à celles calculées analytiquement (trait plein).



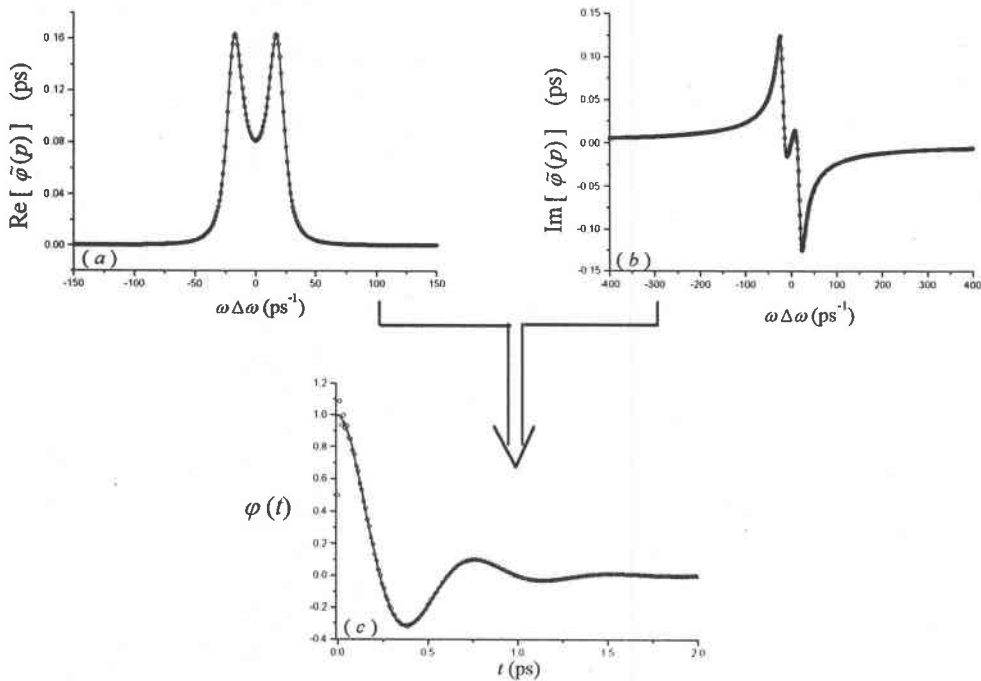


Figure 2.16: Les figures (a) et (b) représentent la partie réelle et la partie imaginaire de  $\tilde{\varphi}(p)$  (points) calculées à partir de la procédure (2.129). La figure (c) montre  $\varphi(t)$  (points) calculée à partir de  $M_a(t)$  en utilisant la méthode de la transformée de Laplace. Pour valider ces résultats, nous les comparons avec les calculs analytiques (trait plein).

- Pour tester la procédure (2.129) nous avons représenté les parties réelles de  $\tilde{\varphi}(p)$  et  $\tilde{\varphi}_a(p)$  sur la figure 2.16–(a) et leurs parties imaginaires sur la figure 2.16–(b). Il se trouve que les courbes coïncident parfaitement sur le domaine de représentation, de sorte que la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$  se confond avec la courbe théorique  $\varphi_a(t)$  (figure 2.16–(c)) dès lors que  $t > 5\Delta t$ . En effet, certaines anomalies peuvent être observées au cours des premiers pas de temps qui doivent être examinées attentivement.
- Pour tester la procédure (2.130), nous avons représenté les parties réelles et imaginaires de  $\tilde{M}(p)$  et de  $\tilde{M}_a(p)$  sur la figure 2.17. Ces résultats ont été obtenus avec le pas  $\Delta\omega = 0,08 \text{ ps}^{-1}$ . Prises individuellement, ces fonctions semblent en excellent accord avec les formes analytiques de référence, mais la fonction mémoire  $M(t)$  présente des oscillations indésirables (figure 2.17–(c)). Or, en effectuant les calculs avec d'autres valeurs de  $\Delta\omega$ , les résultats des intégrales peuvent être tout à fait différents. Par exemple, nous avons représenté sur la figure 2.18 les parties réelles et imaginaires de  $\tilde{M}(p)$  et de  $\tilde{M}_a(p)$  obtenues avec un pas  $\Delta\omega = \pi/N\Delta t = 0,44 \text{ ps}^{-1}$ , ainsi que la fonction mémoire. Les résultats aberrants qui sont obtenus nous conduisent à penser que l'emploi des transformées de Laplace pour extraire des fonctions mémoires est un exercice plus délicat qu'il n'y paraît

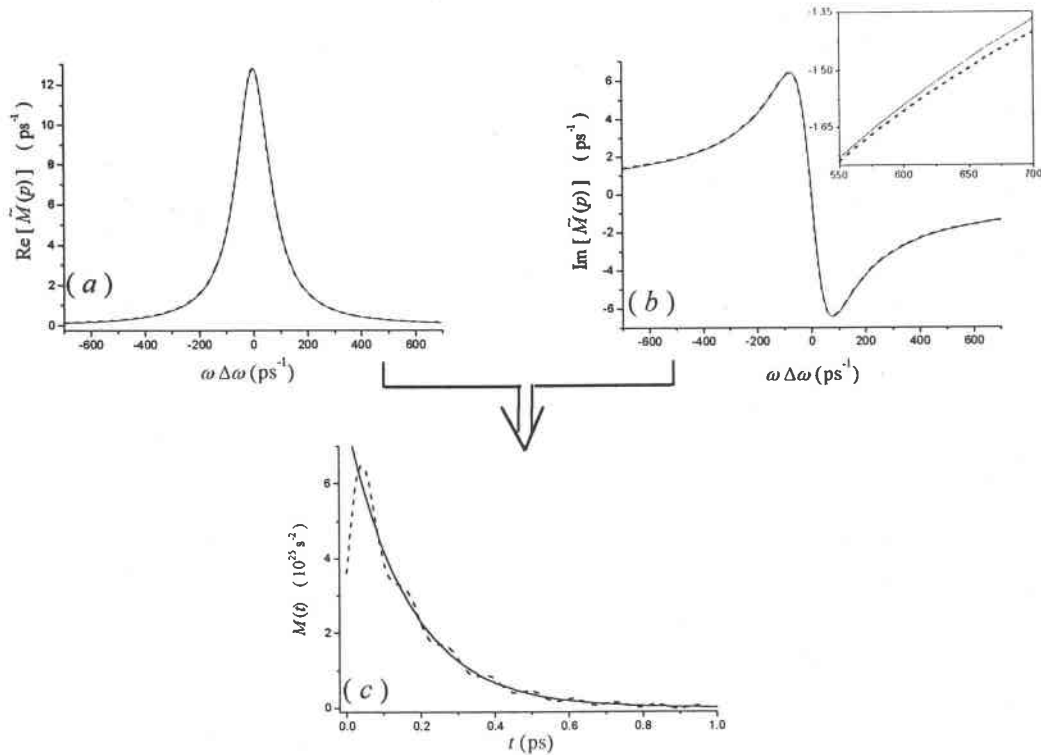


Figure 2.17: Les figures (a) et (b) représentent, respectivement, les parties réelle et imaginaire de  $\tilde{M}(p)$  calculées à partir de la procédure (2.130) (pointillés) et comparées à celles calculée analytiquement (trait plein). La figure (c) montre  $M(t)$  (pointillés) calculée à partir de  $\varphi_a(t)$  en utilisant la méthode de la transformée de Laplace comparée à la forme analytique de référence  $M_a(t)$  (trait plein). Dans l'encadré, un grossissement des parties imaginaires de  $\tilde{M}(p)$  et de  $\tilde{M}_a(p)$  aux grandes valeurs de  $|\omega|$ . Les courbes sont présentées pour  $\Delta\omega = 0,08 \text{ ps}^{-1}$ .

et nous contraignent à approfondir l'étude.

Dans le but d'examiner plus en détails la procédure (2.130), récrivons la transformée de Laplace de  $\varphi(t)$  sous la forme

$$\begin{aligned}
 \tilde{\varphi}(p) &= \int_0^\infty \varphi(t) \exp(-\alpha t - i\omega t) dt \\
 &= \int_0^\infty \varphi(t) \cos(\omega t) \exp(-\alpha t) dt - i \int_0^\infty \varphi(t) \sin(\omega t) \exp(-\alpha t) dt \\
 &= \tilde{\varphi}'(p) - i\tilde{\varphi}''(p).
 \end{aligned}
 \tag{2.131}$$

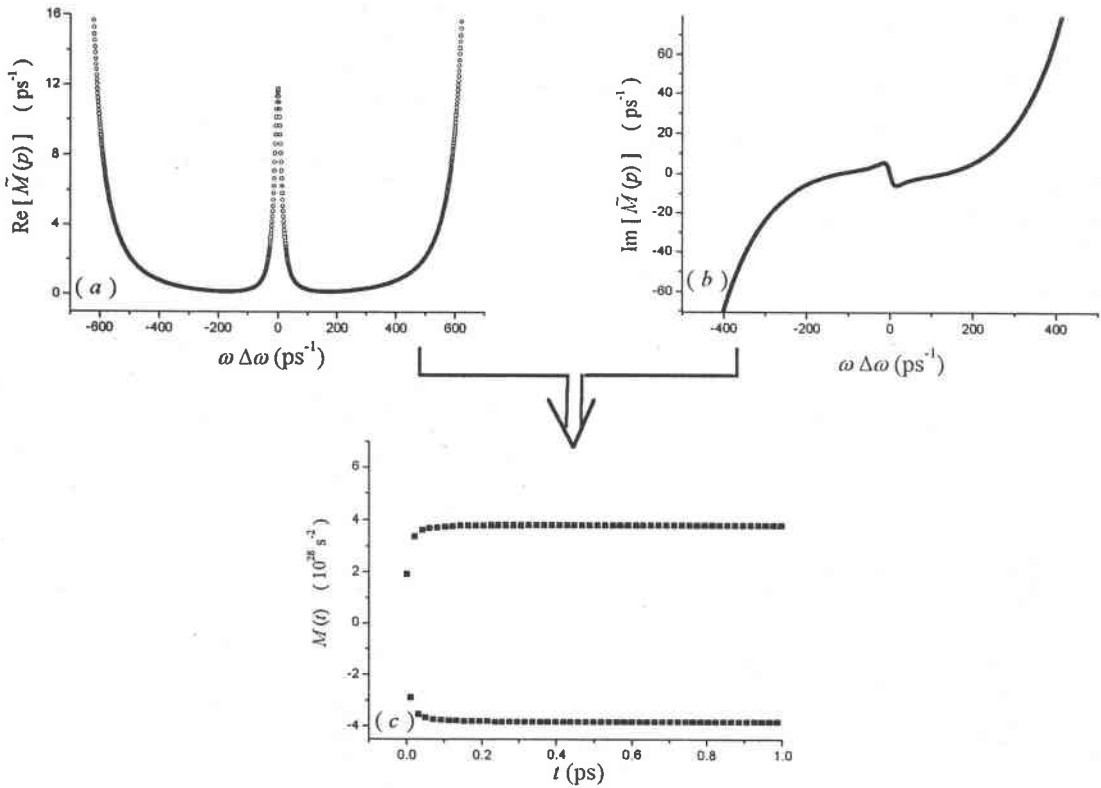


Figure 2.18: Les figures (a) et (b) représentent, respectivement, les parties réelle et imaginaire de  $\tilde{M}(p)$  calculées à partir de la procédure (2.130). La figure (c) montre  $M(t)$  calculée à partir de  $\varphi(t)$  en utilisant la méthode de la transformée de Laplace. Les courbes sont présentées pour  $\Delta\omega = \pi/N\Delta t = 0,44 \text{ ps}^{-1}$ .

La relation (2.121) devient alors

$$\begin{aligned}\tilde{M}(p) &= \frac{1 - p\tilde{\varphi}(p)}{\tilde{\varphi}(p)} \\ &= \left[ \frac{\tilde{\varphi}'(p)}{\tilde{\varphi}'^2(p) + \tilde{\varphi}''^2(p)} - \alpha \right] + i \left[ \frac{\tilde{\varphi}''(p)}{\tilde{\varphi}'^2(p) + \tilde{\varphi}''^2(p)} - \omega \right] \\ &= \tilde{M}'(p) - i\tilde{M}''(p),\end{aligned}\quad (2.132)$$

et la fonction mémoire se calcule par transformée de Laplace inverse avec la relation (2.127),

$$M(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} [\tilde{M}'(p) - i\tilde{M}''(p)] \exp(pt) dp \quad (2.133)$$

Or, compte-tenu des expressions des fonctions  $\tilde{M}'(p)$  et  $\tilde{M}''(p)$ , il se trouve que le calcul numérique de la première intégrale ne pose pas de problème alors que celui de la seconde est instable du fait que la limite de  $\tilde{M}''(p)$  est de la forme  $\infty - \infty$  quand  $\omega$  tend vers l'infini.

On peut cependant contourner cette difficulté en remarquant que pour  $\alpha = 0$ , on a

$$\tilde{M}(\omega) = \int_0^{\infty} M(t) \exp(-i\omega t) dt = \tilde{M}'(\omega) - i\tilde{M}''(\omega), \quad (2.134)$$

avec

$$\tilde{M}'(\omega) = \int_0^{+\infty} M(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.135)$$

$$\tilde{M}''(\omega) = \int_0^{+\infty} M(t) \sin(\omega t) dt. \quad (2.136)$$

Ces intégrales s'identifient respectivement aux transformées de Fourier cosinus et sinus de  $M(t)$  qui sont réversibles et permettent de calculer  $M(t)$  indifféremment par une des deux relations

$$M(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \tilde{M}'(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (2.137)$$

ou

$$M(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \tilde{M}''(\omega) \sin(\omega t) d\omega. \quad (2.138)$$

C'est donc en utilisant la relation (2.137) dans laquelle est substituée l'expression stable de  $\tilde{M}'(\omega)$  que l'on doit effectuer le calcul de la fonction mémoire  $M(t)$ . Les résultats du test sont indiqués sur la figure 2.19.

Nous voulons terminer cette étude en mentionnant l'existence d'une relation importante entre  $\tilde{M}'(\omega)$  et  $\tilde{M}''(\omega)$ . Celle-ci s'obtient en substituant la relation (2.138) dans la relation (2.135), ce qui donne

$$\begin{aligned}\tilde{M}'(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \cos(\omega t) \int_0^{+\infty} \tilde{M}''(\omega') \sin(\omega' t) d\omega' dt \\ &= \frac{2}{\pi} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^{+\infty} \tilde{M}''(\omega') \int_0^R \sin(\omega' t) \cos(\omega t) dt d\omega' \\ &= \frac{1}{\pi} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^{+\infty} \tilde{M}''(\omega') \left[ \frac{1 - \cos(\omega' + \omega) R}{\omega' + \omega} + \frac{1 - \cos(\omega' - \omega) R}{\omega' - \omega} \right] d\omega'.\end{aligned}\quad (2.139)$$

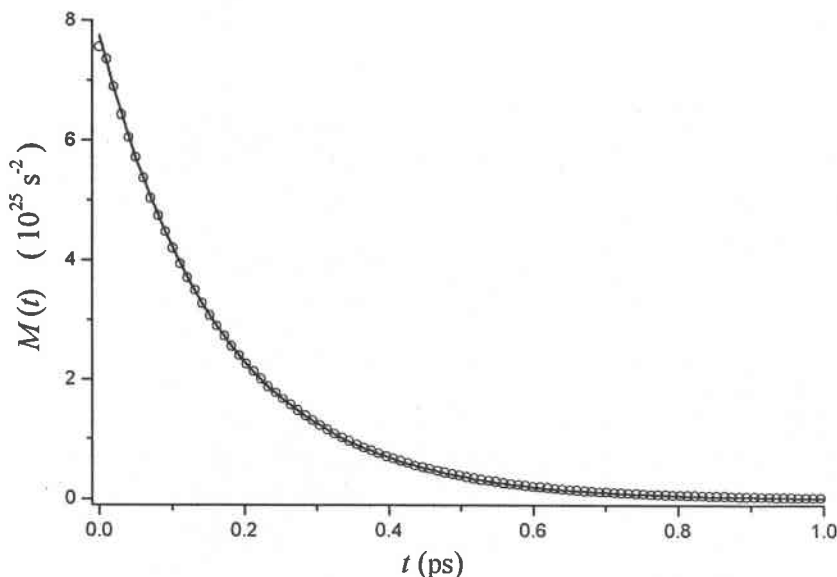


Figure 2.19: En cercle, la fonction mémoire  $M(t)$  obtenue à partir de la relation (2.137) en prenant  $\Delta\omega = \pi/2N\Delta t$ , et en trait plein  $M_a(t)$  calculée analytiquement.

Mais, puisque les cosinus oscillent indéfiniment, leurs intégrales s'annulent quand  $R \rightarrow \infty$ , et l'expression se réduit à

$$\tilde{M}'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \tilde{M}''(\omega') \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.140)$$

Une expression analogue pour  $\tilde{M}''(\omega)$  peut être obtenue en substituant la relation (2.137) dans la relation (2.136)

$$\tilde{M}''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \tilde{M}'(\omega') \frac{\omega}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \quad (2.141)$$

Ce couple de formules constitue les relations de Kramers-Kronig qui sont particulièrement utiles en optique.

### 2.5.3 Discrétisation de l'équation de Volterra

Compte-tenu des difficultés rencontrées pour extraire des fonctions mémoires à l'aide des transformées de Laplace, nous avons également envisagé une méthode de discrétisation qui consiste à construire la solution de proche en proche en partant d'un point connu de celle-ci. Le problème général est donc de résoudre l'équation de Volterra (relation (1.50))

$$-\frac{d\varphi(t)}{dt} = \int_0^t M(t') \varphi(t-t') dt', \quad (2.142)$$

dans laquelle c'est indifféremment la fonction mémoire  $M(t)$  ou la VACF  $\varphi(t)$  qui est la fonction inconnue.

**Recherche de  $\varphi(t)$  à partir de  $M(t)$** 

Supposons que la fonction mémoire soit tabulée tous les intervalles de temps  $t_i = i\Delta t$ , où l'on utilisera  $i = 0, \dots, 499$  et  $\Delta t = 0,05$  (en pratique l'unité de temps a été réduite par la quantité  $10^{-13}$  s). Il s'agit tout d'abord de discrétiser l'intégrale de l'équation de Volterra :

$$\frac{d\varphi(t_i)}{dt} = -\Delta t \sum_j^i b(t_j) M(t_j) \varphi(t_i - t_j), \quad (2.143)$$

où  $b(t_j)$  correspond aux poids de la relation de quadrature employée. En posant

$$\frac{d\varphi(t_i)}{dt} = \frac{\varphi(t_{i+1}) - \varphi(t_{i-1})}{2\Delta t}, \quad (2.144)$$

la forme discrétisée de la relation (2.143) se récrit :

$$\varphi(t_{i+1}) = \varphi(t_{i-1}) - 2\Delta t^2 \sum_j^i b(t_j) M(t_j) \varphi(t_i - t_j). \quad (2.145)$$

Or, en exploitant les propriétés de la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF) ( $\varphi(t_0) = 1$ ,  $\dot{\varphi}(t_0) = 0$ ), en utilisant la méthode d'intégration par les trapèzes et en posant  $\varphi(t_i - t_j) = \varphi[(i-j)\Delta t] = \varphi(t_{i-j})$ , l'application de la relation (2.145) aux instants successifs  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_i$ , conduit à :

$$\varphi(t_0) = 1 \quad (2.146)$$

$$\varphi(t_1) = 1 - \frac{1}{2}\Delta t^2 M(t_0) \quad (2.147)$$

$$\varphi(t_2) = 1 - \Delta t^2 [M(t_1) + M(t_0)\varphi(t_1)] \quad (2.148)$$

$$\varphi(t_{i+1}) = \varphi(t_{i-1}) - \Delta t^2 [M(t_i) + M(t_0)\varphi(t_i)] - 2\Delta t^2 \sum_{j=2}^{i-1} M(t_j) \varphi(t_{i-j}). \quad (2.149)$$

Notons simplement que la relation (2.147) est en fait obtenue à partir du développement aux temps courts de  $\varphi(t)$  (relation (1.56)) et de  $M(t)$  (relation (1.57)).

On peut ainsi construire de proche en proche  $\varphi(t_{i+1})$  à partir de  $t = 0$ , en connaissant  $M(t)$  et  $\varphi(t)$  pour  $t < t_{i+1}$ . Pour tester la validité de ce calcul, nous avons présenté sur la figure 2.20 les résultats obtenus en comparaison avec la fonction d'autocorrélation des vitesses normée de référence  $\varphi_a(t)$  (relation (2.115)). La coïncidence est excellente.

**Recherche de  $M(t)$  à partir de  $\varphi(t)$** 

Si l'on utilise la relation (2.143) pour déterminer la fonction mémoire, on constate sur la figure 2.21 qu'elle n'est pas avantageuse en terme de stabilité à cause de la présence d'oscillations indésirables sur la courbe de  $M(t)$ . Sur cette figure, les résultats ont été obtenus avec la méthode

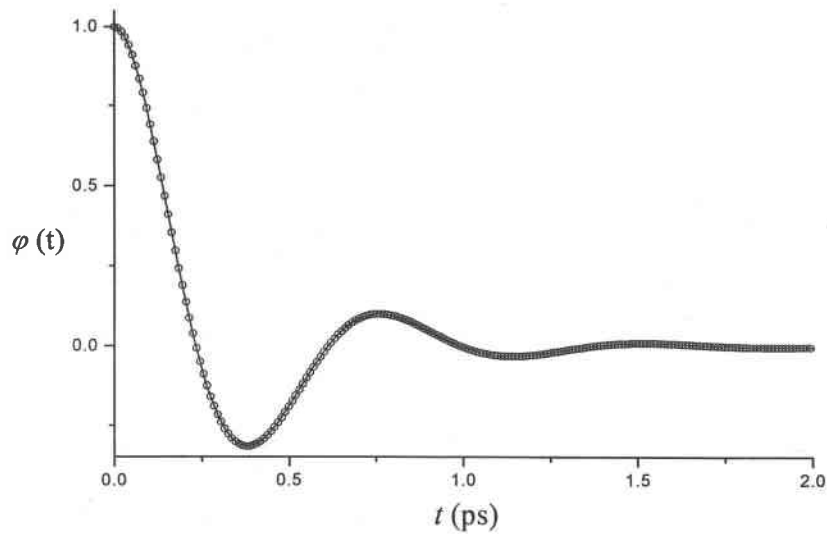


Figure 2.20: La fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$ . En trait plein, nous avons tracé  $\varphi(t)$  calculée à partir de  $M_a(t)$  et en cercles  $\varphi_a(t)$  calculé analytiquement.

des trapèzes. Ceux montrés sur la figure 2.22 l'ont été avec la méthode des rectangles. Bien qu'ils soient plus stables, ils ne sont pas pour autant satisfaisants, puisqu'une anomalie persiste aux temps courts. Cette situation peut parfois déboucher sur des cas où  $M(t_0) < M(t_1)$  alors que la fonction devrait décroître de façon monotone.

Afin d'améliorer la stabilité, nous avons recours à une approche plus sophistiquée, indiquée par Berne et Harp [19], dans laquelle c'est non pas l'équation de Volterra qui est utilisée mais sa dérivée. A l'aide de la formule générale de dérivation de l'intégrale

$$I(t) = \int_{a(t)}^{b(t)} f(u, t) du, \quad (2.150)$$

qui donne

$$\frac{dI(t)}{dt} = \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(u, t) du + f[b(t), t] \frac{db}{dt} - f[a(t), t] \frac{da}{dt}, \quad (2.151)$$

la dérivée de l'équation de Volterra (relation (2.142)) a pour expression

$$\frac{d^2\varphi(t)}{dt^2} = -M(t) - \int_0^t M(t') \frac{d\varphi(t-t')}{dt} dt'. \quad (2.152)$$

Comme dans le cas précédent, nous allons approximer l'intégrale par la forme discrétisée

$$M(t_i) = - \frac{d^2\varphi}{dt^2} \Big|_{t_i} - \Delta t \sum_j b(t_j) M(t_j) \frac{d\varphi}{dt} \Big|_{t_i-j}. \quad (2.153)$$

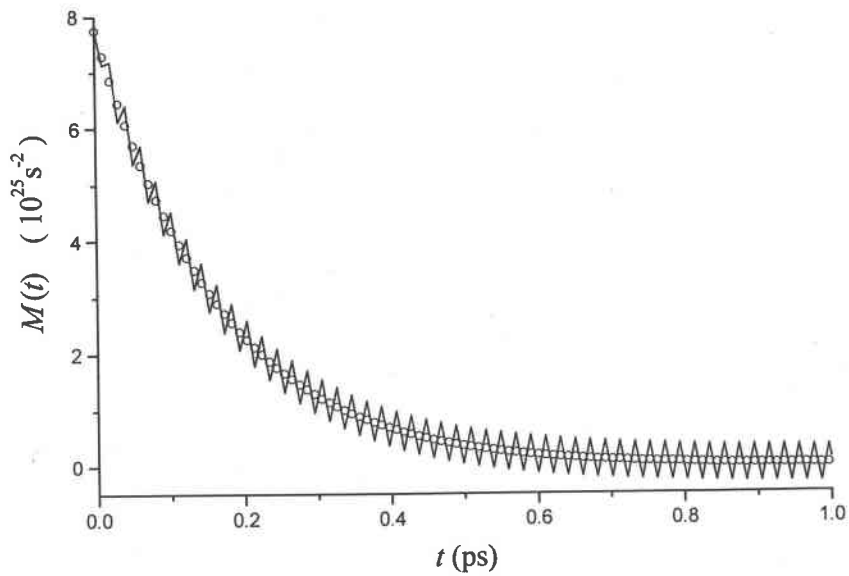


Figure 2.21: En cercle, la forme analytique  $M_a(t)$  de la fonction mémoire et, en trait plein,  $M(t)$  extraite de  $\varphi_a(t)$  à l'aide de la méthode des trapèzes.

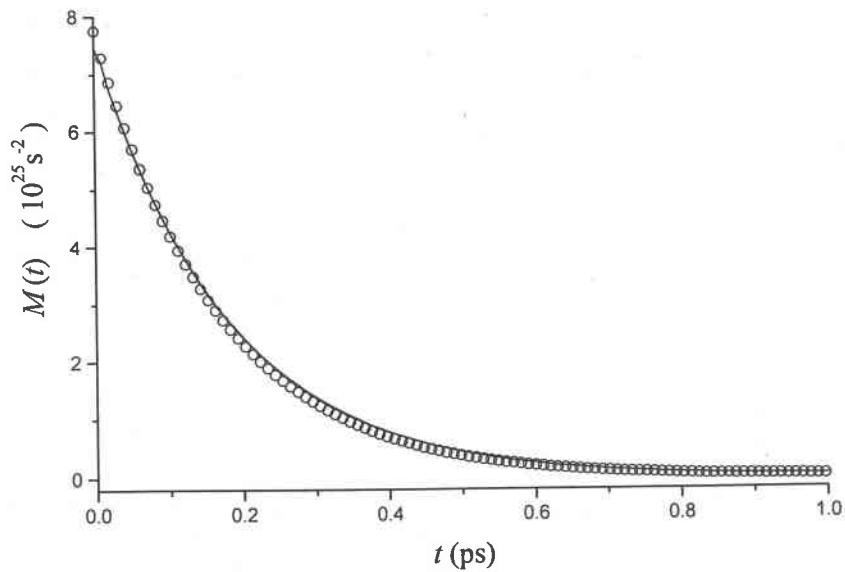


Figure 2.22: En cercle, la forme analytique  $M_a(t)$  de la fonction mémoire et, en trait plein,  $M(t)$  extraite de  $\varphi_a(t)$  à l'aide de la méthode des rectangles.



En fait, pour mener à bien le calcul numérique de l'intégrale, Berne et Harp préconisent d'employer la méthode de Gregory dont l'expression est :

$$\begin{aligned} \sum_j^i b(t_j) M(t_j) \frac{d\varphi}{dt} \Big|_{t_{i-j}} &= \frac{1}{2} M(t_0) \dot{\varphi}(t_i) + \sum_{j=1}^{i-1} M(t_j) \dot{\varphi}(t_{i-j}) \\ &\quad - \frac{1}{12} [-M(t_{i-1}) \dot{\varphi}(t_1) - M(t_1) \dot{\varphi}(t_{i-1}) + M(t_0) \dot{\varphi}(t_i)] \\ &\quad - \frac{1}{24} [-2M(t_{i-1}) \dot{\varphi}(t_1) + M(t_{i-2}) \dot{\varphi}(t_2)] \\ &\quad - \frac{1}{24} [M(t_2) \dot{\varphi}(t_{i-2}) - 2M(t_1) \dot{\varphi}(t_{i-1}) + M(t_0) \dot{\varphi}(t_i)] \end{aligned} \quad (2.154)$$

Après la mise œuvr de cette formule de quadrature précise, il reste encore à déterminer les valeurs des dérivées premières et secondes de la VACF pour toutes les valeurs de  $i$ . A cette fin, nous avons utilisé la formule d'interpolation de Lagrange à cinq points ainsi que la méthode de Gauss. Les tests que nous avons fais ne laissent apparaître aucune différence. Or, pour initialiser les calculs, on doit également connaître les quatre valeurs initiales de la VACF et de la fonction mémoire c'est-à-dire  $M(t_0)$ ,  $M(t_1)$ ,  $M(t_2)$  et  $M(t_3)$  car la formule de Gregory ne peut être employée qu'à partir du point  $i = 4$ . Pour cela, nous exploitons les propriétés de symétrie de la VACF et de la fonction mémoire (relation (1.56)) aux temps courts, soit  $M(t_0) = -\ddot{\varphi}(t_0) = \Omega_0^2$ , et nous utilisons la méthode de Day [33] qui fournit les trois équations algébriques linéaires suivantes :

$$M(t_1) = -\ddot{\varphi}(t_1) - \frac{\Delta t}{24} \{ \dot{\varphi}(t_1) [9M(t_0) + 5M(t_2)] - M(t_3) \dot{\varphi}(t_2) \}, \quad (2.155)$$

$$M(t_2) = -\ddot{\varphi}(t_2) - \frac{\Delta t}{3} \{ M(t_0) \dot{\varphi}(t_2) + 4M(t_1) \dot{\varphi}(t_1) \}, \quad (2.156)$$

$$M(t_3) = -\ddot{\varphi}(t_3) - \frac{3\Delta t}{8} \{ M(t_0) \dot{\varphi}(t_3) + 3[M(t_1) \dot{\varphi}(t_2) + M(t_2) \dot{\varphi}(t_1)] \}. \quad (2.157)$$

La résolution de ce système d'équations permet d'abord d'extraire la première valeur  $M(t_1)$  :

$$M(t_1) = \frac{A+B}{C}, \quad (2.158)$$

avec

$$\begin{aligned} A &= -\ddot{\varphi}(t_1) - \frac{3\Delta t}{8} \dot{\varphi}(t_1) M(t_0) + \frac{5\Delta t}{24} \dot{\varphi}(t_1) \ddot{\varphi}(t_2) \\ &\quad + \frac{5\Delta t^2}{72} M(t_0) \dot{\varphi}(t_1) \dot{\varphi}(t_2), \end{aligned} \quad (2.159)$$

$$\begin{aligned} B &= -\frac{\Delta t}{24} \dot{\varphi}(t_2) \ddot{\varphi}(t_3) - \frac{\Delta t^2}{64} M(t_0) \dot{\varphi}(t_2) \dot{\varphi}(t_3) + \frac{3\Delta t^2}{64} \dot{\varphi}(t_1) \dot{\varphi}(t_2) \ddot{\varphi}(t_2) \\ &\quad + \frac{\Delta t^3}{64} M(t_0) \ddot{\varphi}(t_1) \ddot{\varphi}^2(t_2), \end{aligned} \quad (2.160)$$

$$C = 1 - \frac{5\Delta t^2}{18} \dot{\varphi}^2(t_1) + \frac{3\Delta t^2}{64} \dot{\varphi}^2(t_2) - \frac{\Delta t^3}{16} \dot{\varphi}(t_2) \dot{\varphi}^2(t_1) \quad (2.161)$$

et de calculer ensuite directement les valeurs de  $M(t_2)$  et  $M(t_3)$  avec les relations (2.156) et (2.157).

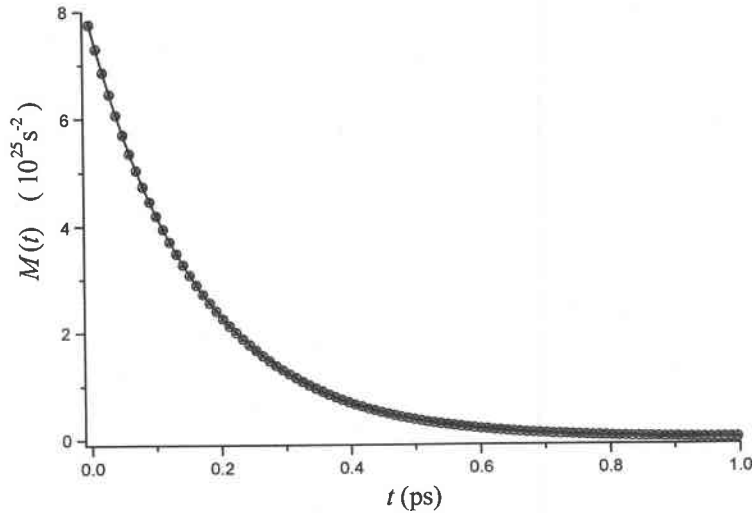


Figure 2.23: Les cercles correspondent à la fonction mémoire de référence  $M_a(t)$ , les triangles correspondent à  $M_{Lagrange}(t)$  calculée par la méthode de Lagrange et en trait plein  $M_{Gauss}(t)$  calculée par la méthode de Gauss.

Disposant des quatre valeurs initiales  $M(t_0)$ ,  $M(t_1)$ ,  $M(t_2)$  et  $M(t_3)$ , nous pouvons donc utiliser la formule de Gregory (relation (2.154)) afin de poursuivre la détermination de la fonction mémoire à partir de l'indice  $i = 4$ . Les résultats obtenus pour le calcul de la fonction mémoire sont donnés sur la figure 2.23. Nous constatons que les trois méthodes de calcul donnent pratiquement les mêmes résultats et ce, avec une excellente stabilité.

En résumé, la résolution de l'équation de Volterra a pour objet soit de déduire la VACF  $\varphi(t)$  de la fonction mémoire  $M(t)$  soit, ce qui est plus fréquent, de déduire la fonction mémoire  $M(t)$  de la VACF  $\varphi(t)$ . Il apparaît que le passage de  $\varphi(t)$  vers  $M(t)$  est nettement plus délicat que le passage inverse. Alors que pour passer de  $M(t)$  à  $\varphi(t)$ , le recours à une procédure standard de transformée de Laplace directe et inverse ou à une discrétisation par la méthode des trapèzes est suffisante (figures 2.16–(c) et 2.20), pour passer de  $\varphi(t)$  à  $M(t)$  ces méthodes trop instables deviennent inapplicables. Dans ce cas, nous avons montré que l'on peut utiliser deux méthodes différentes pour y parvenir : l'une basée sur la transformée de Laplace et l'autre sur la discrétisation de la dérivée de l'équation de Volterra. La première requiert la nécessité de considérer simultanément les transformées de Laplace et de Fourier et d'écartier le calcul d'une intégrale de Fourier en sinus qui est trop instable. La seconde nécessite tout d'abord de considérer non pas l'équation de Volterra mais sa dérivée, puis, également, de connaître les quatre premières valeurs de la fonction mémoire avant de réaliser l'intégration numérique par la formule de Gregory. Ce n'est qu'au prix de ces efforts que l'on parvient à un résultat satisfaisant de l'extraction de la fonction mémoire  $M(t)$ , comme on le voit sur la figure 2.24.

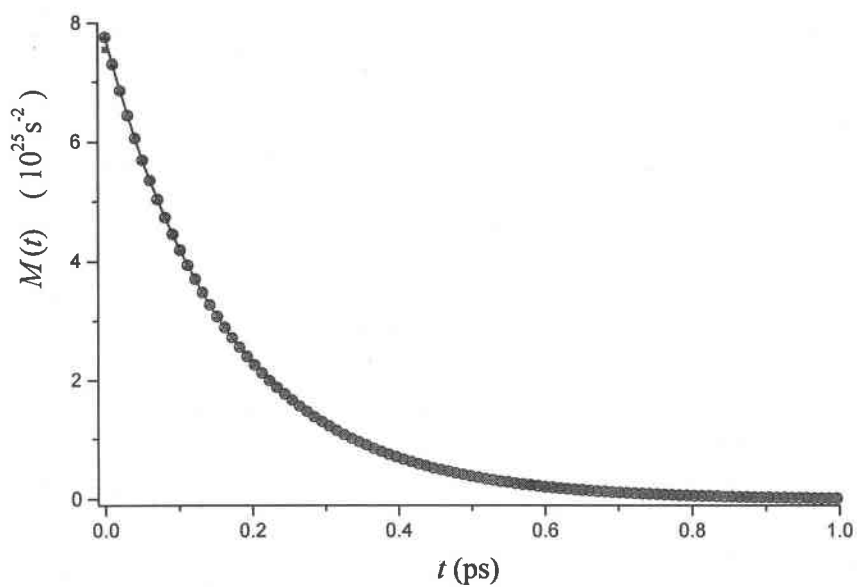


Figure 2.24:  $M_a(t)$  (cercles),  $M_{Lagrange}(t)$  (triangles) calculée par la méthode de Lagrange,  $M_{Gauss}(t)$  (trait plein) calculée par la méthode de Gauss et  $M_{TL}(t)$  (carré) calculée par la transformée de Laplace à partir de la relation (2.137).

# Chapitre 3

## Résultats et discussion

### 3.1 Introduction

Dans les deux premiers chapitres, nous avons présenté les éléments essentiels susceptibles de décrire les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques de la matière à partir de la connaissance des interactions à deux corps entre les particules du système considéré. Nous consacrons ce chapitre à la présentation et à la discussion des résultats de notre travail. Ces résultats ont été classés dans trois sections.

Dans la première section, nous testons tout d'abord la transférabilité du potentiel utilisé pour décrire les interactions dans les métaux liquides. Nous avons choisi le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [39] en utilisant deux versions des paramètres indépendants de la densité électronique, en l'occurrence les paramètres individuels (I) et les universels (U1). Nous avons également utilisé une autre version plus récente du pseudopotentiel [81] avec des paramètres universels (U2) qui dépendent de la densité électronique. En premier lieu, nous examinons le rubidium le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, puis, pour plus de clarté, nous étendons l'étude de la transférabilité au sodium et à l'aluminium. Après cette étude spécifique de la transférabilité nous effectuons l'investigation systématique des propriétés statiques et thermodynamiques des métaux liquides monovalents et divalents, car la connaissance de la fonction de corrélation de paire,  $g(r)$ , donne accès aux propriétés thermodynamiques, autrement dit à l'aspect macroscopique. Ces calculs ont été réalisés essentiellement au moyen de la dynamique moléculaire et les résultats sont confrontés avec les données expérimentales.

Dans la seconde section, nous présentons une étude détaillée des propriétés dynamiques individuelles issues des simulations de dynamique moléculaire menées avec le pseudopotentiel de Fiolhais et les paramètres individuels. Nous analysons également la dépendance en température de ces propriétés d'une façon plus précise.

Enfin, dans la troisième section, ce sont les propriétés dynamiques individuelles et collectives obtenues en utilisant des modèles analytiques qui sont examinées. Le modèle analytique de Pathak *et al.* [3] est employé pour déterminer diverses fonctions de corrélation du césium le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. Les modèles analytiques hydrodynamique et viscoélastique sont ensuite utilisés pour calculer les propriétés dynamiques collectives, comme le facteur de structure dynamique et la fonction de diffusion intermédiaire. Nous avons limité notre

Etat	I	II	III
$T$ (K)	373	773	1373
$d$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,45	1,28	0,99
$r_s$ (u.a.)	5,404	5,740	6,179

Tableau 3.1: Les états thermodynamiques de Rb étudiés dans ce travail : la température  $T$ , la densité  $d$  et le rayon de la sphère électronique  $r_s$  en unités atomiques (u.a.).

étude au lithium qui a été déjà étudié expérimentalement par diffusion inélastique de neutron ou de rayons X [96] et numériquement par dynamique moléculaire [27]. Nous terminons la section par la présentation du modèle de couplage des modes pour le calcul de la fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses.

## 3.2 Propriétés statiques et thermodynamiques des métaux liquides monovalents et divalents

### 3.2.1 Transférabilité du potentiel

#### Potentiel effectif

Nous présentons, dans cette partie, les résultats d'un test de transférabilité des trois versions du pseudopotentiel local à cœur évanescent (EC) construit par Fiolhais *et al.* Pour chaque élément métallique, le pseudopotentiel est fixé par deux paramètres  $\alpha$  et  $R$ , propres au dit élément. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, il existe deux familles de paramètres, les individuels EC(I) et les universels EC(U1). Récemment, Fiolhais *et al.* [81] ont proposé une nouvelle version du pseudopotentiel à cœur évanescent universel, que nous notons EC(U2), pour laquelle les paramètres  $\alpha$  et  $R$  dépendent de la valence  $Z$  et de la densité électronique moyenne  $\rho = 3/(4\pi r_s^3 Z)$ , et sont tabulés en fonction de  $Z$  et de  $r_s$  [1]. Dans ce travail, nous voulons tester le degré de transférabilité des trois versions EC(I), EC(U1) et EC(U2) de l'état solide à l'état liquide. Dans la littérature le rubidium est, de tous les métaux alcalins, le liquide le plus fréquemment étudié et son facteur de structure a été mesuré pour différentes températures et densités. Nous avons effectué des calculs de dynamique moléculaire sur le rubidium pour quelques états thermodynamiques situés le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur où la densité varie de manière significative. Ce choix est décisif pour évaluer la transférabilité du pseudopotentiel EC d'une propriété physique à une autre et d'un environnement à un autre.

Le tableau 3.1 résume les données des trois états thermodynamiques que nous avons sélectionnés pour étudier Rb liquide. Les températures considérées (373 K, 773 K et 1373 K) ont été choisies parmi celles étudiées récemment par Hosokawa *et al.* [53] entre le point triple et une limite au-dessous du point critique qui garantisse un comportement métallique de Rb. En effet, il est généralement admis que les oscillations de Friedel persistent dans le potentiel interionique

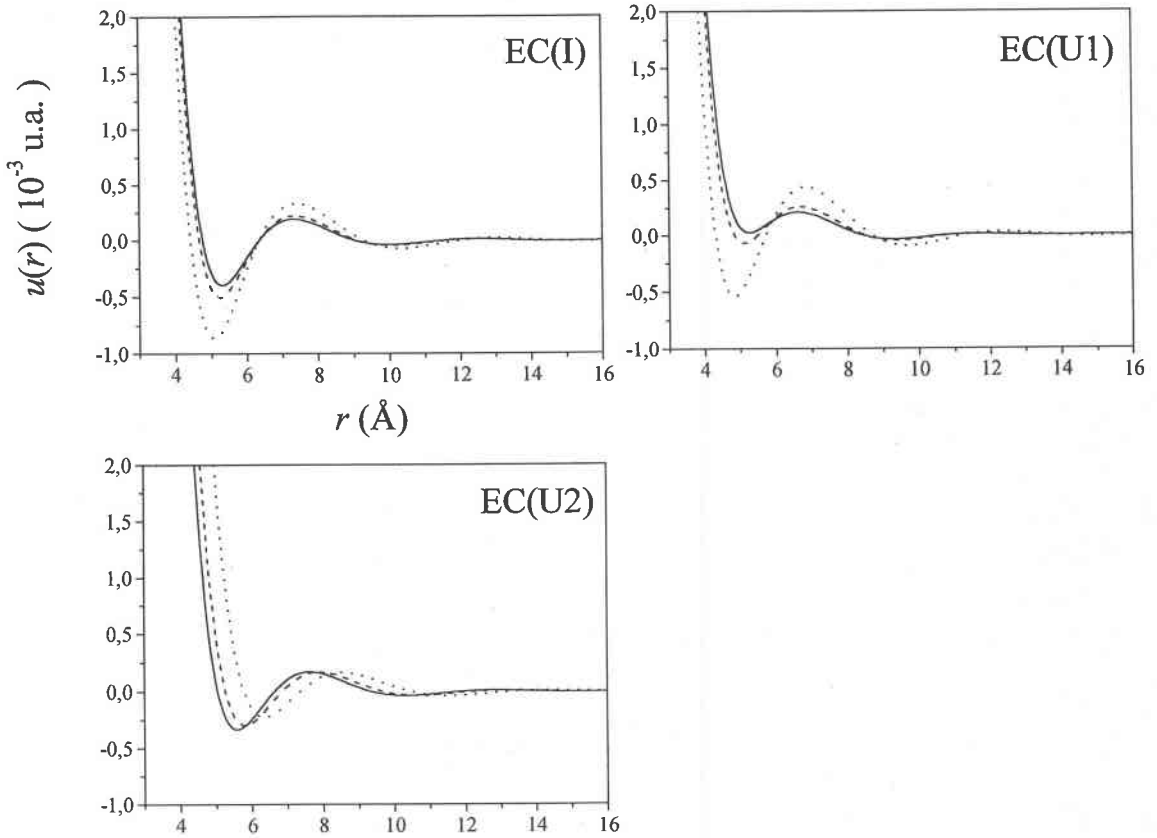


Figure 3.1: Les potentiels interioniques de paire pour trois états thermodynamiques étudiés avec les paramètres du tableau 3.1 :  $T = 373\text{ K}$  (trait plein),  $T = 773\text{ K}$  (tirets) et  $T = 1373\text{ K}$  (pointillés).

jusqu'à une densité massique d'environ 2 ou 3 fois la densité critique ( $d_c = 0,29\text{ g cm}^{-3}$ ). Un autre aspect important dans l'approche des pseudopotentiels pour évaluer les potentiels interioniques est le choix de la correction de champ local qui tient compte des effets d'échange et de corrélation [112]. Dans nos calculs, nous avons employé la correction de champ local de Farid *et al.* [36] qui généralise celle de Ichimaru et Utsumi [55].

Nous avons tracé sur la figure 3.1 les potentiels interioniques obtenus avec les trois catégories de paramètres du pseudopotential précédemment indiquées. Nous remarquons que ces potentiels dépendent implicitement de la densité. Certes, la température et la densité massique varient simultanément le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur, mais le paramètre décisif dans la variation du potentiel  $u(r)$  est la densité électronique liée à  $r_s$ . Notre travail consiste à déterminer le rôle que joue la dépendance des paramètres du pseudopotential en fonction de la densité dans la qualité du potentiel interionique. En considérant, d'abord, les modèles EC(I) et

Type EC	Etat	$\alpha$	$R$ (u.a.)	$\sigma/r_s$	$\varepsilon(10^{-4}u.a.)$	$\mathcal{N}$	$\gamma_G$
I	I	3,197	0,760	0,883	-3,988	7,01	2,09
	II	3,197	0,760	0,822	-4,991	5,80	1,98
	III	3,197	0,760	0,722	-8,593	3,77	1,75
U1	I	2,749	0,823	/	+0,259	6,61	2,68
	II	2,749	0,823	0,848	-0,716	5,02	2,35
	III	2,749	0,823	0,702	-5,410	3,09	1,82
U2	I	3,205	0,800	0,942	-3,320	7,02	2,16
	II	3,152	0,848	0,922	-2,952	5,68	2,18
	III	3,082	0,933	0,945	-2,226	5,83	2,22

Tableau 3.2: Les paramètres du pseudopotentiel  $\alpha$  et  $R$  pour Rb. Les caractéristiques du potentiel : la position du premier nœud du potentiel  $\sigma$ , la profondeur du premier puits du potentiel  $\varepsilon$  et le paramètre de Grüneisen  $\gamma_G$ .  $\mathcal{N}$  est le nombre de coordination.

EC(U1), nous observons un approfondissement du premier puits de potentiel et un décalage du premier zéro vers les petites distances quand la densité électronique diminue. Il est intéressant de noter que le deuxième zéro de  $u(r)$  pour le modèle EC(I) est fixe contrairement à ce qui se produit pour le modèle EC(U1). En outre, on constate que le puits du potentiel est plus profond pour le modèle EC(I) que pour celui de EC(U1), tandis que sa partie répulsive est plus dure. Pour la partie oscillante à longue portée, ces deux potentiels sont semblables parce que la dépendance des oscillations de Friedel avec la densité est évidente par la forme asymptotique  $u(r)$  ( $\sim [w(2k_F)]^2 \cos(2k_F r)/r^3$ ), où le vecteur d'onde de Fermi est  $k_F \sim \rho^{1/3}$ . L'amplitude, contrairement à la phase, dépend du facteur de forme du pseudopotentiel  $w(2k_F)$  évalué sur la surface Fermi.

Nous examinons maintenant le potentiel interionique construit à partir du modèle EC(U2). La différence principale par rapport aux modèles EC(I) et EC(U1) (figure 3.1) est le décalage du potentiel interionique vers les grandes distances quand la densité électronique diminue. Pour une analyse quantitative de ce décalage, nous avons reporté, sur le tableau 3.2, la position  $\sigma$  du premier zéro de  $u(r)$  et la profondeur du puits  $\varepsilon$  de son premier minimum pour les trois potentiels à étudier.

Une analyse comparative du comportement des potentiels interioniques montre que le potentiel interionique issu du modèle EC(U2) n'est pas aussi dépendant de la densité que les autres potentiels à cause de son décalage important vers les grandes distances au fur et à mesure que la densité électronique diminue.

### Structure statique

Pour tester l'adéquation du pseudopotentiel EC, les trois potentiels interioniques résultants sont maintenant utilisés pour évaluer le facteur de structure statique de Rb, calculé en utilisant la dynamique moléculaire.

Il se trouve que la structure de Rb dépend de la densité et ceci se manifeste surtout par les particularités expérimentales suivantes : la diminution linéaire du nombre de coordination quand

on diminue la densité le long de la courbe de coexistence vapeur-liquide alors que la position du premier pic de  $g(r)$  est virtuellement inchangée [118]. Nos résultats théoriques pour  $g(r)$  sont en assez bon accord avec l'expérience (non montrée ici), particulièrement avec le modèle EC(I), compte tenu des inexactitudes introduites par la transformée de Fourier numérique des données expérimentales de  $S(q)$ . Pour étudier avec plus de détails l'affaissement progressif de la structure du liquide (élargissement et atténuation des pics de  $g(r)$  et  $S(q)$ ), nous avons calculé le nombre de coordination  $\mathcal{N}$ . Le tableau 3.2, montre que, pour le modèle EC(I),  $\mathcal{N}$  décroît linéairement avec la diminution de la densité conformément à l'expérience, tandis qu'il reste pratiquement inchangé entre 1,28 et 0,99 g cm<sup>-3</sup> avec le modèle EC(U2).

Pour effectuer une comparaison plus précise entre les résultats théoriques et l'expérience sur Rb, nous étudions la dépendance du facteur de structure avec la densité. Après avoir évalué les fonctions de corrélation de paire  $g(r)$  par dynamique moléculaire, nous leur appliquons la transformée de Fourier pour calculer les facteurs de structure  $S(q)$ . Nous montrons sur la figure 3.2 nos résultats de  $S(q)$ , pour les trois états thermodynamiques examinés, comparés avec les récentes mesures de diffraction des rayons X [53], à partir de nombres d'ondes supérieurs à  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous remarquons que la position du premier pic de  $S(q)$  est correctement reproduite, au-dessus du point de fusion, par les trois modèles de EC tandis que seul le modèle EC(I) prévoit sa hauteur. En revanche, la plus grande anomalie est observée pour le modèle de EC(U2) pour lequel l'amplitude du premier pic est surestimée. Il est clair que le meilleur accord est obtenu avec le modèle EC(I) même s'il se détériore légèrement pour la plus faible densité. Une telle anomalie est prévisible puisqu'il est bien connu qu'un pseudopotentiel ne peut pas décrire un métal près du point critique. Ceci s'explique par le fait que la transition métal-non métal qui se produit le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur est provoquée par un changement important de la structure électronique provoquant une modification du potentiel interionique à longue portée. En outre, il ne peut pas être exclu que le comportement de  $S(q)$  aux faibles valeurs de  $q$  soit faussé du fait des difficultés inhérentes à la DM lorsque le nombre de particules est petit (2048 pour le calcul de  $S(q)$ ). En comparaison avec d'autres travaux théoriques pour Rb, nos résultats de  $S(q)$  pour le modèle EC(I) sont meilleurs que ceux de Matsuda *et al.* [72] obtenus avec leur pseudopotentiel local et aussi bon que ceux de Cheng *et al.* [30] obtenus avec un pseudopotentiel non-local.

Récemment, Bermejo *et al.* [17] ont essayé de déterminer si l'efficacité d'un potentiel interionique pouvait être attribuée à d'autres particularités que celles qui sont localisées sur la partie répulsive à courte distance et sur la partie oscillante à longue distance. A cet égard, Bermejo *et al.* considèrent le paramètre de Grüneisen comme élément d'appréciation de la fiabilité du potentiel  $u(r)$ . Ce paramètre s'exprime sous la forme simple  $\gamma_G = -(r_m/6) \cdot u'''(r_m)/u''(r_m)$ , valable si les interactions des plus proches voisins sont seulement conservées, où  $u''(r_m)$  et  $u'''(r_m)$  désignent, respectivement, les dérivées seconde et troisième de  $u(r)$  à son minimum  $r_m$ . Le tableau 3.2 montre que le paramètre  $\gamma_G$  diminue au fur et à mesure que la densité diminue pour les modèles EC(I) et EC(U1) tandis qu'il augmente pour le modèle EC(U2).

Sur la base de notre analyse, nous croyons que les contradictions observées avec le modèle EC(U2) sont en grande partie dues à la variation spécifique de la compacité  $\eta$  du système,



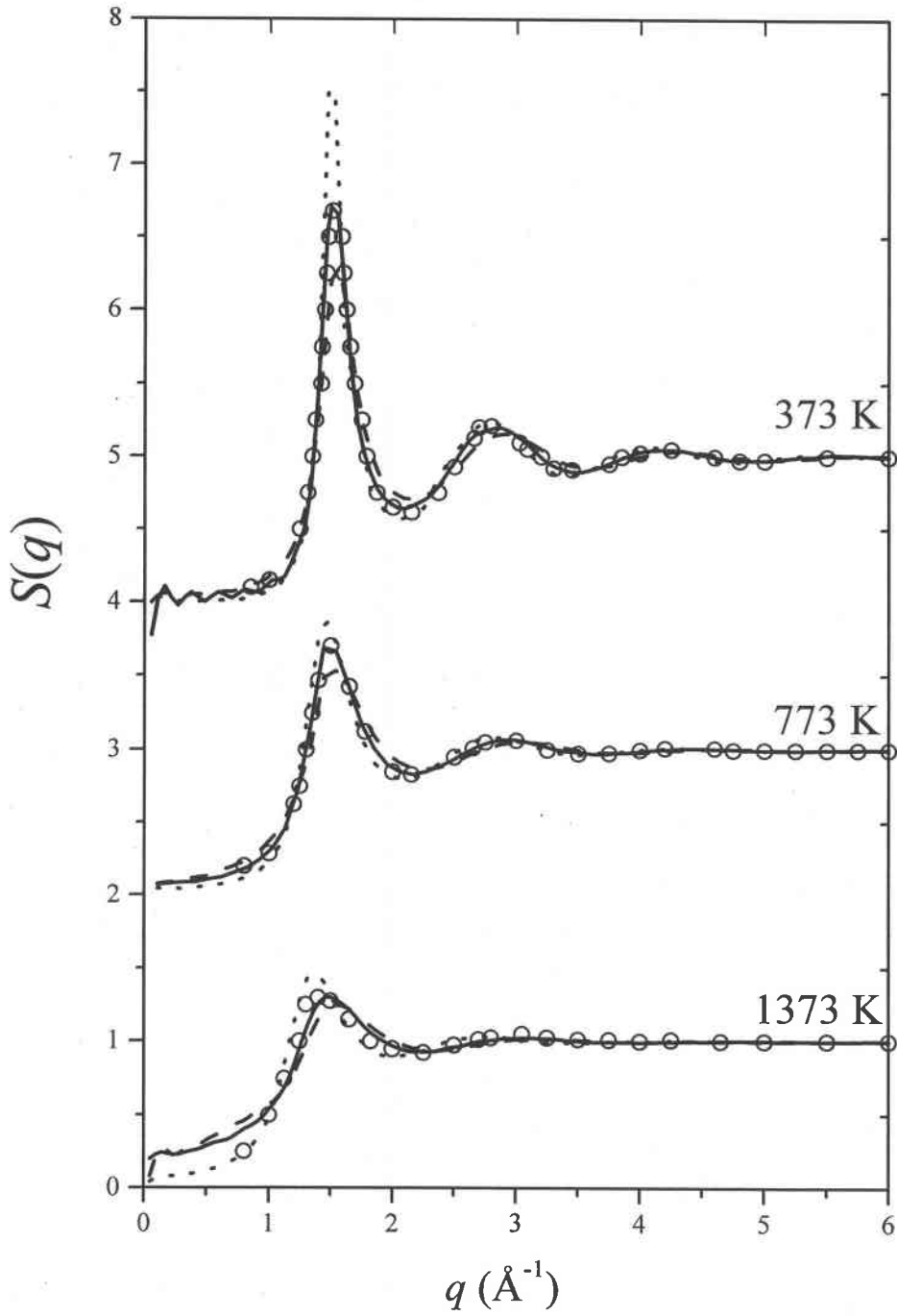


Figure 3.2: Le facteur de structure statique de Rb pour les trois gammes de paramètres (EC(I) en trait plein, EC(U1) en tirets et EC(U2) en pointillés) comparé avec l'expérience (cercles) [53]. Les courbes à  $T = 773$  et  $373$  K sont décalées par des facteurs 2 et 4, respectivement.

dont l'indication donnée par  $(\sigma/rs)^3$  peut être déduite du tableau 3.2. La dépendance des deux paramètres  $R$  et  $\alpha$  avec la densité indique une augmentation importante de  $\eta$  quand la densité diminue. Il nous semble que le comportement optimum pour les métaux liquides devrait correspondre à une diminution lente de  $\eta$  avec la décroissance de la densité, une situation rencontrée quand on ne tient compte de l'effet de la densité que dans la fonction diélectrique comme dans les modèles EC(I) et EC(U1). Ainsi, dans le cas du modèle EC(U2), nous nous attendons à ce que la variation des paramètres  $R$  et  $\alpha$  avec  $rs$  est probablement exagérée, induisant un déplacement trop important du premier nœud du potentiel interionique quand la densité varie. A cet égard, il doit être souligné que le pseudopotentiel non-local et dépendant de l'énergie de Shaw fournit le bon comportement du premier nœud du potentiel interionique des métaux liquide simples [102].

Si le modèle EC(U2) est approprié pour le calcul des propriétés énergétiques des solides, il ne l'est pas pour étudier les propriétés structurales des métaux liquides. Les inconvénients énoncés dans ce paragraphe dans le cas du rubidium ont été aussi observés pour d'autres métaux simples. Prenons l'exemple du sodium que nous avons étudié au voisinage de son point de fusion,  $T = 400$  K, en utilisant les paramètres EC(I) et EC(U2). Sur la figure 3.3, nous avons tracé pour Na, le potentiel interionique (a) et la fonction de corrélation de paires (b) obtenus par dynamique moléculaire. Bien que les deux catégories de paramètres, EC(I) et EC(U2), donnent deux allures analogues du potentiel, il n'en est pas de même pour la fonction de corrélation de paire car les paramètres EC(I) donnent une structure liquide au point de fusion de Na, alors que les paramètres EC(U2) prédisent une structure solide qui devient liquide en se déplaçant de 100 K le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. Cette augmentation de la température de 100 K a pour conséquence de repousser la partie répulsive du potentiel vers les grandes distances, comme c'est montré dans l'encadré de la figure 3.3-(a). Cette observation a déjà été faite pour Rb et c'est une particularité des nouveaux paramètres EC(U2) contrairement à EC(I) et EC(U1). Notons enfin qu'avec les paramètres EC(U2), le potentiel à  $T = 400$  K n'est pas très différent de celui à  $T = 500$  K tandis que les fonctions de corrélation de paire  $g(r)$  associées diffèrent beaucoup, puisque l'une correspond à un solide et l'autre à un liquide. Nous remarquons aussi que la fonction  $g(r)$  à  $T = 400$  K avec les paramètres EC(I) est très proche de celle à  $T = 500$  K avec les paramètres EC(U2).

Nous avons également étudié la transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais sur les métaux polyvalents. Nous avons choisi de présenter ici uniquement nos résultats sur l'aluminium parce que nous avons constaté qu'ils sont représentatifs des résultats obtenus pour les autres éléments. A la température de fusion, la structure de Al est celle d'un solide. Sur la figure 3.4-(a), nous pouvons noter que l'allure du potentiel interionique présente un comportement inhabituel aux petites valeurs de  $r$  pour les trois familles de paramètres EC(I), EC(U1) et EC(U2). Sur la figure 3.4-(b), nous remarquons qu'à  $T = 1200$  K la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  de Al présente une structure liquide avec les paramètres EC(I), tandis qu'avec les paramètres EC(U1) et EC(U2), nous avons la même structure solide bien que les potentiels interioniques correspondants ne soient pas identiques. Nous devons même monter jusqu'à  $T = 2000$  K pour obtenir une structure liquide pour Al avec les paramètres EC(U2). Nous avons pu constater

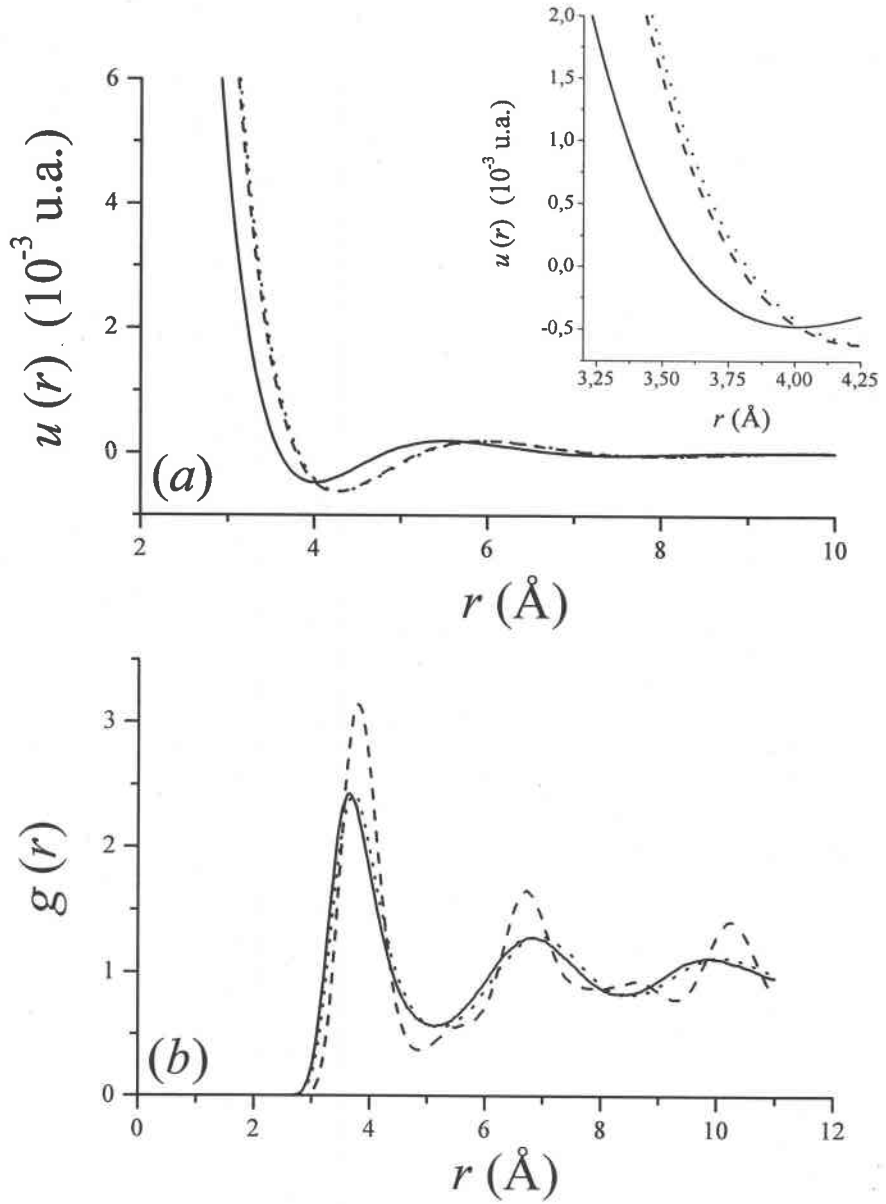


Figure 3.3: Le potentiel effectif (a) et la fonction de corrélation de paire (b) de Na pour les deux gammes de paramètres (EC(I) en trait plein à  $T = 400$  K, EC(U2) en tirets à  $T = 400$  K et EC(U2) en pointillés à  $T = 500$  K et à la densité correspondante).

Elément	$\alpha_I$	$R_I(\text{Å})$	$T(\text{K})$	$\Omega(\text{Å}^3)$	$r_{\min}(\text{Å})$
Li	4,113	0,181	493	22,55	3,39
Na	3,499	0,261	402	41,50	4,01
K	3,321	0,361	353	78,59	4,99
Rb	3,197	0,402	353	96,71	5,31
Cs	3,138	0,449	328	120,60	5,76

Tableau 3.3: Les paramètres individuels ( $\alpha_I, R_I$ ) du pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [39], la température  $T$ , le volume atomique  $\Omega$  et la position du minimum du pseudopotentiel  $r_{\min}$ , prise comme unité de réduction des distances.

que nos calculs prédisent une structure solide à la température de fusion pour tous les métaux polyvalents et qu'il faut augmenter la température bien au dessus de la température réelle de fusion pour obtenir une structure liquide. Notons néanmoins que ce n'est pas le cas pour le plomb avec les paramètres indépendants de la densité [31].

La conclusion à tirer des résultats de cette section est que la dépendance en densité des paramètres du pseudopotentiel EC est préjudiciable à la transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais de l'état solide à l'état liquide. A elle seule, la dépendance en densité de la fonction diélectrique du gaz d'électrons libres est suffisante pour générer un potentiel interionique capable de reproduire la structure statique des métaux liquides.

### 3.2.2 Propriétés structurales des monovalents

#### Potentiel effectif

Dans cette partie, nous présentons une étude systématique de la structure statique des métaux alcalins au voisinage de leur point de fusion. Cette étude est faite avec la version des paramètres individuels du pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [39], puisque c'est la seule qui soit susceptible de fournir un potentiel interionique adéquat dans l'état liquide. Ici, la fonction d'échange et corrélation est décrite par la correction de champ local d'Ichimaru et Utsumi [55]. Nous avons reporté, sur le tableau 3.3, les valeurs des paramètres individuels et des états thermodynamiques des éléments étudiés.

Nous avons tracé sur la figure 3.5, en unités réduites, les potentiels effectifs pour les cinq alcalins : le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb) et le césium (Cs). Nous remarquons que les courbes ont une allure similaire pour tous les éléments de la série. Ils présentent un premier minimum négatif et, en unités réduites, les parties répulsives sont quasiment confondues. Comme pour tous les composés métalliques, l'écrantage se traduit par des oscillations de Friedel plus ou moins prononcées. Les courbes du potentiel sont assez proches les unes des autres pour tous les éléments, sauf peut être pour Li, où nous observons de légères différences. Signalons enfin que la position du premier minimum est liée aux variations de la densité comme nous l'avons vu dans le cas de Rb le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz.

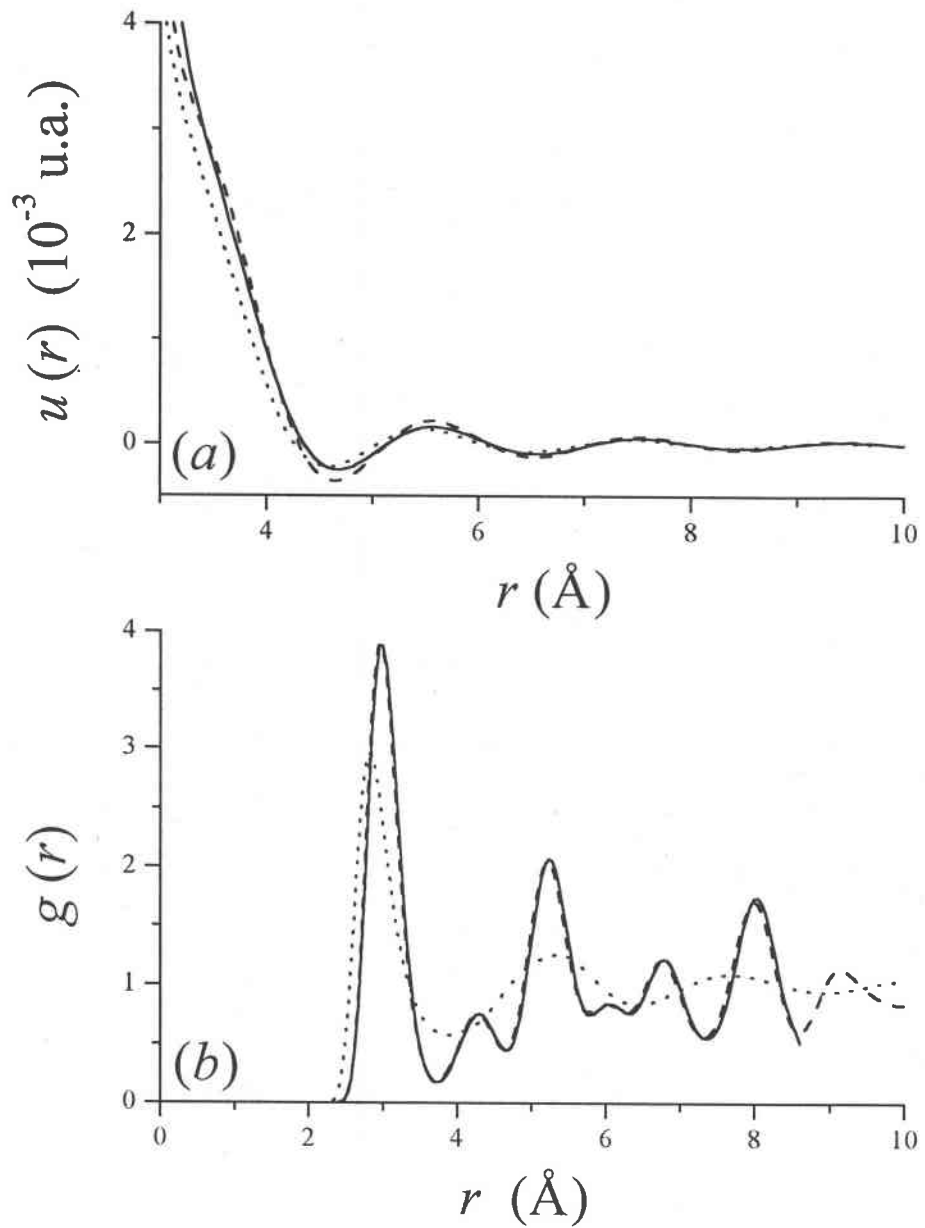


Figure 3.4: Le potentiel effectif (a) et la fonction de corrélation de paire (b) de l'aluminium pour les trois gammes de paramètres (EC(I) en pointillés à  $T = 1200$  K, EC(U1) en tirets à  $T = 1200$  K et EC(U2) en trait plein à  $T = 1273$  K).

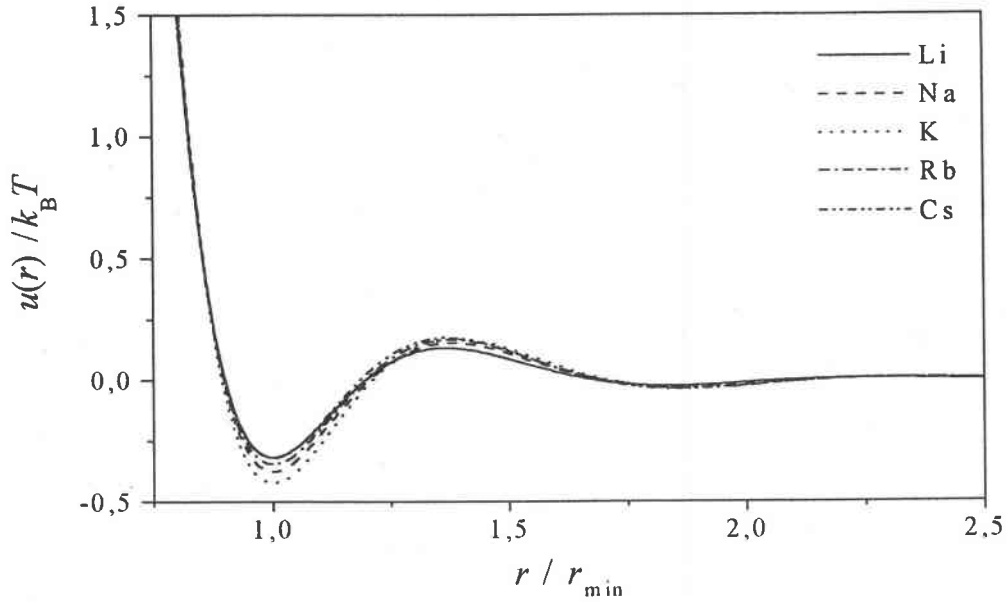


Figure 3.5: Le potentiel de paire  $u(r)$  en unités réduites d'énergie  $k_B T$  et de distance  $r_{\min}$  pour les alcalins Li, Na, K, Rb et Cs au voisinage du point de fusion.

### Fonction de corrélation de paire

Sur la figure 3.6, nous présentons les courbes de la fonction de corrélation de paire,  $g(r)$ , obtenues par DM pour les cinq éléments au voisinage de leur point de fusion en comparaison avec les mesures expérimentales de Waseda par diffraction de rayons X [109]. Compte tenu du petit nombre de particules utilisé dans ces simulations ( $N = 256$ ), nous ne présentons pas  $S(q)$ . Il faut préciser que les expériences ont été réalisées dans des conditions légèrement différentes de celles de nos calculs comme c'est indiqué sur le tableau 3.4. Comme nous pouvons le voir, les températures ne s'écartent pas de plus de 40 K et les densités sont dans les limites des incertitudes expérimentales. Ces petites différences ont pour seule conséquence un léger changement de la hauteur des pics. Ainsi, exception faite de la hauteur du pic principal de  $g(r)$  dans le cas de Rb et de Cs, l'accord avec les expériences est très satisfaisant. Cela justifie notre confiance dans l'utilisation du pseudopotentiel de Fiolhais pour étudier les propriétés dynamiques individuelles auxquelles nous allons nous intéresser par la suite.

Nous avons aussi tracé la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  obtenue par dynamique moléculaire pour les cinq métaux alcalins sur une seule figure, en l'occurrence la figure 3.7. Nous remarquons que les formes générales de ces courbes sont les mêmes et les différences ne dépassent pas quelques pourcents. Alors que ce paramétrage paraît être efficace dans les cas de Na, K, Rb et Cs, Li présente une légère différence qui pourrait être due à une imperfection du pseudopotentiel pour représenter la structure électronique du cœur de l'ion, notamment l'absence d'électrons  $p$ . Ceci a pour conséquence une forte compacité  $\eta$  dans le cas de Li qui modifie les

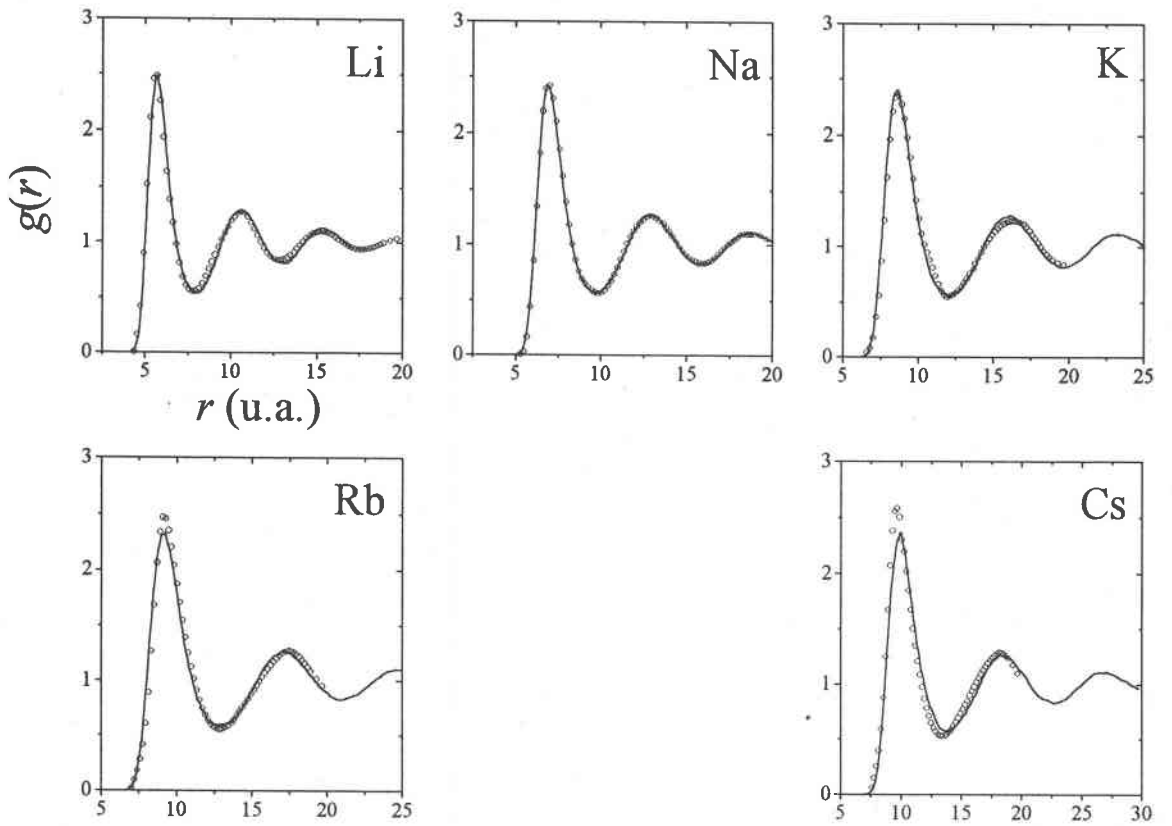


Figure 3.6: La fonction de distribution de paire  $g(r)$  au voisinage de point de fusion. En trait plein les  $g(r)$  que nous avons calculés par DM et en cercles, les expériences de Waseda par diffraction de rayons X [109].

Elément	$T$ (K)	$\Omega$
Li	463 (493)	152,1 (152.4)
Na	378 (402)	279,1 (280.4)
K	343 (353)	527,7 (530.9)
Rb	313 (354)	649,5 (653.3)
Cs	303 (328)	810,9 (814.7)

Tableau 3.4: Les états sur lesquels les expériences de Waseda [109] ont été faites, caractérisés par la température  $T$  et le volume atomique  $\Omega$  (en u.a.<sup>3</sup>). Les valeurs entre parenthèses correspondent à  $T$  et à  $\Omega$  utilisés dans nos simulations.

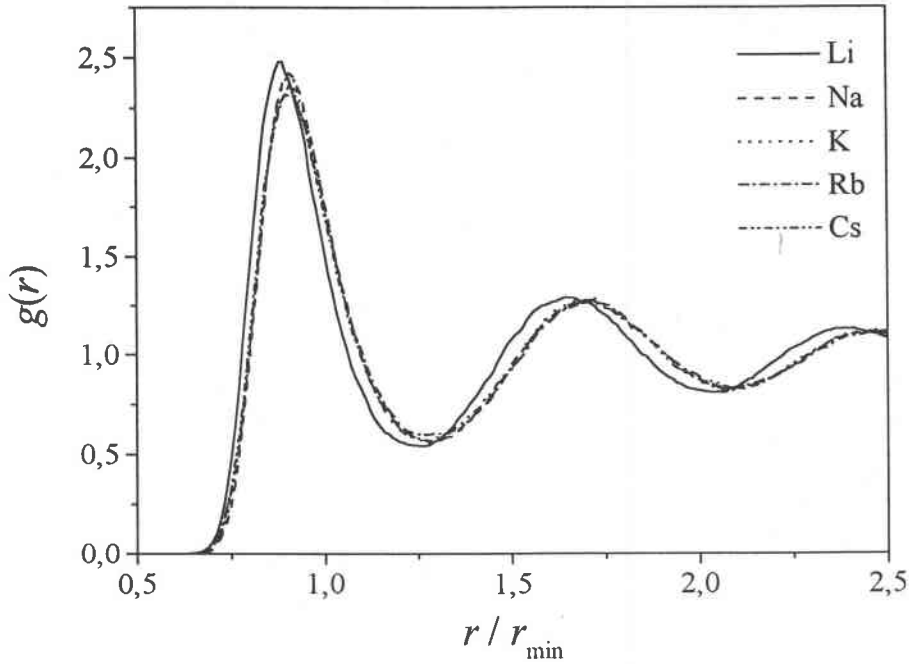


Figure 3.7: La fonction de corrélation de paire  $g(r)$  en unité réduite de distance  $r_{\min}$  pour les alcalins Li, Na, K, Rb et Cs au voisinage du point de fusion.

propriétés statiques et dynamiques. En effet, si nous définissons  $\eta$  par :

$$\eta = \frac{1}{6} \pi d^3 \frac{N}{V}, \quad (3.1)$$

où  $d$  a pour expression [110] :

$$d = \int_0^\sigma \left[ 1 - \exp\left(\frac{-u_0(r)}{k_B T}\right) \right] dr, \quad (3.2)$$

avec  $\sigma$ , la position du premier minimum de  $u(r)$  et  $u_0(r)$ , sa partie répulsive.  $\eta$  prend des valeurs proches pour Na, K, Rb, et Cs, respectivement 0,51, 0,52, 0,50 et 0,51, et une valeur un peu différente de 0,56 pour Li. C'est pour ces raisons que Li est souvent resté en dehors d'études systématiques des métaux alcalins liquides.

### 3.2.3 Propriétés structurales des divalents

#### Potentiel effectif

Les métaux alcalino-terreux occupant la colonne IIA du tableau périodique sont certainement les éléments les moins étudiés parmi les métaux qui présentent un réel intérêt. Ils ont une place importante car leur structure électronique est celle des métaux simples avec deux électrons dans la bande de conduction. Le béryllium (Be) et le magnésium (Mg) peuvent être traités par la



Elément	$T$ (K)	$\Omega$ ( $a_0^3$ )	$\alpha_U$	$R_U$ ( $a_0$ )	$\alpha_I$	$R_I$ ( $a_0$ )
Be	1560	59,82	4,547	0,197	4,557	0,192
Mg	980	173,20	3,493	0,383	3,505	0,383
Ca	1138	333,03	3,186	0,536	3,264	0,540
Sr	1040	420,38	3,088	0,611	3,176	0,614
Ba	998	465,12	3,000	0,648	3,113	0,651

Tableau 3.5: Les états thermodynamiques étudiés, caractérisés par leurs températures  $T$  et volumes atomiques  $\Omega$ , et les paramètres universels ( $R_U, \alpha_U$ ) et individuels ( $R_I, \alpha_I$ ) du potentiel de Fiolhais.

théorie des électrons presque libres de manière aussi simple que le sodium [117]. Le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba) possèdent une bande  $d$  vide au-dessus du niveau de Fermi, qui s'en approche au fur et à mesure que l'élément est plus lourd, et qui a une grande influence sur les propriétés électroniques [56]. Ceci explique en particulier la résistivité électrique élevée du baryum liquide [89, 125]. C'est pourquoi les métaux divalents peuvent aussi être traités par les méthodes généralement dévolues aux métaux de transition.

Nous examinons, dans ce paragraphe, les propriétés physiques (structurale et thermodynamiques) des métaux divalents Be, Mg, Ca, Sr, et Ba. Pour cela, nous avons utilisé le pseudopotentiel de Fiolhais avec les paramètres universels et individuels, dont les valeurs sont présentées dans le tableau 3.5. Et pour mieux illustrer nos propos, nous avons tracé, sur la figure 3.8, les potentiels interioniques des cinq éléments avec les deux types de paramètres. Nous remarquons que, pour tous les éléments exception faite de Be, le premier minimum du potentiel est positif. Ce comportement du potentiel des alcalino-terreux du pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* est typique. Les potentiels effectifs obtenus par certains auteurs avec les pseudopotentiels d'Ashcroft [43], Harrison [56], Shaw [52] et même la méthode du pseudoatome neutre [43] ne présentent pas une telle caractéristique. En revanche, pour les métaux polyvalents liquides [25], nous avons déjà observé que le premier minimum du potentiel interionique peut être positif avec une combinaison appropriée du pseudopotentiel et de la correction du champ local.

Il est important de signaler que, pour Be et Mg, les paramètres individuels et universels fournissent un potentiel interionique identique. Il faut dire que l'écart relatif entre les paramètres  $\alpha_I$  et  $\alpha_U$  est faible ( $\sim 0,2\%$ ). Dans le cas des éléments avec une bande  $d$  vide au-dessus du niveau de Fermi, Ca, Sr et Ba, l'écart relatif entre les paramètres  $\alpha_I$  et  $\alpha_U$  est plus important ( $\sim 3\%$ ). Alors que le paramétrage ne change pas la dureté de la partie répulsive ni la taille du cœur, il modifie principalement la profondeur du premier minimum qui devient plus profond avec les paramètres individuels qu'avec les paramètres universels. Le potentiel de Fiolhais présente également des oscillations de Friedel moins prononcées pour les éléments étudiés.

### Structure statique

Pour chaque élément, nous avons employé les potentiels interioniques et les forces correspondantes dans nos calculs de dynamique moléculaire pour étudier la structure statique, les grandeurs thermodynamiques ainsi que les propriétés dynamiques des divalents au voisinage de leur point

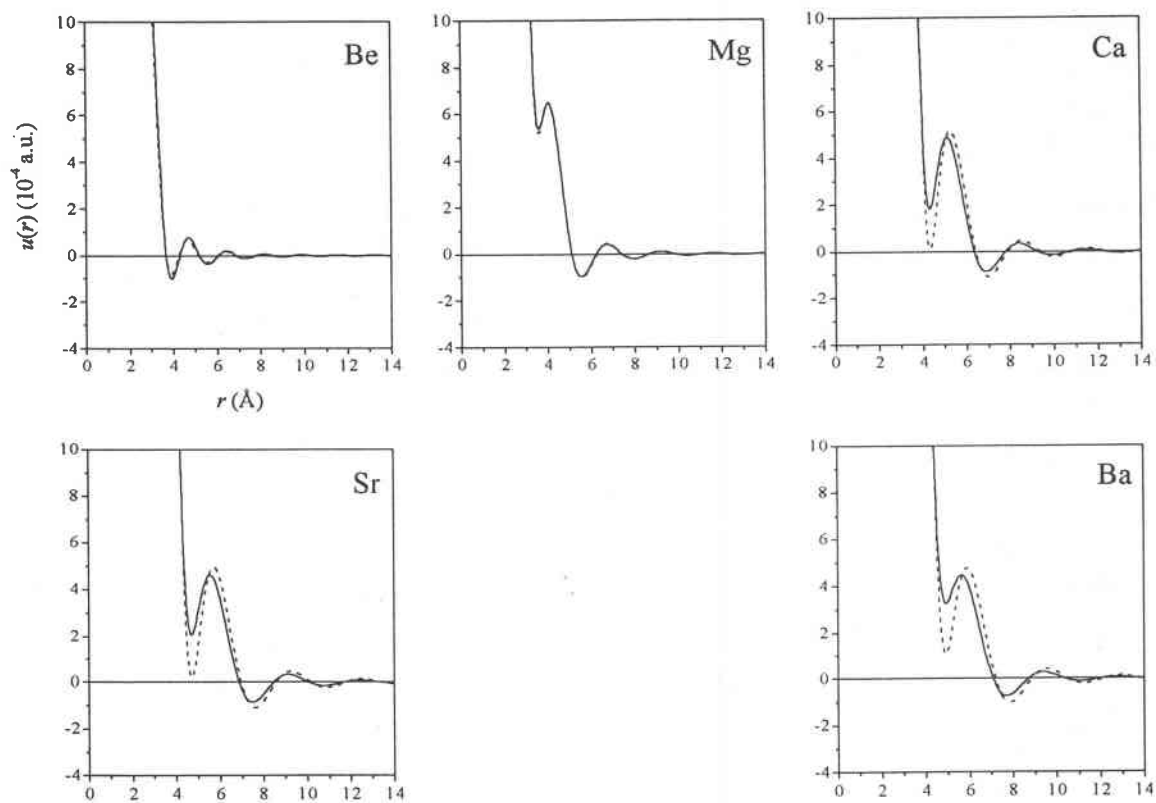


Figure 3.8: Le potentiel effectif de Fiolhais pour Be, Mg, Ca, Sr et Ba aux états thermodynamiques donnés dans le tableau 3.5. En trait plein, les paramètres universels et en tirets les paramètres individuels.

de fusion. Dans ce paragraphe, les seules propriétés examinées sont : la fonction de corrélation de paire et le facteur de structure, comparés aux résultats expérimentaux.

La dynamique moléculaire est le meilleur moyen pour tester le potentiel interionique, car elle permet de calculer les propriétés physiques des systèmes en s'affranchissant des approximations en usage dans la théorie statistique des liquides. Ainsi, la différence entre les résultats théoriques et l'expérience doit être attribuée uniquement aux imperfections de la description des interactions. Les calculs de DM sont faits pour Be, Mg, Ca, Sr, et Ba pour les états thermodynamiques reportés dans le tableau 3.5. Pour obtenir des résultats satisfaisants de la structure statique et en particulier du facteur de structure  $S(q)$ , nous avons utilisé des boîtes de simulation contenant  $N = 2048$  atomes afin d'assurer une assez grande extension de  $g(r)$ , avant que  $S(q)$  ne soit déduit simplement par transformée de Fourier de  $g(r)$ .

Les résultats de nos calculs de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  sont présentés sur la figure 3.9 pour Be, Mg, Ca, Sr et Ba au voisinage de leur point de fusion. Nos résultats ont été comparés aux données expérimentales de Waseda [109], sauf pour Be pour lequel, à notre connaissance, aucune expérience n'a été faite. Nous constatons que le pseudopotentiel de Fiolhais donne un bon accord avec l'expérience quelque soit le type de paramètres employé. Pour Mg, nous notons une légère surestimation de la hauteur du premier pic ainsi qu'un petit décalage des deuxième et troisième pics. Pour Ca et Ba, la version individuelle des paramètres de Fiolhais donne une meilleure prévision, tandis que pour Sr c'est la version universelle qui est la plus performante. Les différences se situent principalement au niveau de la hauteur du premier pic et de la profondeur du premier minimum. Au fur et à mesure que la distance grandit, les oscillations de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  s'atténuent en tendant vers l'unité, ce qui traduit l'absence d'ordre à longue distance dans les liquides. A petite distance, la fonction  $g(r)$  est nulle car les ions sont impénétrables, c'est une conséquence du principe de Pauli qui se traduit par une très forte répulsion des ions dans la région du cœur.

Nous avons également calculé les facteurs de structure statique  $S(q)$  en appliquant la transformée de Fourier à chacune des fonctions  $g(r)$  de la figure 3.9. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.10. Bien que nos calculs soient faits avec 2048 particules, nous pouvons voir que le comportement de  $S(q)$  est mal reproduit, pour les faibles valeurs de  $q$ , en raison des petites dimensions de la boîte de simulation. Le pas dans l'espace des  $q$  étant tributaire de l'extension de  $g(r)$ , les courbes de  $S(q)$  présentent des points anguleux dans certaines régions cruciales comme celle du pic principal, à cause du manque de points. Ainsi, pour Ca, Sr et Ba, la hauteur du premier pic de  $S(q)$  semble être un peu sous-estimée tandis qu'elle est certainement surestimée dans le cas de Mg. Exception faite de ces petites différences, l'accord entre nos calculs et l'expérience est très satisfaisant.

Comme pour  $g(r)$ , le pic principal de  $S(q)$  est suivi par des oscillations qui deviennent de plus en plus amorties autour de la valeur 1 au fur et à mesure que l'on se dirige vers les grandes valeurs de  $q$ . Théoriquement, pour  $q = 0$ , le facteur  $S(q)$  est proportionnel à la compressibilité isotherme, ce qui implique que  $S(0)$  soit différent de zéro. En réalité, la courbe  $S(q)$  ne commence pas à  $q = 0$  mais plutôt à la valeur  $q_{\min} = 2\pi/r_{\max}$ , où  $r_{\max}$  est l'étendue de  $g(r)$ , en conformité avec le théorème d'échantillonnage. Ce défaut de  $S(q)$  localisé aux petites valeurs

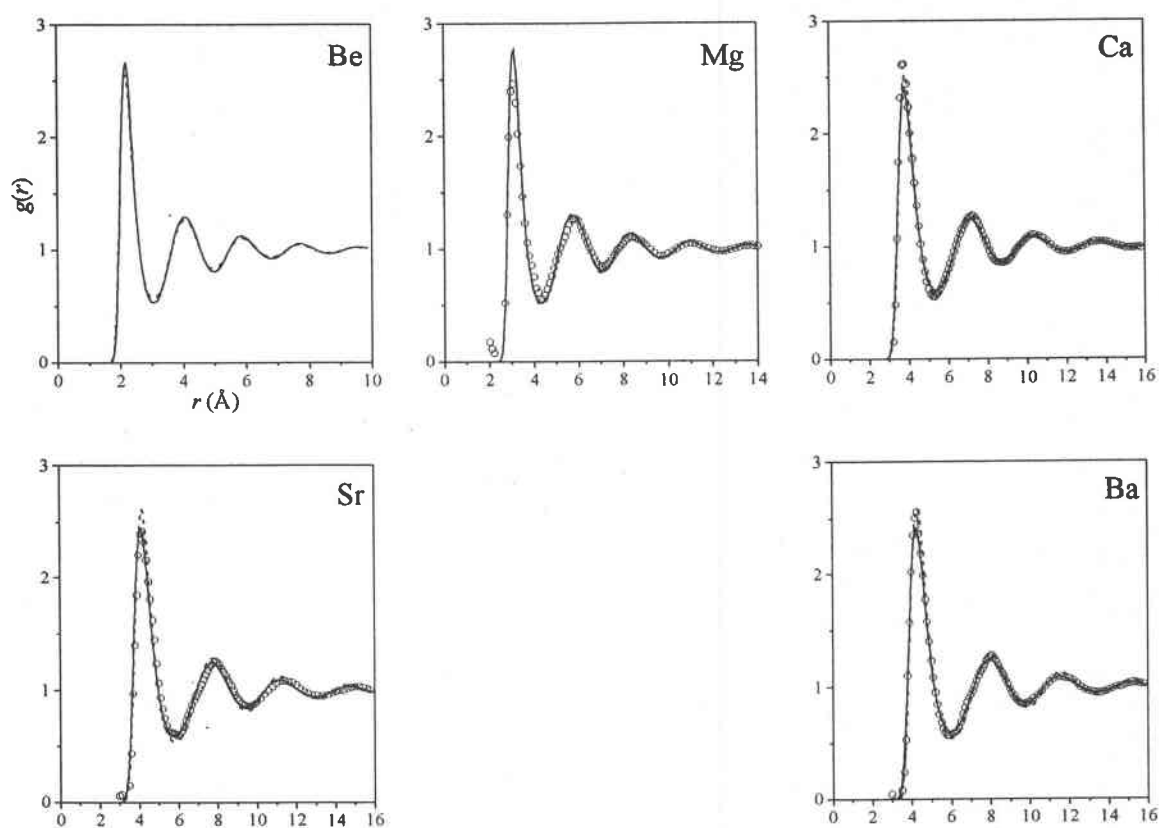


Figure 3.9: La fonction de distribution de paire  $g(r)$  calculée par DM, en trait plein avec les paramètres universels et en tirets avec les paramètres individuels. La fonction  $g(r)$  calculée est comparée avec l'expérience de Waseda [109] (cercles) pour Mg à  $T = 953$  K, Ca à  $T = 1123$  K, Sr à  $T = 1053$  K et Ba à  $T = 1005$  K. Nous n'avons pas trouvé de données expérimentales pour Be.

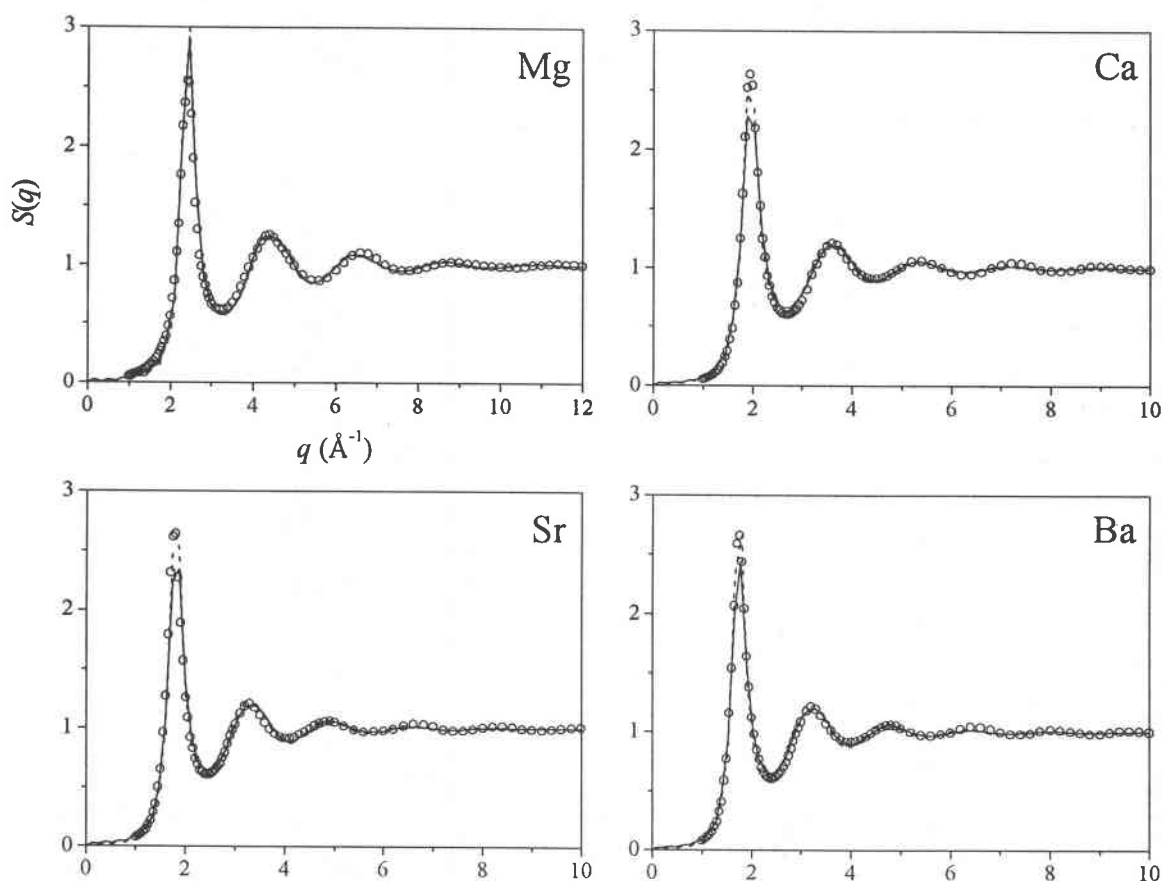


Figure 3.10: Le facteur de structure statique  $S(q)$ , en trait plein avec les paramètres universels et en tirets avec les paramètres individuels. En cercles : les expériences de Waseda [109] pour Mg à  $T = 953 \text{ K}$ , Ca à  $T = 1123 \text{ K}$ , Sr à  $T = 1053 \text{ K}$  et Ba à  $T = 1005 \text{ K}$ .

de  $q$  résulte du manque d'informations sur  $g(r)$  aux grandes distances dû à la trop faible valeur de  $N$  et à la taille réduite des boîtes de simulation. Il faut noter qu'une meilleure précision sur le facteur de structure aux petites valeurs de  $q$  est coûteuse en temps de calcul.

### Thermodynamique

Il est bien connu que les grandeurs thermodynamiques sont plutôt sensibles à la forme de la partie attractive du potentiel et que les grandeurs structurales sont sensibles à sa partie répulsive. Dans ce paragraphe, on se propose de déterminer quelques grandeurs thermodynamiques, notamment diverses contributions énergétiques et la chaleur spécifique dérivée de l'énergie de configuration. Une des contributions énergétiques importantes est l'énergie de liaison  $E_{bin}$  par ion qui est

donnée par l'expression

$$E_{bin} = \frac{3}{2}k_B T + E_{con} + E_{vol} \quad (3.3)$$

dans laquelle l'énergie de configuration  $E_{con}$  est calculée directement par DM, alors que l'énergie dépendant du volume,  $E_{vol}$ , est fournie par la relation (2.44) en fonction du pseudopotentiel,

$$E_{vol} = E_{eg} + B_{eg} + \Phi. \quad (3.4)$$

Le premier terme  $E_{eg}$  représente l'énergie du gaz d'électrons incluant les effets d'échange et corrélation (relation (2.39)), le troisième terme  $\Phi$  correspond à l'énergie d'un ion dans son environnement électronique (relation (2.45)) et le second terme  $B_{eg}$  provient du réarrangement des diverses contributions (relation (2.40)), pour  $q = 0$ . Nous présentons, sur le tableau 3.6, les valeurs de ces différentes quantités en plus des contributions à l'énergie dépendant du volume  $E_{vol}$  et des valeurs expérimentales de l'énergie de liaison  $E_{bin}^{exp}$  [45]. Notons que la contribution principale  $\Phi$  à l'énergie de liaison vient de l'interaction électrostatique entre un ion et le nuage électronique environnant. En revanche, l'énergie de configuration  $E_{con}$  représente moins de 3% de toute l'énergie interne ce qui rend le potentiel interionique seul, insuffisant pour la description de la cohésion. Par ailleurs, puisque c'est le pseudopotentiel de Fiolhais qui fournit le premier minimum positif du potentiel interionique, la contribution configurationnelle s'oppose à la contribution de cohésion pour tous les métaux alcalino-terreux.

Pour tester la transférabilité du pseudopotentiel, nous pouvons comparer l'énergie de liaison conventionnelle à l'expérience [90] puisqu'elle correspond à la somme [ $E_{bin}^{exp} = -(E_{io} + E_{coh})$ ] des énergies d'ionisation des électrons de valence,  $E_{io}$ , et de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$ . Le tableau 3.6 montre que le pseudopotentiel de Fiolhais permet d'avoir des résultats en excellent accord avec les données expérimentales. Le plus grand écart entre les résultats théoriques et expérimentaux est trouvé pour Ba avec une différence de l'ordre de 5%. En cherchant à dépister l'origine des erreurs dans l'énergie de cohésion des métaux solides, Nogueira *et al.* [80] attribuent la différence à l'absence d'hybridation *sd* dans ce pseudopotentiel.

Nous avons également calculé la chaleur spécifique à volume constant par DM, nos résultats pour cette grandeur sont reportés sur le tableau 3.6. Nous n'avons aucune information sur d'éventuelles expériences sur  $C_V$  pour les alcalino-terreux, c'est pourquoi nous ne pouvons comparer nos résultats qu'avec d'autres résultats de simulation. Signalons que les paramètres individuels du pseudopotentiel fournissent un accord plus étroit avec ceux obtenus avec la méthode de pseudoatome neutre [6], mais, contrairement à ces résultats, nous n'observons aucune évolution saisissante de  $C_V$  le long de la colonne IIA du tableau périodique.

Les écarts observés entre nos résultats théoriques et les données expérimentales sont certainement dus à la dispersion de la couche *d* dans le niveau d'énergie de Fermi, comme l'a souligné Moriarty [79] dans ses calculs basés sur la méthode du pseudopotentiel généralisé (procédure analogue pour les métaux de transition). Ils peuvent résulter également de la petite taille des systèmes simulés.

En ce qui concerne l'influence du paramétrage du pseudopotentiel, nous devons d'abord préciser que la différence entre les valeurs numériques des deux catégories de paramètres est

Elément	$\frac{3}{2}k_B T$	$r_s$	$E_{eg}$	$B_{eg}$	$\Phi$	$E_{vol}$	$E_{con}$	$E_{bin}$	$E_{bin}^{exp}$	$C_V^*$
Be	0,0074	1,9274	0,0250	-0,2174	-1,0214	-1,2139	0,0436	-1,1629	-1,1338	3,69
					-1,0314	-1,2234	0,0420	-1,1740	3,20	
Mg	0,0047	2,7445	-0,1240	-0,0819	-0,6962	-0,9022	0,0125	-0,8850	-0,8910	3,92
					-0,6952	-0,9012	0,0128	-0,8837	3,52	
Ca	0,0054	3,4128	-0,1556	-0,0392	-0,5588	-0,7536	0,0093	-0,7389	-0,7344	2,99
					-0,5490	-0,7438	0,0092	-0,7292	3,11	
Sr	0,0049	3,6884	-0,1604	-0,0286	-0,5110	-0,7001	0,0091	-0,6861	-0,6772	3,12
					-0,5016	-0,6907	0,0091	-0,6767	3,38	
Ba	0,0047	3,8148	-0,1617	-0,0246	-0,4953	-0,6817	0,0098	-0,6672	-0,6262	2,90
					-0,4830	-0,6694	0,0094	-0,6553	3,33	

Tableau 3.6: Les propriétés thermodynamiques calculées avec le potentiel de Fiolhais. Les énergies sont exprimées par atome et en unités atomiques et  $C_V^* = C_v / Nk_B$ . Pour chaque élément, la première ligne correspond aux paramètres universels et la seconde aux paramètres individuels du potentiel.

beaucoup plus petite dans le cas des alcalino-terreux que dans le cas des autres métaux comme les alcalins. Pour cette raison, la structure statique et la thermodynamique des métaux divalents sont en très bon accord avec l'expérience quels que soient les paramètres utilisés. Finalement, nous voyons que cette étude de la structure statique et de la thermodynamique met en évidence la bonne qualité de transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais et l'aptitude à son emploi pour calculer les grandeurs dynamiques.

### 3.3 Propriétés dynamiques individuelles des métaux liquides monovalents et divalents : étude par dynamique moléculaire

Une fois le potentiel interionique connu, le comportement microscopique des liquides métalliques peut être extrait d'une expérience de DM qui permet de suivre directement l'évolution des positions et des vitesses de chaque particule du système au cours du temps. Ces résultats de simulation contiennent toutes les informations nécessaires pour calculer les propriétés dynamiques individuelles des métaux liquides alcalino-terreux et alcalins. Les propriétés qui nous intéressent en priorité dans cette section sont la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$ , sa densité spectrale  $\tilde{\Psi}(\omega)$ , sa fonction mémoire  $M(t)$  et le coefficient d'autodiffusion  $D$ . C'est ce coefficient qui nous renseignera sur le mécanisme diffusionnel des ions. Dans cette section, nous présentons nos résultats pour les métaux divalents et monovalents. Le choix de l'ordre de cette présentation a été dicté par le fait que les métaux divalents sont les éléments les moins étudiés parmi les métaux et aussi parce que nous ne disposons pas de résultats expérimentaux auxquels les comparer, contrairement au cas des monovalents.

### 3.3.1 Fonction d'autocorrélation des vitesses

Le calcul des propriétés dynamiques individuelles exige des simulations de durées assez longues et, pour éviter l'encombrement des mémoires par des fichiers énormes, on simule généralement des systèmes de taille plus petite que ceux utilisés pour la détermination des propriétés statiques. Dans cette étude, nous avons utilisé l'ensemble microcanonique avec des systèmes de 256 particules. Or, si ces expériences requièrent des durées assez longues (la phase de production dure 40000 pas de temps avec un pas de temps  $\Delta t$  de l'ordre de  $10^{-3}$  ps), le laps de temps sur lequel on détermine la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF) de 2 ps est généralement suffisant car, au-delà de cette limite, les résultats de la VACF sont entachés d'un bruit statistique. Afin d'améliorer la précision de la VACF, on effectue la moyenne des résultats obtenus après décalages successives des origines du temps, conformément à la relation (2.109).

#### Cas des divalents

Nous avons tracé, sur la figure 3.11, la fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour les cinq métaux alcalino-terreux, Be, Mg, Ca, Sr et Ba à l'état liquide, ainsi que pour Mg à l'état solide. Toutes les courbes présentent un comportement standard des fluides denses. La région négative est la manifestation de la rétrodiffusion des ions, c'est-à-dire du mouvement des ions dans le sens opposé à celui qu'ils avaient à l'instant  $t = 0$ . La corrélation entre les vitesses est fortement amortie quand VACF atteint zéro. Notons que, dans les systèmes moins denses, il n'y a plus de rétrodiffusion mais une décroissance monotone qui suit une loi en  $t^{-3/2}$  [5, 66].

Dans l'état liquide, la forme générale de VACF est la même pour tous les éléments étudiés. Les oscillations, typiques des métaux liquides [12], s'atténuent rapidement et leurs formes exactes sont alors brouillées par un bruit statistique. C'est pourquoi, comme nous l'avons déjà dit, le calcul de  $\varphi(t)$  se fait généralement sur une durée qui ne dépasse pas 2 ps. La profondeur du premier minimum est de l'ordre de  $-0,20$  avec les paramètres universels ( $-0,25$  pour Be et Mg,  $-0,18$  pour Ca,  $-0,22$  pour Sr et  $-0,20$  pour Ba), et de l'ordre de  $-0,25$  avec les paramètres individuels ( $-0,22$  pour Be,  $-0,26$  pour Mg et Ba,  $-0,24$  pour Ca,  $-0,25$  pour Sr). Le premier maximum (après le premier puits) est pratiquement nul et même parfois négatif pour Mg et Sr. Pour les cinq métaux divalents, le premier minimum de  $\varphi(t)$  est globalement situé au même endroit que celui qui a été obtenu avec la méthode du pseudoatome neutre [6], non montrés sur la figure. En ce qui concerne sa profondeur, nous n'observons aucune évolution en fonction de la masse des atomes. Ce n'est pas le cas pour les résultats de Gupta *et al.* [47]. Mais ceux-ci ont été obtenus avec le potentiel d'Ashcroft par un modèle analytique, de sorte que la comparaison est sujette à caution. En revanche, nous observons que la VACF s'amortit après un temps d'autant plus long que les atomes sont plus lourds, ce qui est normal compte tenu de leur inertie.

Nous considérons enfin la VACF de Mg dans les états solide et liquide. Comme prévu, la rétrodiffusion est amplifiée dans le solide (la profondeur du premier minimum est d'environ  $-0,40$ ), et la corrélation reste visible sur une durée environ deux fois plus longue que pour le liquide. C'est toute la différence qu'il y a entre le comportement vibrationnel des ions dans le solide et leur comportement diffusionnel dans le liquide.



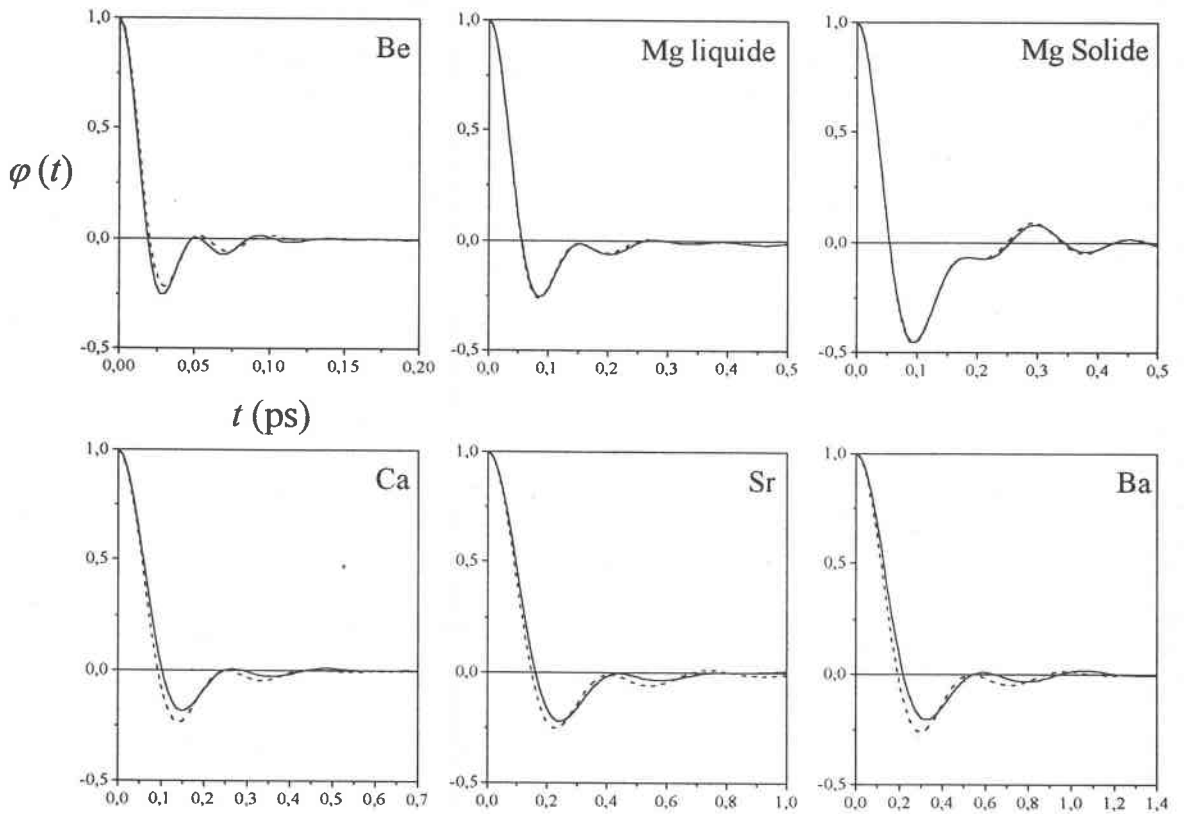


Figure 3.11: La fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF) normée  $\varphi(t) = \Psi(t)/\Psi(0)$  pour Be à  $T = 1560$  K, Mg liquide à  $T = 980$  K et solide à  $T = 924$  K, Ca à  $T = 1138$  K, Sr à  $T = 1040$  K et Ba à  $T = 998$  K. En trait plein, VACF avec les paramètres universels et, en tirets, avec les paramètres individuels. Notons que, de Be à Ba, l'intervalle de temps présenté passe de 0,2 à 1,4 ps

### Cas des monovalents

Les interactions interatomiques de paire de Li, Na, K, Rb et Cs sont également décrites avec le pseudopotentiel de Fiolhais. Nous avons préféré présenter les résultats obtenus avec les paramètres individuels que ceux obtenus avec les paramètres universels parce qu'ils sont de meilleure qualité, et nous justifierons ce choix quand nous discuterons le coefficient d'autodiffusion au paragraphe 3.3.4. La simplicité relative de la structure électronique des métaux alcalins leur confère un statut particulier qui en fait une référence idéale pour les modèles et les théories. En outre, plusieurs travaux [12, 13, 44, 95, 110] ont montré que leurs propriétés physiques pouvaient présenter des propriétés d'échelles. Dans ce paragraphe, nous présentons nos résultats de la VACF. Dans le tableau 3.7 sont portés les états thermodynamiques  $(T, \Omega)$  choisis pour cette étude qui a été effectuée le long de deux chemins distincts sur le diagramme de phases. Le premier chemin correspond à la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, commençant à partir du point de fusion et pour laquelle la température et la densité changent simultanément. Le deuxième chemin correspond à une transformation isochore dont la valeur de la densité est voisine de celle du point triple. La théorie des pseudopotentiels au second ordre est valable pour la description des interactions des états métalliques tant que les oscillations Friedel persistent dans le potentiel interionique. C'est pourquoi notre étude le long des deux chemins de transformation empruntés s'arrête juste avant que n'apparaisse la transition métal-non métal. Rappelons que la transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais a été testée et qu'il devrait être utilisable sur un grand domaine du diagramme de phase sans exiger aucune adaptation des paramètres.

Dans le but de vérifier l'universalité du comportement des VACF des métaux alcalins, nous avons tracé les courbes en unités réduites. Pour les besoins de la cause, l'unité de temps choisie est  $\tau = r_{\min} (m/k_B T)^{1/2}$ . La figure 3.12 représente les VACF des cinq métaux alcalins aux voisinages du point de fusion. Nous constatons que pour Li, il se produit un décalage par rapport aux autres éléments avec un déphasage sensible des oscillations. Néanmoins, l'amplitude des oscillations et, particulièrement, la profondeur du minimum correspondant à la rétrodiffusion sont très semblables pour les cinq éléments.

Pour éviter un encombrement inutile, nous ne présentons que les courbes obtenues pour Na, ce métal étant représentatif de tous les autres métaux alcalins, la discussion peut être transposée facilement aux autres éléments. Considérant d'abord la VACF sur la ligne isochore (figure 3.13). Il apparaît que le comportement oscillant est toujours présent pour tous les états thermodynamiques étudiés. Il faut atteindre le seuil de 1515 K pour que le premier minimum de la VACF devienne positif. La région de corrélation négative peut être interprétée comme le rebondissement de la particule prise comme origine dans la cage formée par ses voisines les plus proches. Comme cela vient d'être mentionné, cette rétrodiffusion a lieu jusqu'à des hautes températures loin au-dessus du point de fusion. Au dessus d'une certaine température, la situation n'est plus favorable à la rétrodiffusion et il faut plutôt invoquer un autre mécanisme que l'on peut imaginer comme suit : dans son mouvement, la particule est ralentie par son environnement comme si elle était attachée à une bande élastique, et c'est lorsque l'environnement se relaxe que la particule est poussée en avant comme s'il y avait rupture de la bande élastique. Dans ce

Ligne de coexistence									
	Etat	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li	$T$	500 (493)	1000 (1025)	1500 (1454)	2000 (1921)	2500 (2463)	3000 (2990)	3500 (3509)	
	$\Omega$	152,4	167,8	188,1	211,6	240,2	288,6	443,9	
Na	$T$	400 (402)	800 (813)	1200 (1181)	1600 (1611)	2000 (1991)	2400 (2366)		
	$\Omega$	280,4	312,5	352,8	409,8	505,9	825,5		
K	$T$	350 (353)	700 (661)	1050 (1082)	1400 (1329)	1750 (1753)	2100 (2127)		
	$\Omega$	530,9	589,4	663,1	766,2	925,0	1312,7		
Rb	$T$	350 (354)	600 (618)	850 (836)	1100 (1102)	1350 (1339)	1600 (1579)	1850 (1805)	
	$\Omega$	653,3	704,8	768,3	842,6	945,0	1101,7	1397,1	
Cs	$T$	323 (328)	373 (366)	573 (572)	773 (791)	973 (954)	1173 (1166)	1373 (1426)	1673 (1661)
	$\Omega$	814,7	828,3	887,4	949,6	1028,2	1120,9	1232,1	1553,0
Ligne isochore									
	Etat	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Li	$T$	653 (675)	853 (845)	1053 (1076)	1253 (1250)	1453 (1438)	1653 (1670)	1853 (1867)	2053 (2009)
	$\Omega$	158,6	158,6	158,6	158,6	158,6	158,6	158,6	158,6
Na	$T$	569 (562)	769 (755)	969 (979)	1169 (1194)	1369 (1396)	1569 (1515)	1769 (1774)	1969 (1981)
	$\Omega$	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6
K	$T$	536 (536)	736 (753)	936 (970)	1136 (1157)	1336 (1347)	1536 (1524)	1736 (1737)	1936 (1941)
	$\Omega$	561,9	561,9	561,9	561,9	561,9	561,9	561,9	561,9
Rb	$T$	512 (544)	712 (667)	912 (904)	1112 (1133)	1312 (1325)	1512 (1522)	1712 (1710)	1912 (1813)
	$\Omega$	698,4	698,4	698,4	698,4	698,4	698,4	698,4	698,4
Cs	$T$	373 (366)	573 (558)	773 (783)	973 (968)	1173 (1124)	1373 (1333)	1673 (1708)	
	$\Omega$	828,3	828,3	828,3	828,3	828,3	828,3	828,3	

Tableau 3.7: Les états thermodynamiques étudiés sont caractérisés par la température  $T$  (K) et le volume atomique  $\Omega$  (u.a.). Les états correspondants à la courbe de coexistence de phase liquide-gaz sont tirés des travaux de Shpil'rain *et al.* [94] pour Li, Na, K et Rb, et du travail de Winter *et al.* [119] pour Cs. Nous reportons sur le tableau les températures de départ des simulations et, entre parenthèses, les températures réelles des systèmes.

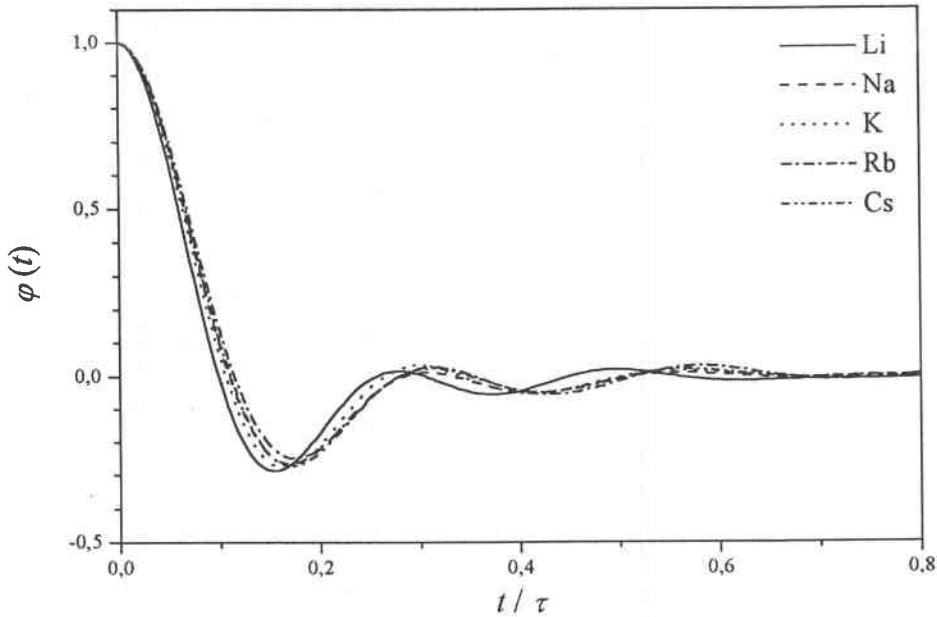


Figure 3.12: La fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour Li, Na, K, Rb et Cs au voisinage de leur point de fusion.

cas la particule origine ne subit pas d'inversion de vitesse.

Le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, l'évolution de la fonction  $\varphi(t)$  est différente de celle de l'isochore, bien que les oscillations disparaissent à peu près au même seuil de température, car sa décroissance aux temps courts ne présente pas la même loi de variation. Dans ce cas, l'influence de l'environnement semble moins prononcée puisqu'il n'y a ni rétrodiffusion ni réexcitation du mouvement de la particule. Au dessus de 1600 K, le milieu se comporte comme un fluide peu dense dans lequel la particule subit un mouvement quasi-brownien engendré par l'action fluctuante des voisins les plus proches, d'où la diminution monotone de la VACF. De tels comportements ont déjà été observés par Kahl et Kambayashi [59] et Sharma et Tankeshwar [92] pour Rb, avec le pseudopotentiel d'Ashcroft, ainsi que par Gomez *et al.* [42] pour Cs. Ces auteurs ont employé le pseudopotentiel de Fiolhais pour décrire l'interaction électron-ion et la théorie fonctionnelle de densité à deux variables pour décrire l'interaction électron-électron. Nos résultats respectifs de la VACF sont en bon accord.

Quand la température augmente et que la densité diminue, on peut s'attendre à une décroissance gaussienne de la VACF, bien que son comportement asymptotique soit théoriquement mieux représenté par une forme en  $t^{-3/2}$ , comme ça été observé pour les sphères dures [5] et pour les fluides de Lennard-Jones [66]. Nous n'avons pas vérifié ce comportement asymptotique pour 1991 K et 2366 K.

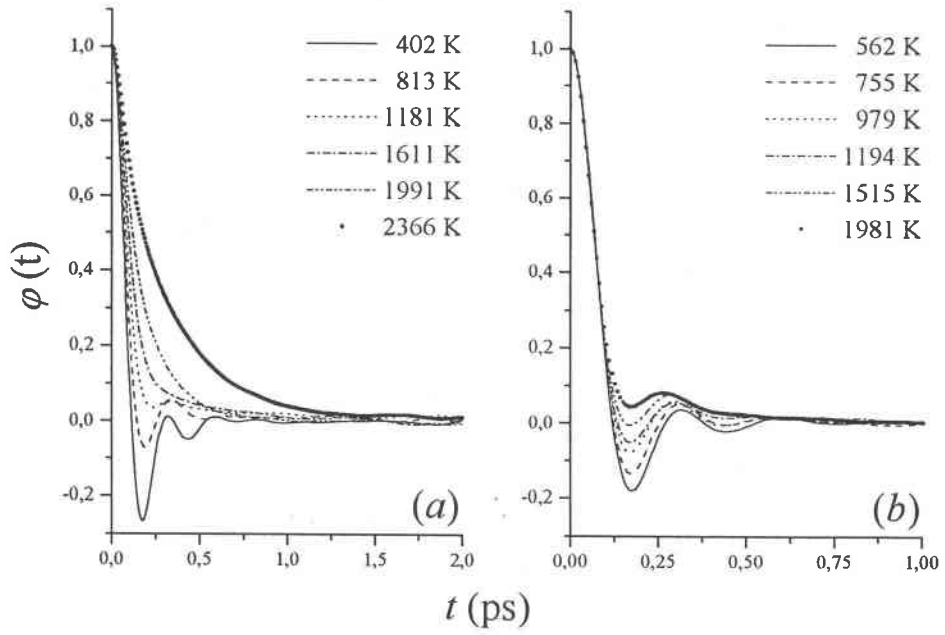


Figure 3.13: VACF normée pour Na, représentatif des quatre autres métaux alcalins. La partie (a) de la figure correspond à la ligne de coexistence de phase liquide-gaz (les états I, II, III, IV, V et VI du tableau 3.7) et la partie (b) correspond à la ligne isochore (les états IX, X, XI, XII, XIV et XVI).

### 3.3.2 Densité spectrale

Le spectre de fréquence,  $\tilde{\Psi}(\omega)$ , contient des informations importantes sur la dynamique des liquides. En principe,  $\tilde{\Psi}(\omega)$  peut être déduite des expériences de diffusion de neutrons aux petits vecteurs d'onde, mais, en pratique, cette technique donne plutôt accès aux propriétés collectives qu'aux propriétés individuelles des liquides. Par conséquent, la DM est la seule approche qui peut fournir une image détaillée de la façon dont les particules se déplacent dans les liquides. La densité spectrale  $\tilde{\Psi}(\omega)$  est obtenue en calculant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\Psi(t)$  correspondante, si cette dernière est déterminée sur une durée suffisante.

#### Cas des divalents

La figure 3.14 montre la densité spectrale en fonction de la fréquence. On voit que la bande de fréquence diminue quand les atomes deviennent plus lourds. En effet, les pics des fréquences de vibration ont des positions situées à 67, 22, 5, 12, 4, 7, 3, et 6, 2 rad ps<sup>-1</sup> pour, respectivement, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba. On peut également apprécier le rôle des paramètres du pseudopotentiel sur la position du pic principal de  $\tilde{\Psi}(\omega)$ . Les paramètres individuels provoquent un décalage vers les fréquences plus élevées et modifient l'amplitude de la limite des petits  $\omega$ . Signalons que la limite de la densité spectrale aux basses fréquences,  $\tilde{\Psi}(\omega = 0)$  est proportionnelle au coefficient d'autodiffusion

$$D = \frac{1}{6} \tilde{\Psi}(\omega = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(t) dt. \quad (3.5)$$

La largeur du spectre de  $\tilde{\Psi}(\omega)$  et son amplitude en  $\omega = 0$  sont deux critères qui aident à distinguer un liquide d'un cristal harmonique idéal. La figure 3.15 illustre clairement, pour Mg, la transition qui se produit de l'état solide à l'état liquide entre  $T = 927$  K et  $T = 970$  K. La variation de  $\tilde{\Psi}(\omega = 0)$  sur cette figure indique bien comment la diffusion augmente à la fusion du système. Les amplitudes des vibrations associées aux deux pics situés à  $\omega = 25$  et  $40$  rad ps<sup>-1</sup>, diminuent au moment de la transition solide-liquide. Puis, lorsque la température augmente, les régimes diffusionnel et vibrationnel se renforcent simultanément avec l'agitation thermique.

#### Cas des monovalents

Nous avons présenté sur la figure 3.16 la densité spectrale en unités réduites. On y observe une bande de fréquences,  $\omega$ , comprise entre 10 et 20 rad  $\cdot \tau^{-1}$ , centrée sur la valeur de la fréquence d'Einstein  $\Omega_0$ . L'autre particularité importante est la variation de l'amplitude de  $\tilde{\Psi}(\omega = 0)$  pour les différents éléments. Les deux pics qui constituent la distribution du spectre de fréquences correspondent à la présence de phonons qui ont une longue durée de vie. Pour discuter simultanément les variations de la densité spectrale en fonction de la température le long de l'isochore et de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, nous avons présenté, sur la figure 3.17 pour Na, des spectres de fréquences normés à l'unité de surface, soit  $\tilde{\Psi}^N(\omega) = m\tilde{\Psi}(\omega) / (3\pi k_B T)$ , où  $m$  est la masse atomique. Cette normalisation, telle que  $\int_0^{\infty} \tilde{\Psi}^N(\omega) d\omega = 1$ , est recommandée par Egelstaff [35].

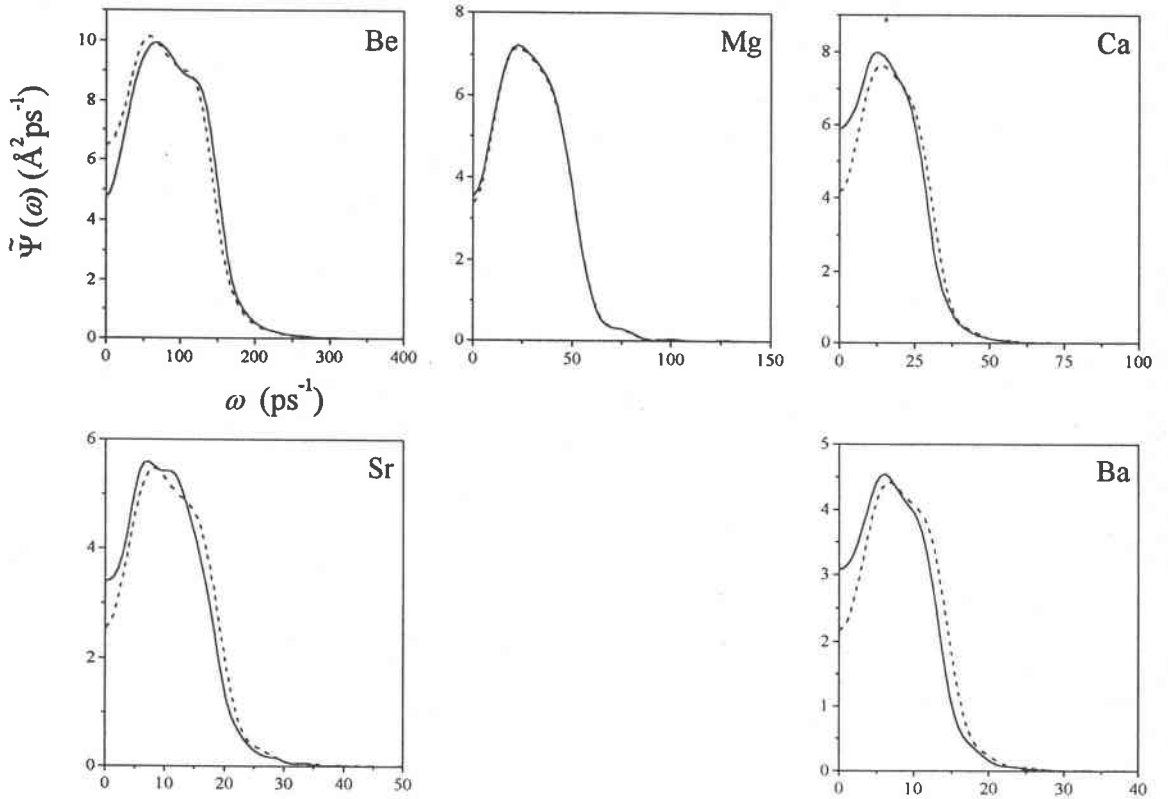


Figure 3.14: La densité spectrale de VACF,  $\tilde{\Psi}(\omega)$ , pour les métaux divalents liquides : Be à  $T = 1560 \text{ K}$ , Mg à  $T = 980 \text{ K}$ , Ca à  $T = 1138 \text{ K}$ , Sr à  $T = 1040 \text{ K}$  et Ba à  $T = 998 \text{ K}$ . En trait plein, les paramètres universels et, en tirets, les paramètres individuels.

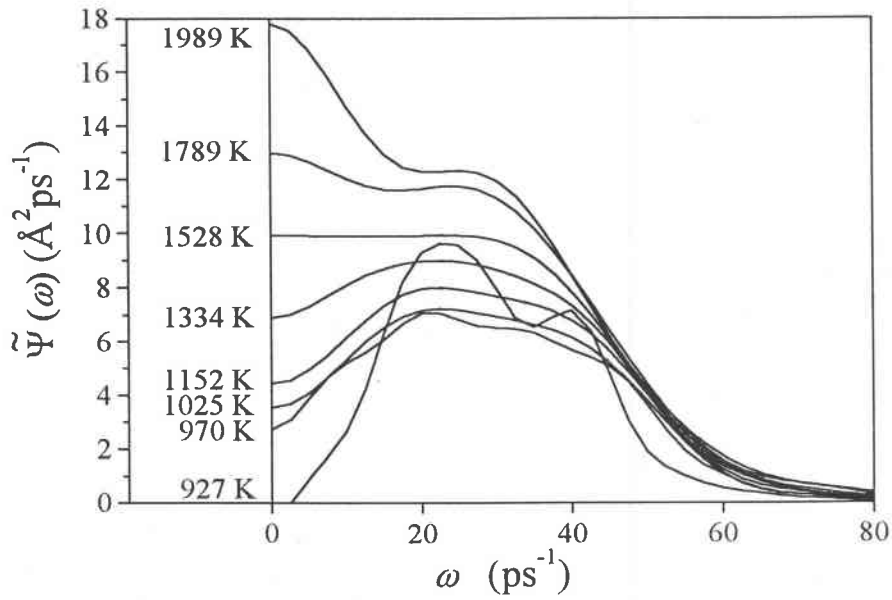


Figure 3.15: La densité spectrale de VACF pour Mg aux températures  $T = 927, 970, 1025, 1152, 1334, 1528, 1789$  et  $1989$  K. Le système est solide à  $T = 927$  K et liquide aux autres températures. Ces résultats ont été obtenus avec les paramètres universels, mais ils sont semblables à ceux des paramètres individuels.



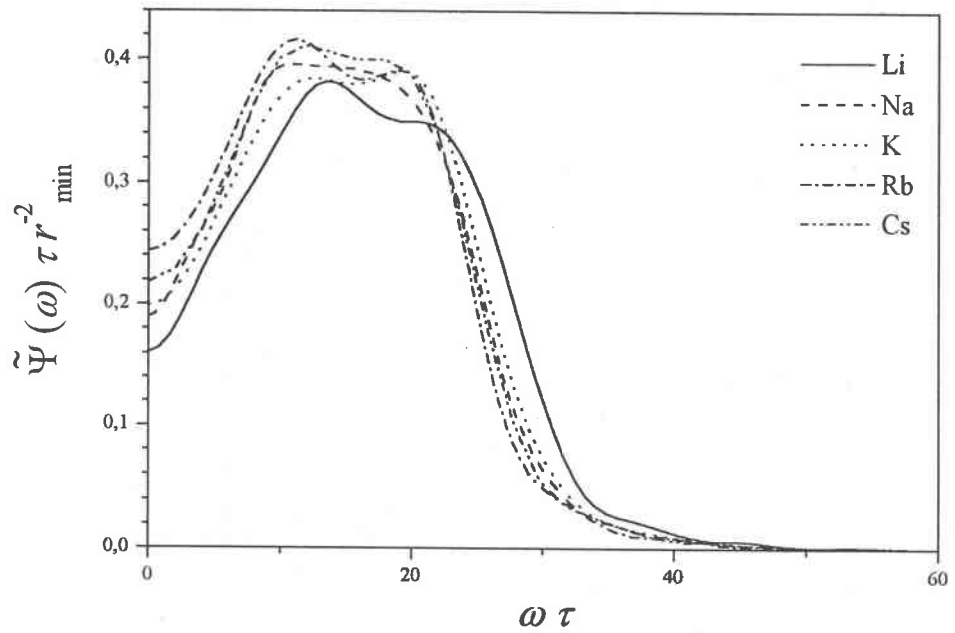


Figure 3.16: La densité spectrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses pour Li, Na, K, Rb et Cs au voisinage de leur température de fusion.

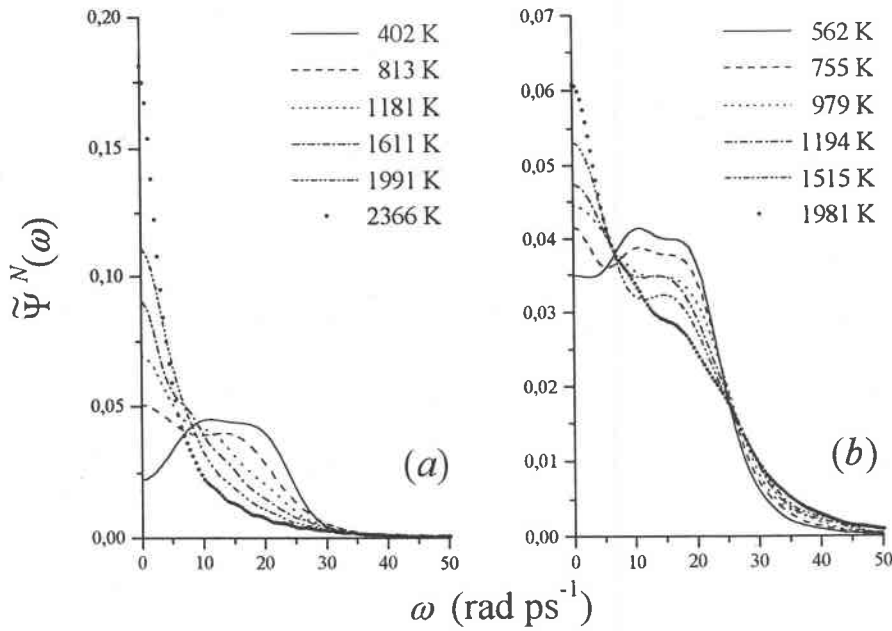


Figure 3.17: Densité spectrale de la VACF pour Na normée à l'unité de surface, représentative pour les quatre autres métaux alcalins. La partie (a) de la figure correspond à la ligne de coexistence de phase liquide-gaz (les états I, II, III, IV, V et VI du tableau 3.7) et la partie (b) correspond à la ligne isochore (les états IX, X, XI, XII, XIV et XVI).

Les modes diffusifs aux basses fréquences et les modes vibratoires aux hautes fréquences sont très apparents sur la figure 3.17. Au point de fusion (état I), la forme générale de la distribution est large et fractionnée en deux pics aux fréquences prévues et la valeur à fréquence nulle est non nulle. Nos résultats sont en accord avec les travaux existants de Kambayashi et Kahl [61] pour Cs et de Ranganathan *et al.* [87] pour Na et Cs. Les pics ont les positions suivantes : 31 – 49, 10 – 18, 6, 7 – 10, 8, 4 – 6, 8 et 3 – 4, 8 rad ps<sup>-1</sup> pour, respectivement, Li, Na, K, Rb et Cs. Comme pour les divalents, les distributions se déplacent vers les petites fréquences au fur et à mesure que les éléments deviennent plus lourds. Dans l'évolution avec la température le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, nous observons que les modes vibratoires sont progressivement remplacés par un mode essentiellement diffusif qui augmente avec la température. Si nous considérons maintenant l'évolution le long de l'isochore, bien que l'augmentation en température soit importante, le comportement vibratoire persiste sans changement significatif de la position des pics qui se transforment en épaulements. Ces observations sont en accord avec l'analyse proposée de la VACF.

### 3.3.3 Fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses

La variation de la fonction mémoire en fonction du temps présente un comportement bien connu qui consiste en une décroissance rapide résultant des collisions binaires et d'une longue queue attribuée au couplage des modes collectifs tels que les fluctuations de densité. L'extraction de la fonction mémoire est une tâche assez difficile qui se fait en résolvant l'équation de Volterra (relation (1.50)) par une des méthodes présentée dans le chapitre 2. Ici, le calcul a été effectué dans l'espace direct avec la méthode de Berne et Harp [19].

#### Cas des divalents

Nous avons présenté, sur la figure 3.18, la fonction mémoire de la VACF pour les alcalino-terreux au voisinage de leur point de fusion en utilisant les paramètres universels et individuels du pseudopotentiel de Fiolhais. Pour tous les éléments et pour les deux catégories de paramètres, les courbes de  $M(t)$  présentent une décroissance initiale rapide qui est due aux interactions courtes, rapides et non corrélées entre une paire de particules, ce sont les collisions binaires. Aux grandes valeurs du temps,  $M(t)$  est gouvernée par les contributions de couplages de modes qui repose sur l'idée que le mouvement d'une particule est sous l'influence des contraintes imposées collectivement par les particules voisines. Nous remarquons, également, que le premier minimum de la fonction mémoire est positif pour tous les éléments et pour les deux types de paramètres.

Sur la figure 3.18, on voit clairement que le changement de paramètres modifie tout d'abord la valeur de  $M(t)$  à  $t = 0$ . De plus, celle-ci diminue quand les atomes deviennent plus lourds. Exception faite du béryllium, nous remarquons que la valeur initiale de  $M(t)$  qui est égale au carré de la fréquence d'Einstein  $\Omega_0^2$ , prend des valeurs plus grandes avec les paramètres individuels qu'avec les paramètres universels. Alors que la région des temps intermédiaires est peu affectée par le choix des paramètres, l'autre différence se situe également au niveau du premier minimum de la fonction mémoire et aux grandes valeurs du temps. Excepté pour le Be, la fonction mémoire s'amortit plus rapidement avec les paramètres universels.

#### Cas des monovalents

Sur la figure 3.19, nous avons tracé la fonction mémoire normée de la VACF pour les alcalins au voisinage de leur point de fusion. Nous constatons que les différentes courbes ont un comportement traditionnel et universel pour le choix des unités réduites de distances et de temps que nous avons fait [ $x = r/r_{\min}$  et  $\tau = r_{\min} (m/k_B T)^{1/2}$ ]. Les différentes courbes présentent une atténuation initiale rapide, associée aux collisions binaires, suivie par des oscillations amorties aux grandes valeurs du temps et qui peuvent être attribuées au couplage des modes. Notons, à l'instar des figures 3.12 et 3.16, que Li est un élément particulier du fait que la courbe qui lui correspond présente toujours un décalage par rapport aux courbes des autres éléments et ceci pourrait être lié à la structure électronique du cœur de l'ion qui modifie les propriétés statiques et dynamiques.

Sur la figure 3.20, nous avons présenté la fonction mémoire  $M(t)$  de la VACF pour différentes températures et pour les deux lignes étudiées dans le diagramme de phase. Il s'avère que  $M(t)$  est

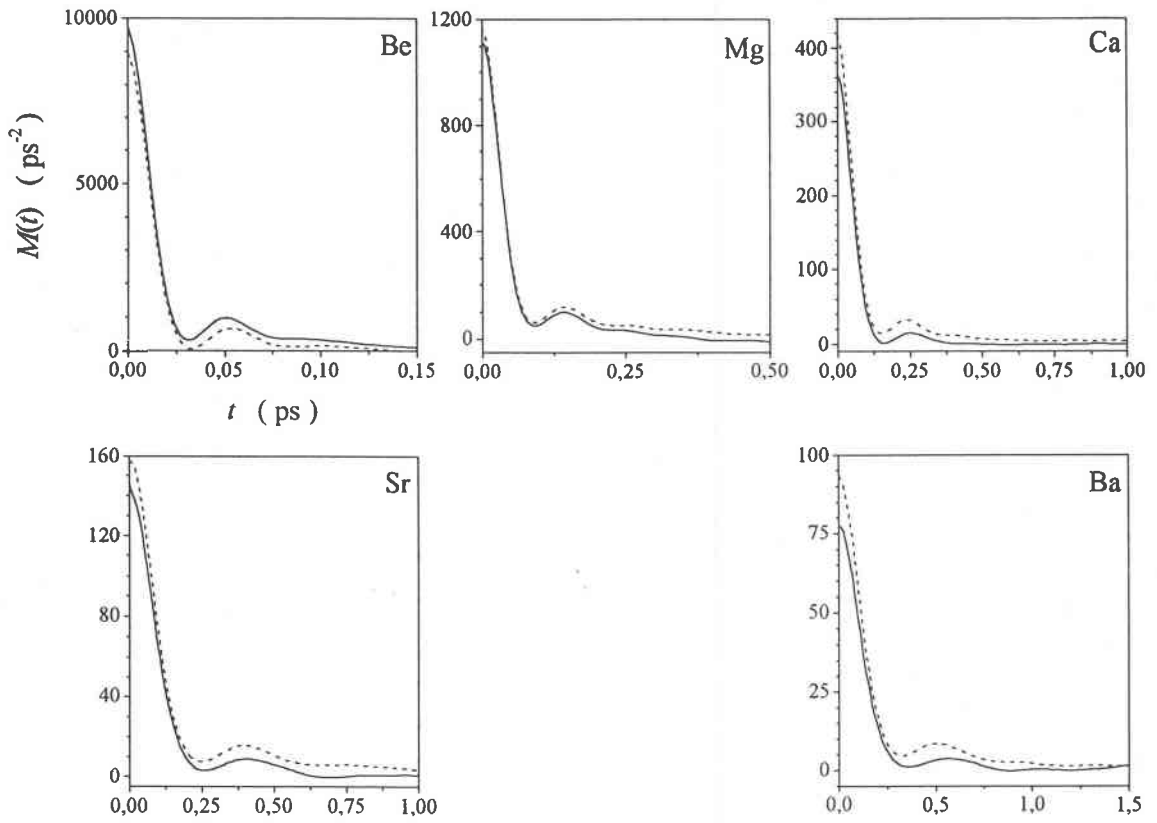


Figure 3.18: La fonction mémoire  $M(t)$  de la VACF pour les divalents liquides : Be à  $T = 1560 \text{ K}$ , Mg à  $T = 980 \text{ K}$ , Ca à  $T = 1138 \text{ K}$ , Sr à  $T = 1040 \text{ K}$  et Ba à  $T = 998 \text{ K}$ . En trait plein, les paramètres universels et, en tirets, les paramètres individuels.

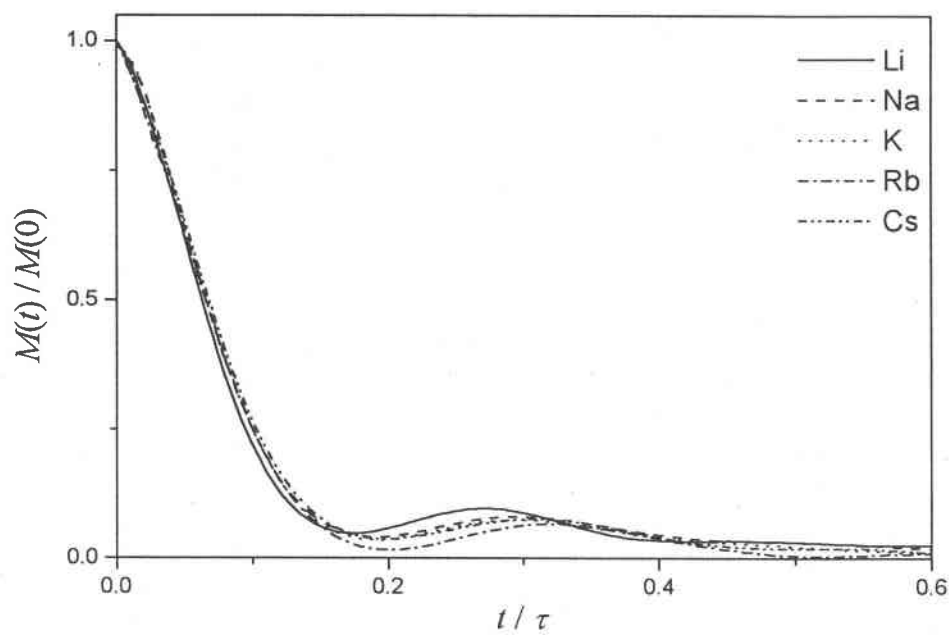


Figure 3.19: La fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses en unités réduites pour Li, Na, K, Rb et Cs au voisinage de leur point de fusion.

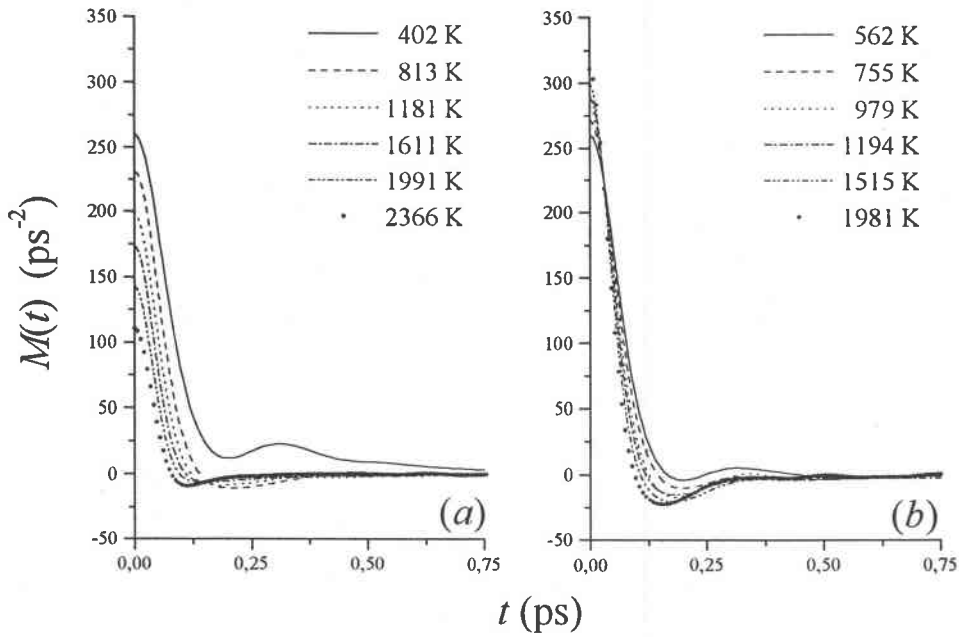


Figure 3.20: Fonction mémoire de la VACF pour Na, représentative des quatre autres métaux alcalins. La partie (a) de la figure correspond à la ligne de coexistence de phase liquide-gaz (les états I, II, III, IV, V et VI du tableau 3.7) et la partie (b) correspond à la ligne isochore (les états IX, X, XI, XII, XIV et XVI).

une fonction positive seulement près du point de fusion (402 K pour Na). Lorsque la température augmente,  $M(t)$  décroît rapidement, elle présente un minimum négatif et tend rapidement vers zéro. Ce comportement est aussi observé dans le cas des quatre autres métaux alcalins. Ainsi, au voisinage du point de fusion, les courbes montrent le comportement standard de la fonction mémoire, notamment une diminution initiale rapide, associée aux collisions binaires, suivie par une partie lentement variable sur une échelle plus longue du temps, décrite par le concept du couplage des modes et attribuée aux effets collectifs comme les fluctuations de densité. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Ranganathan *et al.* [87], Shimojo *et al.* [91] et Balucani *et al.* [12]. Il est généralement admis que la contribution principale et responsable de la décroissance de  $M(t)$  au cours du temps est fournie par des collisions binaires rapides qui dépendent fortement des détails du potentiel interionique et beaucoup moins des paramètres macroscopiques comme la densité du liquide [13].

A des températures plus hautes, la fonction mémoire devient partiellement négative. Les seuls résultats publiés avec lesquels nous pouvons faire des comparaisons sont ceux de Tanaka [103] pour Rb obtenus avec le pseudopotentiel de Shaw et qui sont en bon accord avec nos calculs. Selon Tanaka, la partie négative pourrait résulter de la disparition des processus de relaxation des fréquences qui existent seulement près du point de fusion. Comme nous le verrons par la

suite, une partie négative a aussi été observée dans la fonction mémoire de la fonction de diffusion intermédiaire individuelle  $F_s(q, t)$  [46]. Il faut noter que la décroissance aux temps courts semble être plus rapide quand la température augmente quelle que soit la transformation exécutée dans le diagramme de phase. Mais la température et la densité jouent un rôle également important dans les mécanismes qui gouvernent les propriétés dynamiques individuelles. Si seule la température augmente (transformation isochore), le minimum de  $M(t)$  devient plus profond et la fréquence d'Einstein (qui est la limite de  $M(t)$  quand  $t \rightarrow 0$ ) augmente. Cependant, le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz pour laquelle la température et la densité changent ensemble,  $M(t=0)$  diminue fortement tandis que la profondeur du minimum demeure quasiment inchangée. La comparaison entre deux courbes  $M(t)$  à température à peu près constante (1991 K (état V) et 1981 K (état XVI)) donne une indication claire sur le rôle de la densité avec : (i) la profondeur du premier minimum à basse densité qui est environ le quart de celle à forte densité (isochore), (ii)  $M(t=0)$  qui est environ la moitié de son analogue à forte densité. Tandis que la décroissance des contributions binaires avec le temps est presque la même pour les deux états, la décroissance en fonction du temps associée aux excitations collectives devient plus faible à basse densité. Il serait utile de comparer ces résultats avec les prédictions du formalisme du couplage des modes pour voir quels sont les rôles respectifs de la densité et de la température sur les mécanismes de couplage avec l'environnement.

Notons, enfin, que la contribution binaire de la fonction mémoire de la VACF est très similaire pour tous les métaux alcalins, ce qui pourrait provenir de la similitude de la partie répulsive de leurs potentiels interioniques et de leurs compacités, de sorte que l'universalité de ces éléments est également observée sur la fonction mémoire.

### 3.3.4 Coefficient d'autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion  $D$  peut être obtenu par deux méthodes, par intégration de la fonction d'autocorrélation des vitesses (1.44) ou en évaluant la pente du déplacement quadratique moyen (1.41). Pour le calcul de  $D$ , il est nécessaire de connaître  $\sigma(t)$  sur un intervalle de temps plus long ( $\simeq 30$  ps) que celui nécessaire pour  $\varphi(t)$  ( $\simeq 2$  ps) compte tenu du fait que la relation (1.41) fait appel au comportement asymptotique de  $\sigma(t)$ .

#### Cas des divalents

Nos résultats du coefficient d'autodiffusion  $D$  des métaux divalents, obtenus par les deux méthodes de calcul, sont rassemblés dans le tableau 3.8. Ne disposant pas de données expérimentales de  $D$ , nous nous contentons de comparer nos résultats à ceux d'Aleman *et al.* [6]. Il se trouve que les paramètres individuels prévoient des variations de  $D$  quasiment monotones le long du tableau périodique alors que les paramètres universels produisent des variations plus erratiques. Même si l'ordre de grandeur de  $D$  est acceptable, quelques remarques doivent être faites.

La comparaison entre les valeurs obtenues par la relation (1.41) et la relation (1.44) permet de s'assurer de la fiabilité de nos calculs lorsque les deux valeurs de  $D$  sont identiques. Dans la plupart des cas, la différence entre ces deux valeurs est de l'ordre de 5%. Nous pouvons,

Elément	EC(U)			EC(I)			NPA
	T (K)	$D_\varphi$	$D_\sigma$	T (K)	$D_\varphi$	$D_\sigma$	$D_{NPA}$
Be	1565	0,768	0,790	1599	1,041	1,046	
Mg	970	0,440	0,476	1001	0,537	0,517	0,665
Ca	1127	0,983	1,031	1104	0,625	0,581	0,606
Sr	1029	0,559	0,572	1038	0,391	0,403	0,321
Ba	986	0,472	0,479	1006	0,329	0,335	0,233

Tableau 3.8: Les coefficients d'autodiffusion  $D_\varphi$ , obtenus par la relation (1.44) à partir de la VACF et  $D_\sigma$ , obtenus par la relation (1.41) à partir de MSDR, en  $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$  pour les métaux divalents. EC(U) et EC(I) désignent les paramètres universels et individuels.  $D_{NPA}$  sont les valeurs obtenues par Alemany *et al.* [6] pour des températures légèrement différentes de celles que nous avons prises.

	Mg				Ca			
	EC(U)		EC(I)		EC(U)		EC(I)	
	$D_\varphi$	$D_\sigma$	$D_\varphi$	$D_\sigma$	$D_\varphi$	$D_\sigma$	$D_\varphi$	$D_\sigma$
$D_0$	19,157	16,765	17,745	15,539	194,706	172,444	260,932	296,077
$Q$	30,531	29,025	29,780	28,607	50,976	49,446	56,353	57,914

Tableau 3.9: Les valeurs de  $D_0$  ( $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$ ) et de  $Q$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) calculées par la méthode des moindres carrés.

également déduire la valeur de  $D$  à partir de la densité spectrale à l'aide de la relation (3.5), elle nous a permis d'évaluer  $D$  à moins de 1% de  $D_\varphi$ . Abstraction faite de Mg, avec les paramètres individuels, la tendance du coefficient d'autodiffusion est à la baisse en allant des atomes les plus légers aux plus lourds.

En traçant la variation de  $\ln(D)$  en fonction de la température pour Mg et Ca, sur la figure 3.21, on constate que les résultats suivent la loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3.6)$$

où  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . L'analyse par la méthode des moindres carrés donne les valeurs du préfacteur  $D_0$  et de l'énergie d'activation  $Q$  que nous présentons dans le tableau 3.9. Nous remarquons, sur la figure 3.21, que  $D$  est plus sensible à la paramétrisation dans le cas de Ca que dans le cas de Mg. La valeur du coefficient d'autodiffusion double sensiblement chaque 400 K, ce qui rend cette grandeur extrêmement sensible à la température. Ceci pourrait être un test très précis du potentiel. Malheureusement, nous ne disposons d'aucun résultat expérimental pour les métaux alcalino-terreux auxquels comparer nos résultats. Nous n'avons à disposition que les résultats théoriques d'Alemany *et al.* [6] reportés dans le tableau 3.8 et qui ne sont trop éloignés des nôtres.

Il est très difficile d'évaluer les incertitudes sur nos mesures des propriétés dynamiques par DM parce que plusieurs facteurs interviennent dans les calculs. Nous pouvons en citer au moins trois : (i) le nombre de particules relativement petit, il en résulte des effets de surface assez importants, (ii) les erreurs numériques inhérentes aux algorithmes utilisés et (iii) les imperfec-



Elément	$T$ (K)	$r_{\min}$ (Å)	$\tau$ (ps)	$\Omega_0\tau$	$D_I\tau/r_{\min}^2$	$D_{\text{exp}}\tau/r_{\min}^2$
Li	493	3,39	0,440	18,5	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$
Na	402	4,01	1,050	16,96	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$
K	353	4,99	1,821	17,25	$3,32 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$
Rb	353	5,31	2,868	16,53	$4,03 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$
Cs	328	5,76	4,016	16,88	$3,62 \cdot 10^{-2}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.10: Pas de temps,  $\tau$ , fréquences d'Einstein,  $\Omega_0$  et coefficients d'autodiffusion,  $D_I$ , obtenus par DM pour Li, Na, K, Rb et Cs au voisinage de leur point de fusion avec les paramètres individuels.  $r_{\min}$  est la position du minimum du pseudopotentiel

tions des pseudopotentiels. A notre décharge, nous pouvons dire que passer de 256 particules à 864 particules (comme dans les calculs d'Alemanly *et al.* [6]) n'apporte aucune modification notable de  $D$ . La figure 3.21, sur laquelle nous présentons uniquement les résultats relatifs à Mg et Ca, illustre parfaitement ce propos. Ainsi, la différence entre nos résultats et ceux d'Alemanly *et al.* est vraisemblablement due plutôt au comportement différent des pseudopotentiels. Notons que le modèle du pseudoatome neutre (NPA) engendre des potentiels interioniques ayant une profondeur du puits grande et négative, tandis que le pseudopotentiel de Fiolhais produit un minimum positif à la position des premiers voisins.

Pour conclure, l'étude par dynamique moléculaire des métaux alcalino-terreux liquides avec un potentiel interionique dérivé du pseudopotentiel de Fiolhais confirme la transférabilité du modèle de l'état solide à l'état liquide. L'étude des propriétés dynamiques et surtout du coefficient d'autodiffusion permet de mesurer la pertinence de cette aptitude du pseudopotentiel, compte tenu qu'il est exempt de paramètres ajustables. Il est regrettable que nous ne disposions pas de données expérimentales pour une étude plus complète.

### Cas des monovalents

Pour les métaux alcalins, les résultats du coefficient d'autodiffusion sont analysés séparément en fonction de la température et de la densité. Nous avons résumé, dans le tableau 3.10, pour les mêmes états thermodynamiques que ceux du tableau 3.3, les unités de temps  $\tau = r_{\min}(m/k_B T)^{1/2}$ , les fréquences d'Einstein  $\Omega_0$  et les coefficients d'autodiffusion  $D$  obtenus avec les paramètres individuels.

Pour les divalents, il a été observé que les résultats obtenus pour  $D$  avec les deux relations (1.41) et (1.44) sont très proches. Bien qu'il en soit de même pour les monovalents, il est plus commode de calculer  $D$  à partir de  $\varphi(t)$  qu'à partir de  $\sigma(t)$ , car cette dernière exige des simulations plus longues pour atteindre la pente asymptotique de  $\sigma(t)$ . A l'opposé, la VACF tend rapidement vers zéro après un laps de temps sensiblement plus court que celui exigé par  $\sigma(t)$  pour atteindre son comportement asymptotique et il est seulement entaché de bruit statistique. En outre, bien que la mesure expérimentale du coefficient d'autodiffusion des métaux liquides est une tâche difficile à cause de sa grande sensibilité aux perturbations externes comme, par exemple, les effets de convection, tous les métaux alcalins liquides ont été étudiés expérimentalement. Cependant, les données disponibles sont toujours limitées à des domaines

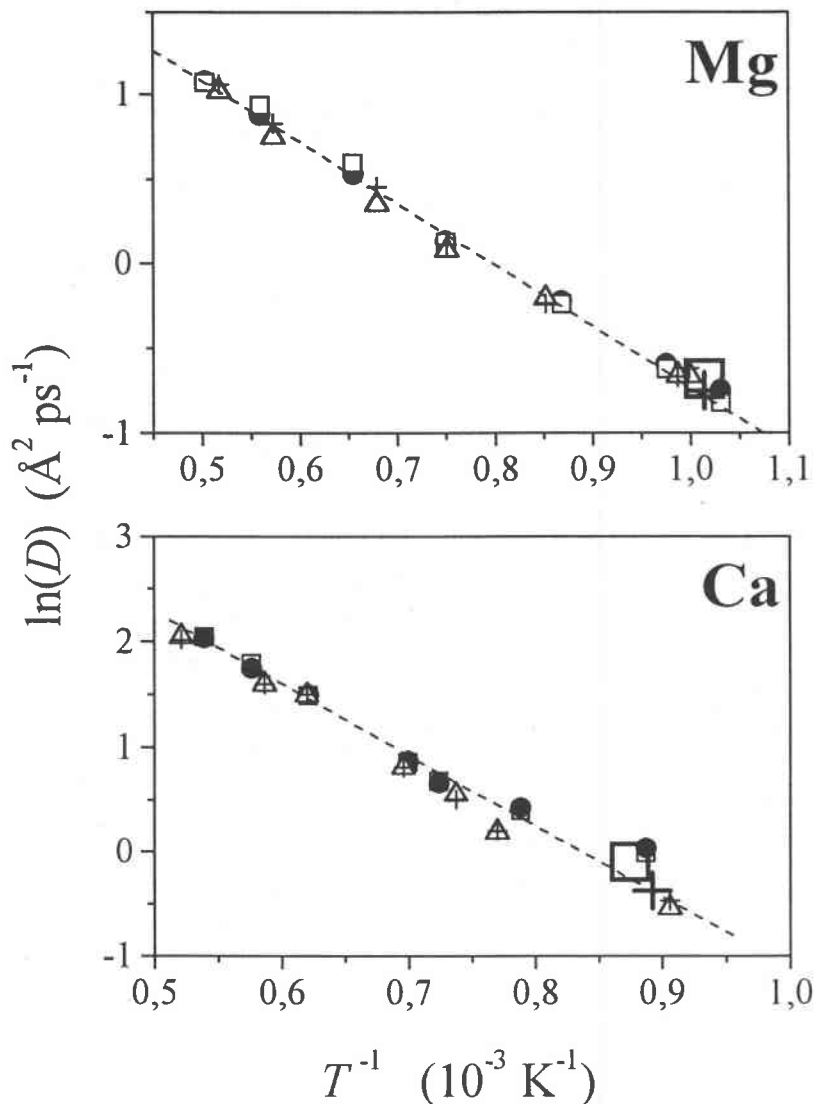


Figure 3.21: Les variations de  $\ln(D)$  en fonction de  $T^{-1}$  pour Mg et Ca.  $D$  a été calculé à partir de la VACF (les paramètres universels en carrés et les paramètres individuels en triangles) et de MSDR (les paramètres universels en cercles et les paramètres individuels en croix). Les petits symboles correspondent aux systèmes de 256 particules et les grands à ceux de 864 particules.

Elément	$\alpha_U$	$R_U$	$T$ (K)	$\Omega$	$r_{\min}$	$\tau$ (ps)	$D_U \tau / r_{\min}^2$
Li	3,546	0,190	462	22,38	3,281	0,441	$4,53 \cdot 10^{-2}$
Na	3,074	0,279	371	40,14	3,975	1,085	$2,87 \cdot 10^{-2}$
K	2,806	0,394	340	78,31	4,932	1,834	$2,87 \cdot 10^{-2}$
Rb	2,749	0,435	311	96,96	5,280	3,036	$5,06 \cdot 10^{-2}$
Cs	2,692	0,486	312	120,155	5,770	4,131	$4,79 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.11: Les paramètres universels ( $\alpha_U, R_U$ ) du pseudopotentiel de Fiolhais *et al.*, la température  $T$ , le volume atomique  $\Omega$  (en  $\text{\AA}^3$ ), la position du minimum du pseudopotentiel  $r_{\min}$ , le pas de temps  $\tau$  et le coefficient d'autodiffusion  $D_U$ .  $R_U$  et  $r_{\min}$  sont en  $\text{\AA}$ .

de température très étroits.

Dans ce paragraphe, nous présentons nos résultats ainsi que les résultats expérimentaux [40] et d'autres résultats théoriques, puis nous discutons leur dépendance en température. Le tableau 3.11 contient les coefficients d'autodiffusion des alcalins à la fusion, obtenus avec les paramètres universels du pseudopotentiel de Fiolhais. En comparant les résultats des tableaux 3.10 et 3.11, il est clair que  $D$  obtenu avec les paramètres individuels est plus proche des valeurs expérimentales que celui obtenu avec les paramètres universels. C'est pourquoi, dans la suite, nous ne considérons que les résultats obtenus avec la version des paramètres individuels. Avant de présenter la dépendance du coefficient d'autodiffusion  $D$  avec la température, il est intéressant de rappeler que la courbe de coexistence de phase liquide-gaz ne doit être explorée que sur la portion où la théorie microscopique des métaux liquides peut être utilisée. Les résultats de  $D$  présentés sur la figure 3.22 correspondent à un intervalle de températures réduit afin d'être comparés aux résultats expérimentaux. L'accord entre eux est excellent. Ceux qui sont présentés sur la figure 3.23 sont obtenus sur une plage de températures plus importante et sont comparés avec d'autres études théoriques pour Na, Rb et Cs [15, 60, 102]. Un comportement standard est observé pour tous les métaux alcalins et l'accord entre les différentes études théoriques est très bon.

Diverses formules ont été proposées pour traduire la variation de  $D$  en fonction de la température. Ces formulations peuvent être cataloguées selon deux lois : la loi Arrhenius déjà donnée par la relation (3.6) et la loi de puissance donnée par

$$D = D_f \left( \frac{T}{T_f} \right)^n, \quad (3.7)$$

où  $T_f$  et  $D_f$  représentent, respectivement, la température et le coefficient d'autodiffusion au point de fusion,  $n$  personnalise la variation du coefficient d'autodiffusion. Pour des raisons historiques, la loi Arrhenius a souvent été employée pour représenter les données expérimentales de  $D(T)$ , mais elle ne semble pas être valable pour les métaux alcalins. En effet, en employant le pseudopotentiel de Shaw, Tanaka [102] a constaté qu'une formule de type Arrhenius ne reflétait pas la variation du coefficient d'autodiffusion de Rb en fonction de la température tandis qu'elle était correcte pour l'argon. Afin de vérifier la validité de ces lois, nous avons tracé  $D(T)$  sur la figure 3.24 en échelle log – log pour tester la loi de puissance et dans les encadrés de cette figure nous avons également représenté  $\log D$  en fonction de  $T^{-1}$  pour tester la loi d'Arrhenius. Le

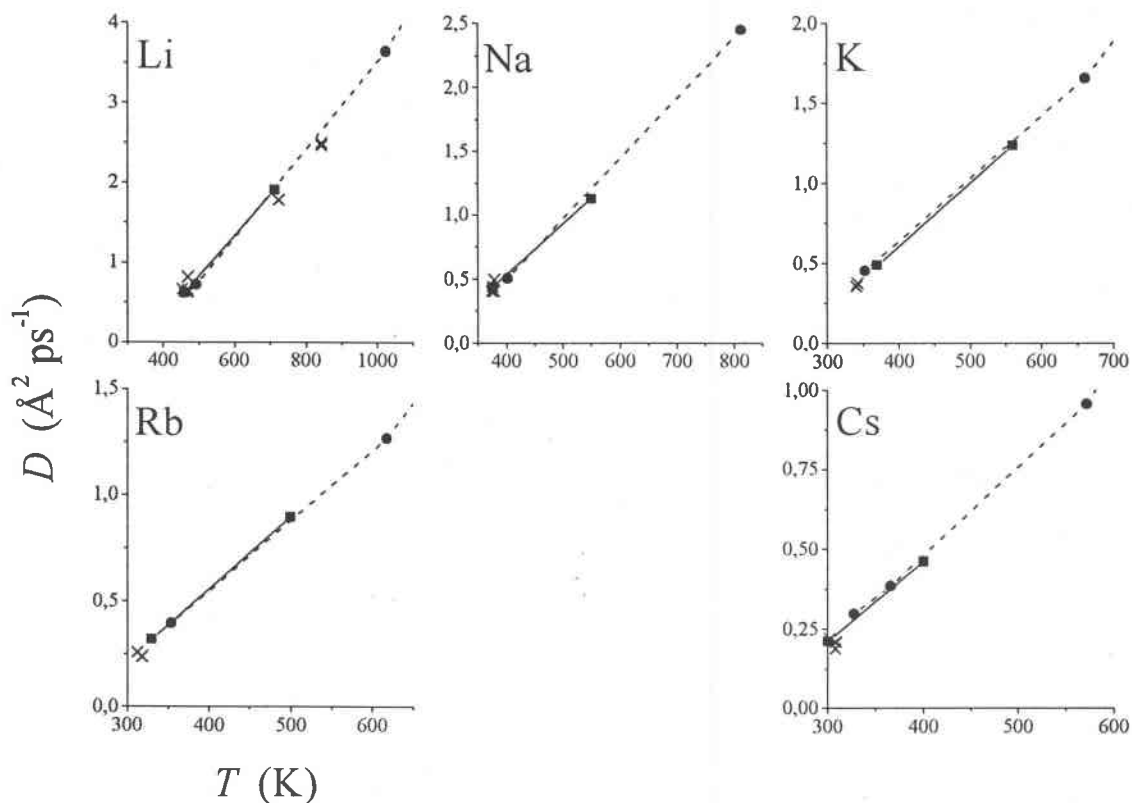


Figure 3.22: Le coefficient d'autodiffusion  $D$  en fonction de la température  $T$  le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. Les carrés correspondent aux expériences [40]. Les cercles correspondent à nos calculs et les croix représentent d'autres calculs faits avec d'autres potentiels ou méthodes pour Li [8, 28, 88], Na [12, 87, 88], K [12, 88], Rb [12, 88] et Cs [12, 61, 87, 88].

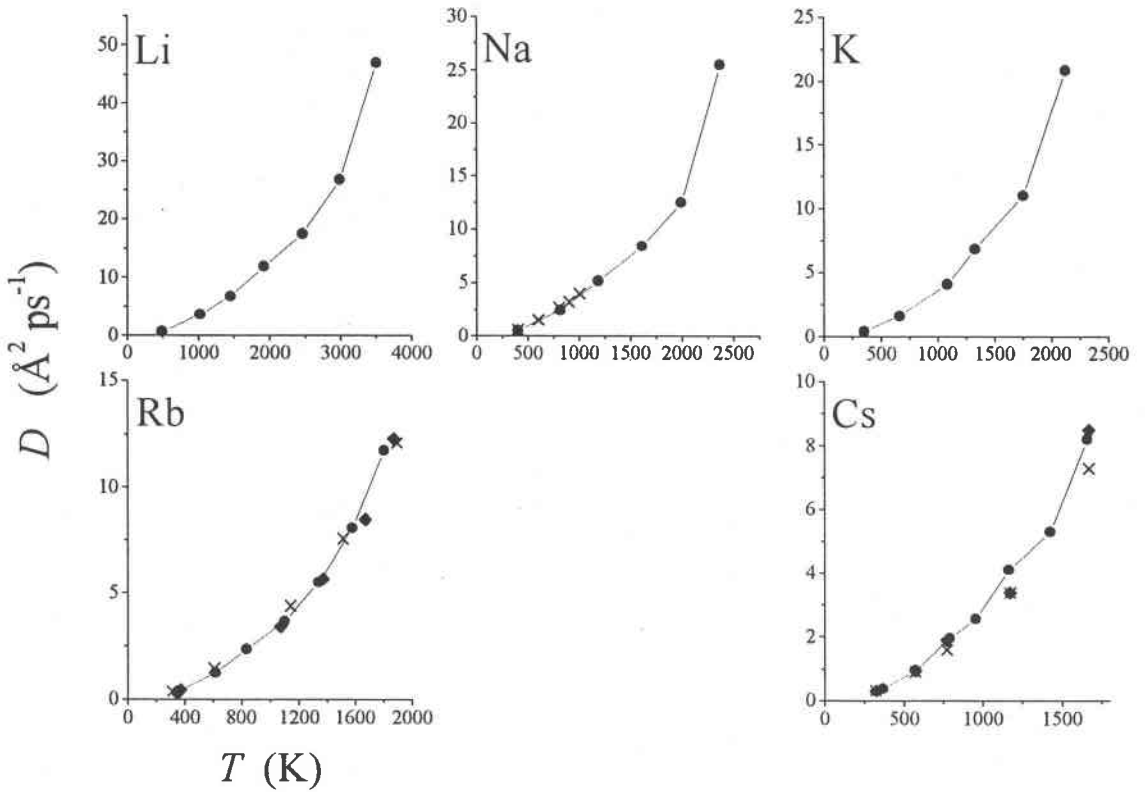


Figure 3.23: Le coefficient d'autodiffusion  $D$  en fonction de la température  $T$  le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur, comparé à des études similaires, pour un large intervalle de température. Les cercles représentent nos résultats, les croix représentent des travaux publiés pour Na [15], Rb [102] et Cs [42] et les losanges pour Rb [60] et Cs [42]. Notons que l'ensemble des résultats obtenus pour Cs par Gomez *et al.* [42] diffèrent des nôtres dans la description des effets de l'écrantage.

Elément	Ligne de coexistence		Ligne isochore	
	$D_f$	$n$	$D_f$	$n$
Li	0,625	2,039	0,804	1,603
Na	0,435	2,093	1,606	1,452
K	0,397	2,073	0,635	1,406
Rb	0,309	2,023	0,470	1,405
Cs	0,264	2,003	0,311	1,500

Tableau 3.12: Les coefficients  $D_f$  et  $n$  de la loi de puissance.  $D_f$  est en  $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$ .

long de la courbe de coexistence liquide-gaz (figure 3.24–(a)), nos résultats montrent clairement que la loi d'Arrhenius ne s'accorde pas pour tous les métaux alcalins. L'analyse de ces données soulève naturellement la question de la dépendance en densité. Les résultats suivant la ligne isochore (figure 3.24–(b)) pourraient nous aider à clarifier ce point. Si la loi de puissance est indéniablement meilleure, la différence entre les deux lois est plus petite, indiquant que le mécanisme de diffusion thermiquement activé et la loi d'Arrhenius ne peuvent pas être totalement éliminés sur une ligne isochore. De toute façon, il est impossible de préférer l'une des formules à l'autre puisque les deux lois coïncident aux incertitudes expérimentales ou statistiques près, tant que de petites variations de la température sont considérées.

Les coefficients  $D_f$  et  $n$  de la relation (3.7) sont indiqués dans le tableau 3.12. Nous constatons que  $n$  est environ égal à 2 pour tous les métaux alcalins le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, indiquant la présence d'un comportement universel, tandis que  $n$  se déduit à 1,5 avec une plus grande dispersion, suivant la ligne isochore où seule la température change. Il doit être mentionné que, si la courbe de coexistence de phase liquide-gaz du système réel correspond à une transformation bien précise sur le diagramme de phase, cette courbe ne coïncide pas nécessairement avec la courbe de coexistence du modèle. D'autre part, la température réelle du système simulé est légèrement différente de celle du départ de la simulation. De ce point de vue, l'étude le long de l'isochore permet de connaître parfaitement l'état thermodynamique du système. Ceci pour dire que les calculs sur le diagramme de phase d'un système avec des interactions qui dépendent de la densité s'avèrent être une tâche très difficile. Contrairement aux transformations isochores, les courbes de coexistence de phase liquides-gaz pourraient être mises en cause, mais nous pensons que la différence entre les courbes théoriques et expérimentales reste très faible. Pour terminer, il est intéressant de noter le comportement universel des cinq métaux alcalins sur la figure 3.24–(a).

### 3.3.5 Test de transférabilité du pseudopotentiel sur les grandeurs dynamiques

Nous avons déjà testé la transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais sur la structure statique de Rb le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. Nous examinons maintenant la transférabilité des trois versions, EC(I), EC(U1) et EC(U2) du pseudopotentiel sur la fonction d'autocorrélation des vitesses calculée par DM. Pour faire cette étude, nous cherchons l'importance que revêt la sensibilité du pseudopotentiel EC à la densité en examinant, pour Rb,

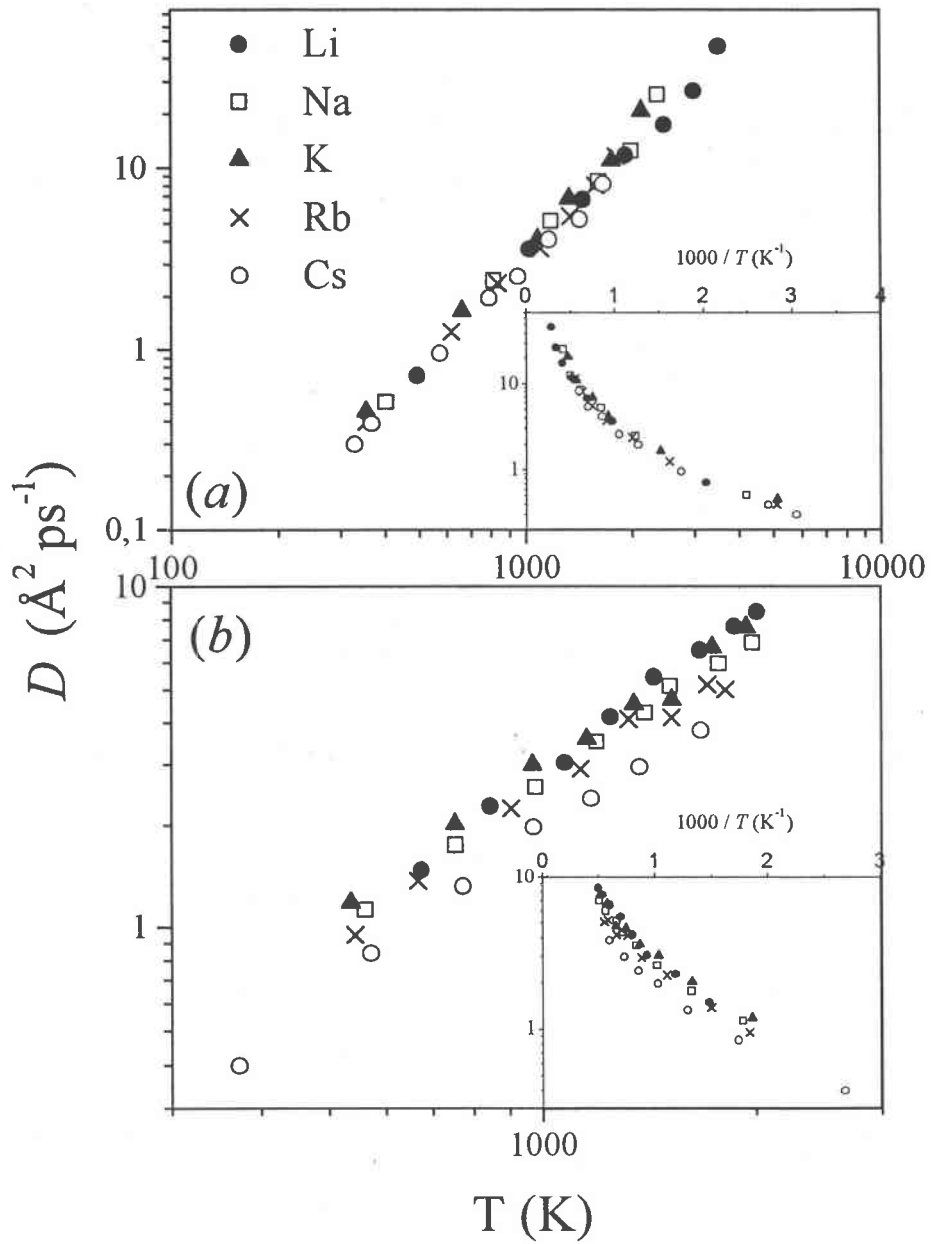


Figure 3.24: Le coefficient d'autodiffusion  $D$  en fonction de la température (a) le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur et (b) le long d'une ligne isochore, tracé en échelle log-log. Les encadrés représentent  $\log D$  en fonction de  $T^{-1}$ .

Type EC	Etat	$T$ (K)	$d$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$D$ ( $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
I	I	373	1,45	0,35
	II	773	1,28	1,78
	III	1373	0,99	6,03
U1	I	373	1,45	0,57
	II	773	1,28	2,39
	III	1373	0,99	6,49
U2	I	373	1,45	0,10
	II	773	1,28	1,71
	III	1373	0,99	3,96

Tableau 3.13: Le coefficient d'autodiffusion de Rb pour les états thermodynamiques caractérisés par la température  $T$  et la densité  $d$ .

l'évolution de VACF en fonction de la densité électronique. Comme dans le cas du facteur de structure, aucun modèle n'est invoqué pour calculer  $\varphi(t)$ . Nous disposons, avec la dynamique moléculaire, des meilleures conditions pour extraire des informations précises sur les propriétés dynamiques individuelles, et sur la VACF en particulier, et nous concentrons notre attention sur un point très important qui est la sensibilité du potentiel interionique aux variations de la densité. Nous montrons, sur la figure 3.25, les résultats de DM pour les trois catégories de paramètres. On voit tout d'abord un changement radical de la forme de la VACF quand la densité électronique diminue ou que  $T$  augmente. Les caractéristiques communes de  $\varphi(t)$  des métaux liquides simples près du point de fusion sont : un minimum négatif et des oscillations amorties qui suivent et qui sont dues à l'action des proches voisins de chaque atome.

Juste au-dessus du point de fusion, on peut voir sur la figure 3.25 que les positions des oscillations pour les trois paramétrages ne coïncident pas entre elles et que leurs amplitudes sont différentes. Il est évident que  $\varphi(t)$  calculée par le modèle EC(U2) ne prévoit pas la décroissance monotone à la plus basse densité électronique, comme cela est observé avec les deux autres modèles et comme cela a été montré dans d'autres travaux [92, 102].

La région de corrélation négative observée uniquement pour les fluides très denses peut être schématiquement interprétée comme la conséquence du rebond de la particule origine contre la cage formée par ses plus proches voisines. Cette image est compatible avec les modèles de l'état solide employés pour comprendre les mécanismes de la dynamique des particules dans les liquides simples. Les oscillations de  $\varphi(t)$  s'estompent quand la densité électronique diminue ou que la température augmente, tendant vers la courbe théorique dont la forme asymptotique est en  $t^{-3/2}$  aux temps longs. L'image que l'on peut donner du comportement dynamique d'un liquide aux faibles densités électroniques est alors la suivante : les particules en avant de la particule origine sont poussées alors que les particules à l'arrière sont entraînées, de sorte que la particule origine se déplace sur de longues distances sans collisions.

Par ailleurs, nous avons montré dans le tableau 3.13 le coefficient d'autodiffusion  $D$  donné par l'intégration sous la surface de la courbe de VACF. Il se trouve que  $D$  est sensible au potentiel interionique employé dans la simulation et que sa dépendance en densité est plus importante



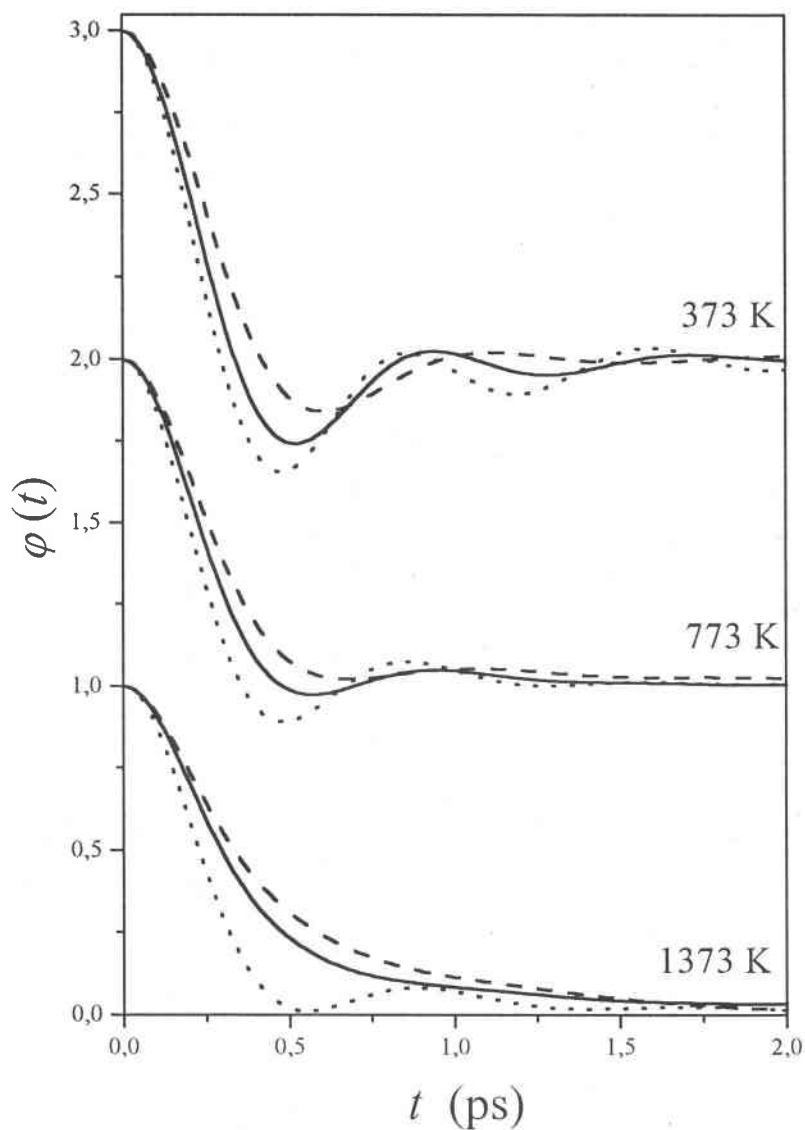


Figure 3.25: VACF normée pour Rb avec les paramètres EC(I) (trait plein), EC(U1) (tirets) et EC(U2) (pointillés) du potentiel de Fiolhais *et al.* Pour chaque température, les courbes sont décalées d'une unité.

pour le modèle EC(U2) que pour le modèle EC(I), respectivement 40 et 17 fois entre les deux densités extrêmes. En revanche, nos résultats obtenus avec le modèle EC(I) sont en excellent accord avec les calculs de DM de Kahl [59, 60].

Finalement, la dépendance en densité des paramètres du pseudopotentiel EC(U2) a un effet indésirable sur le comportement dynamique des métaux liquides. Alors que la dépendance en densité de la fonction diélectrique du gaz d'électrons semble être satisfaisante pour décrire les propriétés structurales et dynamiques le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur, son incorporation dans les paramètres du pseudopotentiel EC mène à des comportements physiques inacceptables du facteur de structure et de la VACF. En fait, le modèle EC(U2) pourrait prédire ces propriétés si une plus grande densité électronique effective était employée au lieu de la vraie densité. Ces inconvénients n'apparaissent pas avec les paramètres EC(I) et EC(U1) qui sont indépendants de la densité.

### 3.3.6 Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté une étude des propriétés statiques et dynamiques des métaux liquides avec leur variation en fonction de la température pour les métaux alcalins. La dynamique moléculaire a été employée avec le potentiel interionique dérivé du pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* et l'écrantage d'Ichimaru et Utsumi. Cette étude confirme la capacité du pseudopotentiel de Fiolhais à décrire les interactions dans les métaux alcalins dans un large domaine du diagramme de phase. En étudiant les propriétés dynamiques le long d'une ligne isochore et de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, nous avons observé l'influence relative de la température et de la densité sur la VACF, le spectre de fréquences, la fonction mémoire et le coefficient d'autodiffusion. Premièrement, "l'effet de cage" est principalement gouverné par l'effet de densité, alors que seule la température peut l'annihiler. Deuxièmement, la fonction mémoire devient rapidement négative au fur et à mesure que la température augmente, avec un comportement différent selon que le système est au voisinage du point de fusion ou non. Ce comportement exige d'autres investigations afin de comprendre quels sont les mécanismes microscopiques prédominants. Troisièmement, la loi Arrhenius ne permet pas de décrire les variations du coefficient d'autodiffusion en fonction de la température de façon convaincante, contrairement à une loi de puissance. Pour vérifier ce point, les mesures du coefficient d'autodiffusion des métaux alcalins liquides à hautes températures seraient très utiles. Rb et Cs, dont la structure a déjà été bien étudiée le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur, sont représentatifs de l'ensemble des métaux alcalins pour lesquels un comportement universel semble exister. Une poursuite de l'étude de leurs propriétés dynamiques individuelles et collectives dans d'autres domaines du diagramme de phase serait certainement aussi d'une grande utilité.

$T$ (K)	323	373	573	773	973	1173	1373	1673
$\sigma$	5,179	5,170	5,133	5,038	4,989	4,876	4,755	4,479
$\varepsilon$	1,445	1,591	1,703	1,946	2,286	2,738	3,364	5,742
$\tau$	6,400	6,289	5,843	5,365	4,902	4,377	3,851	2,777
$\tau^2 A_2$	697,51	655,93	515,55	401,86	302,83	219,48	156,01	65,04
$\tau^4 A_4$	1084780	991468	725468	519421	346600	214723	134624	30963
$a$	2,287	2,325	2,555	2,782	2,959	3,146	3,383	3,650
$b$	3,434	3,342	2,927	2,499	1,960	1,246	9,647	2,211
$D$	0,264	0,320	0,708	1,289	1,989	3,034	4,594	7,706
$D^{DM}$	0,277	0,383	0,847	1,635	2,382	4,024	5,775	8,457

Tableau 3.14: Les états thermodynamiques examinés pour Cs.  $\sigma$  en Å et  $\varepsilon$  en  $10^{-21}$  J sont, respectivement, la position du premier nœud et la profondeur du puits du potentiel. L'échelle du temps  $\tau$  ( $= \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ ) en ps nous permet de déterminer les deuxième et quatrième moments,  $A_2$  et  $A_4$ , du modèle. Les fréquences du saut  $a$  et de vibration  $b$  sont présentées en  $\text{ps}^{-1}$  et le coefficient d'autodiffusion est exprimé en  $\text{Å}^2 \text{ps}^{-1}$ .

### 3.4 Propriétés dynamiques individuelles et collectives des métaux liquides monovalents et divalents : étude avec les modèles analytiques

#### 3.4.1 Modèle de Tankeshwar, Singla et Pathak

Nous présentons, dans ce paragraphe, les propriétés dynamiques individuelles obtenues par un modèle analytique simple [92, 104] qui a déjà été décrit dans le paragraphe 1.2.5 du premier chapitre. Pour expliquer le mécanisme de saut dans le cas de la diffusion atomique, l'espace des configurations du système est considéré comme un ensemble de cellules caractérisées par des minima locaux sur une surface d'énergie potentielle du système [124]. Dans chaque cellule, les particules exécutent des oscillations harmoniques de fréquence de vibration fixe  $b$  et les particules peuvent passer d'une cellule à l'autre avec une fréquence de saut  $a$ . La modélisation de la VACF et du coefficient d'autodiffusion qui en résulte repose sur le lien qui existe entre les fréquences de saut et de vibration aux deux premiers moments  $A_2$  et  $A_4$  qui gouvernent le comportement de la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$  aux temps courts (relations (1.69) et (1.70)).

Dans notre étude, nous avons utilisé le pseudopotentiel de Fiolhais avec ses paramètres individuels et la fonction de correction du champ local de Farid *et al.* [36]. Dans un souci de clarté et pour éviter toute redite, nous ne présentons que les résultats du césium au voisinage de son point de fusion et le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, sachant qu'il est représentatif des autres métaux alcalins. La DM est utile pour examiner l'influence du potentiel interionique sur les propriétés dynamiques et pour effectuer la comparaison des résultats du modèle analytique, puisque les résultats de simulation constituent une véritable expérience par le calcul.

Dans le tableau 3.14, on voit qu'en s'approchant du point critique la fréquence de saut  $a$  augmente tandis que la fréquence de vibration  $b$  diminue. Cependant, entre 1173 et 1373 K,

$b$  subit une variation qui ne s'explique que par un changement de régime dans le comportement dynamique du métal liquide et un changement de la forme fonctionnelle (relations (1.68) et (1.72)) contrôlée par le signe de la quantité  $5A_2^2 - A_4$ . Une telle évolution des quantités  $a$  et  $b$  est en accord avec le modèle de Zwanzig [124] permettant de décrire le mécanisme de saut dans la diffusion atomique.

### Fonction d'autocorrélation des vitesses

Sur le tracé de la fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$ , figure 3.26, nous remarquons qu'au voisinage du point de fusion, la VACF présente des oscillations alors qu'à plus haute température, elle est uniformément amortie. L'interprétation physique déjà évoquée ailleurs est basée sur le fait qu'à faible température et forte densité, les particules emprisonnées dans une cage ne peuvent pas se mouvoir facilement. Ceci se traduit par de la rétrodiffusion, c'est-à-dire un minimum négatif de la VACF. Lorsque la température augmente ou que la densité diminue, les particules se meuvent plus facilement et cela se traduit, sur la VACF, par une décroissance monotone de  $\varphi(t)$ . Tout l'intérêt du modèle et de l'étude en général est de trouver la limite entre les deux régimes. En référence aux résultats de DM, le comportement de  $\varphi(t)$  est reproduit avec une très bonne précision aux temps courts et aux temps longs. En revanche, le modèle montre ses limites pour le comportement de la VACF aux valeurs intermédiaires du temps. L'évolution dans le temps de la fonction d'autocorrélation des vitesses est en conformité avec les résultats de simulation.

### Densité spectrale

La figure 3.27 montre la comparaison entre la densité spectrale normée  $\varphi(\omega) = \tilde{\Psi}(\omega)/\tilde{\Psi}(0)$  obtenue avec le modèle analytique et celle qui est issue de la DM. On peut noter qu'au voisinage du point de fusion, un pic principal se détache à la valeur de  $3\text{ps}^{-1}$  indiquant une fréquence de vibration privilégiée. Lorsque la température augmente ou que la densité diminue, le pic se déplace vers l'origine traduisant la disparition des vibrations des ions qui est assez vite remplacée par leur diffusion. En augmentant la température le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz, nous observons que  $\varphi(\omega)$  obtenue avec le modèle analytique s'approche de plus en plus des résultats de DM. Bien qu'à proximité du point critique, les courbes obtenues par le modèle et par la simulation deviennent presque confondues. Il est clair que le modèle a cependant tendance à accentuer les spécificités du système aux faibles fréquences et qu'aux fréquences élevées, les deux courbes coïncident.

### Fonction mémoire

Sur la figure 3.28, nous présentons, pour différentes températures, la fonction mémoire normée  $M_N(t)$  obtenue par le modèle analytique qui s'avère être en bon accord avec nos résultats obtenus par DM. Au voisinage du point de fusion, nous remarquons que  $M_N(t)$  est une fonction positive, alors qu'elle devient partiellement négative lorsqu'on augmente la température ou qu'on diminue la densité. Nous pouvons noter aussi qu'aux temps courts, les différentes courbes présentent la

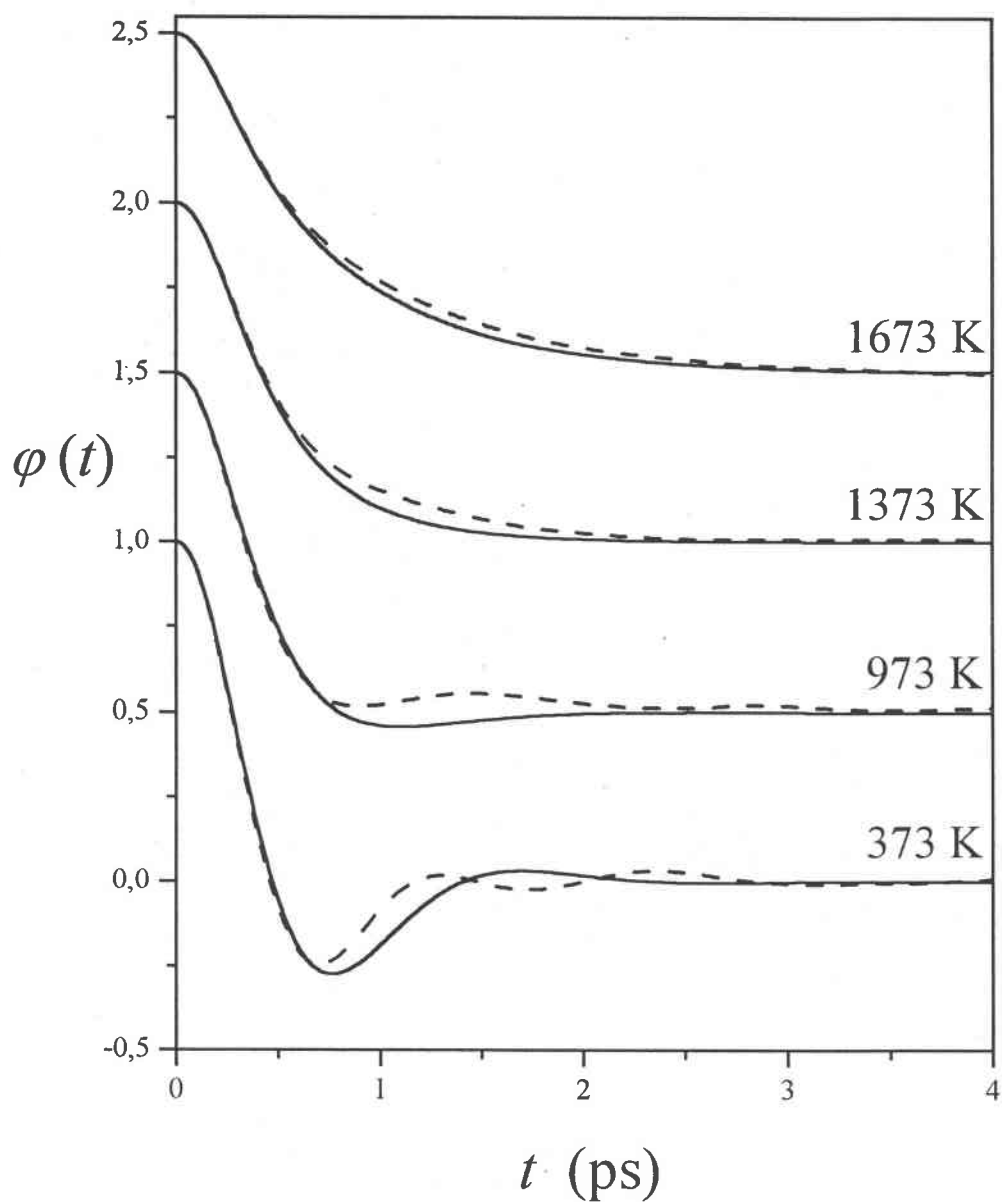


Figure 3.26: VACF normée pour Cs et pour quatre températures le long de la courbe de co-existence de phase liquide-vapeur. En trait plein, les résultats obtenus avec le modèle analytique et, en tirets, ceux obtenus par nos simulations de dynamique moléculaire.

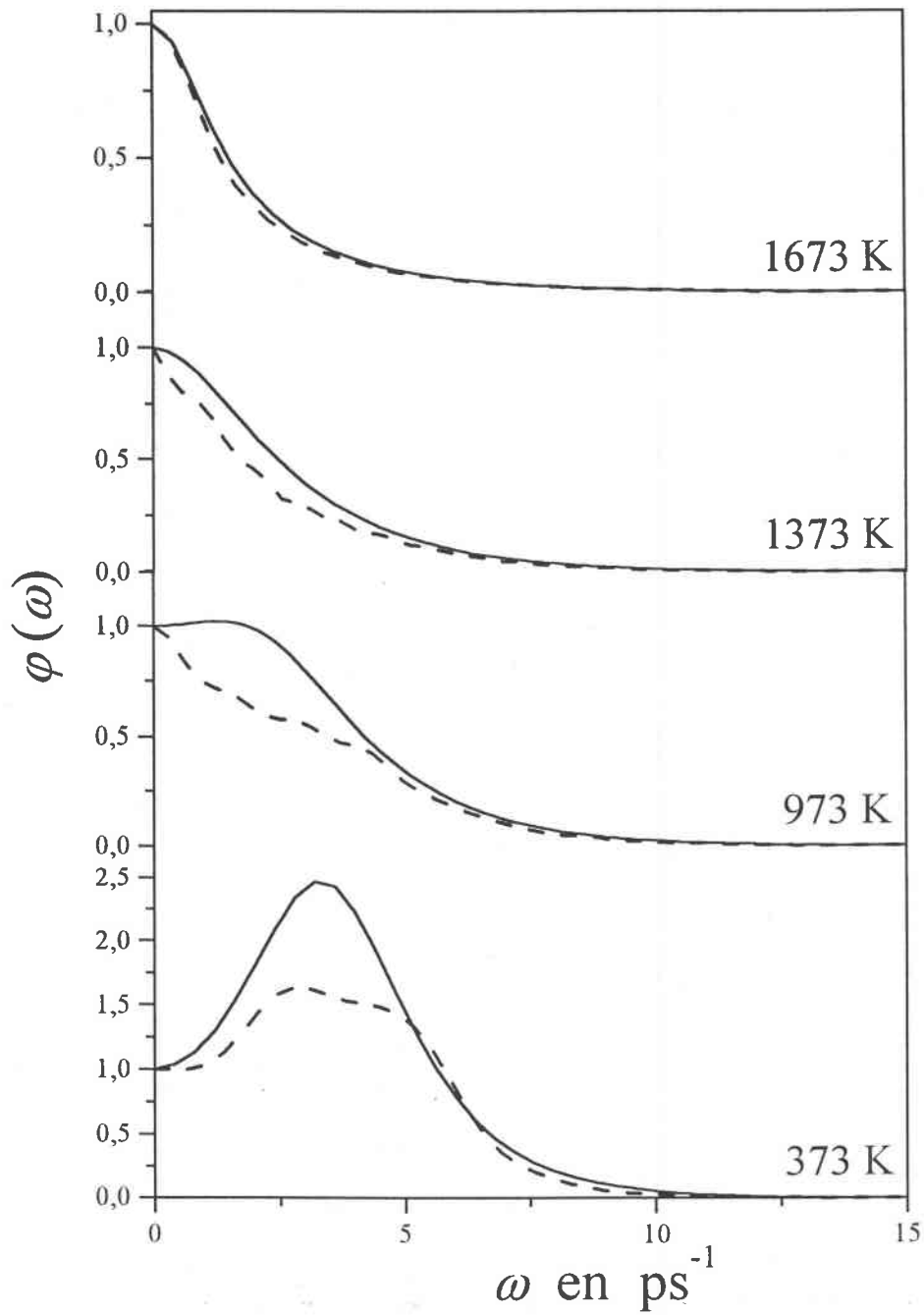


Figure 3.27: La densité spectrale normée de Cs pour quatre températures le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur. En trait plein, les résultats obtenus par le modèle analytique et, en tirets, ceux obtenus par nos simulations de dynamique moléculaire.

même atténuation rapide qui témoigne de l'absence de corrélation dans les contributions binaires, mais que des différences apparaissent pour les temps plus longs, attribuées aux contributions de couplage des modes. Notons qu'à partir des résultats exposés dans ce paragraphe, nous aboutissons à des observations similaires pour le sodium le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz (voir la figure 3.20).

### Coefficient d'autodiffusion

Bien que des différences significatives soient observées entre les résultats de la VACF obtenus par simulation et par le modèle analytique près du point de fusion, cela affecte peu les résultats du coefficient d'autodiffusion. A la fusion, ils ont pratiquement les mêmes valeurs que les données expérimentales [58]  $D \sim 0,235 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Pour étendre la comparaison, citons deux autres résultats obtenus par des méthodes plus élaborées qui sont  $0,23$  [26] et  $0,32 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [42]. Lorsqu'on s'approche du point critique, la différence entre les résultats du modèle et de la DM augmente légèrement alors qu'on devrait s'attendre à observer le contraire compte tenu que les courbes de la VACF sont plus ressemblantes à haute température qu'à basse température. Il faut bien convenir que cela doit être dû aux approximations trop grossières du modèle analytique.

## 3.4.2 Modèles viscoélastique et hydrodynamique

### Généralités

Après avoir considéré, dans le paragraphe précédent, un modèle susceptible de décrire les propriétés dynamiques individuelles des liquides, nous allons maintenant examiner les résultats de deux modèles, les modèles viscoélastique et hydrodynamique, qui sont mis en œuvre pour décrire les propriétés dynamiques collectives des liquides. Ici, nous n'aurons pas recours à la DM, mais uniquement à divers modèles analytiques ou semi analytiques. En ce qui concerne les interactions interioniques, nous faisons appel au pseudopotentiel de Fiolhais. Or, pour calculer les propriétés dynamiques avec les modèles viscoélastique et hydrodynamique, on doit connaître au préalable le facteur de structure statique qui sera déterminé au moyen de l'équation intégrale SMSA (relation (2.71)).

Nous présentons dans ce paragraphe une étude comparative des résultats en nous intéressant plus précisément au facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et à la fonction de diffusion intermédiaire normée  $F_N(\mathbf{q}, t)$  du lithium. Ce n'est certes pas l'élément le plus représentatif des métaux alcalins, mais on dispose de résultats expérimentaux précis de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  au voisinage de sa température de fusion ( $T = 473 \text{ K}$ ,  $\rho = 511 \text{ kg m}^{-3}$ ) [96] et de résultats théoriques de  $F_N(\mathbf{q}, t)$  obtenus par dynamique moléculaire [27].

Rappelons que le modèle viscoélastique est valable sur toute la gamme des valeurs de  $q$  et  $\omega$ , alors que le modèle hydrodynamique n'est applicable que pour  $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$ . Dans le régime hydrodynamique, les paramètres contenus dans la relation (1.169) ont une signification physique précise. Or, pour la plupart des liquides métalliques, nous ne disposons ni de données expérimentales ni de résultats théoriques correspondant à la région des très petites valeurs de  $q$  ( $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$ ). Néanmoins, pour des plus grandes valeurs de  $q$ , le modèle hydrodynamique

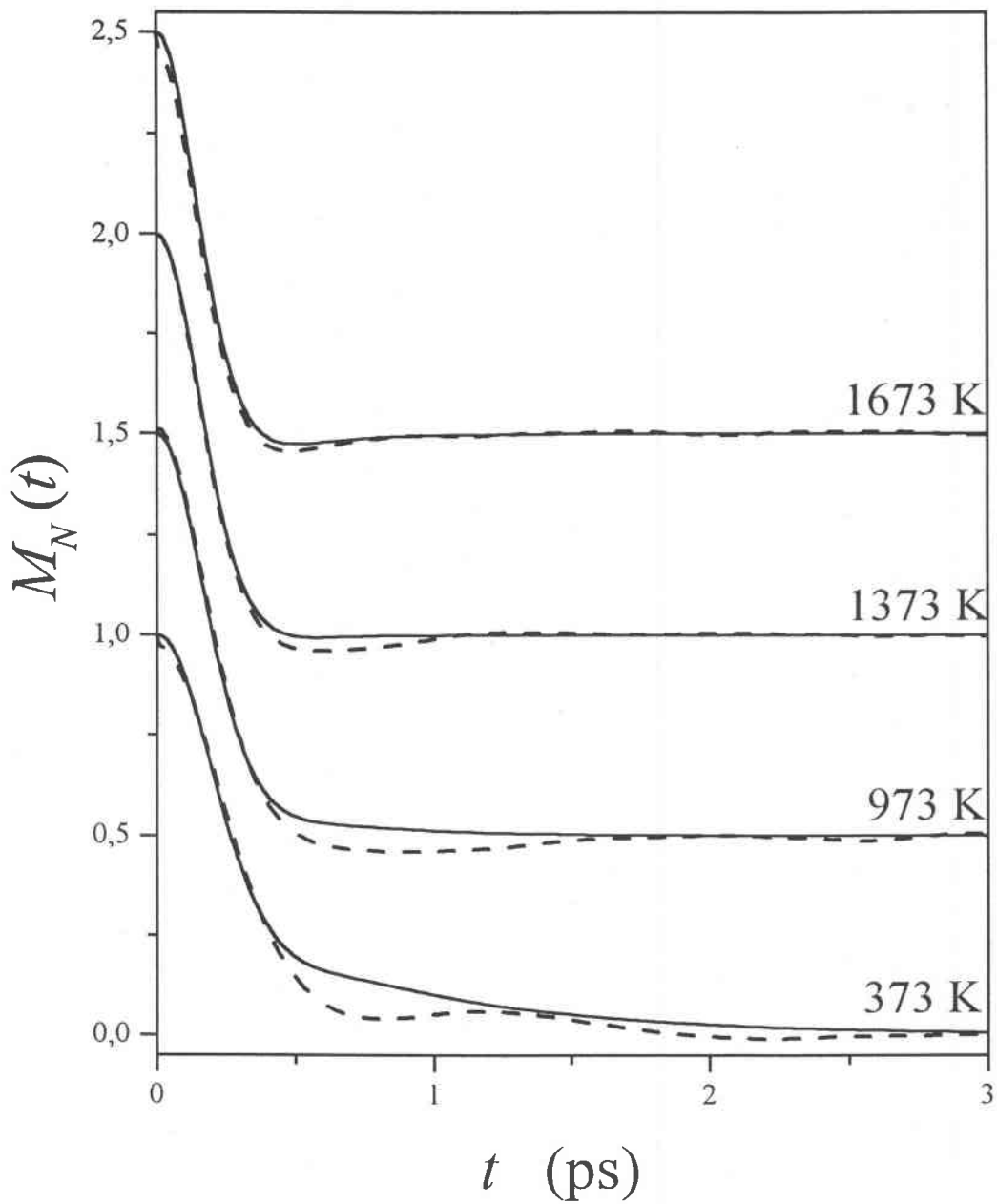


Figure 3.28: La fonction mémoire normée de la VACF de Cs pour quatre températures le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur. En trait plein, les résultats obtenus par le modèle analytique et, en tirets, ceux obtenus par les simulations de dynamique moléculaire.



$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$S(q)$	$v_s$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$\eta_l$ (Pas)	$D_T$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
0,75	0,029	(5095) [5095]	( $1,45 \cdot 10^{-4}$ ) [ $5,40 \cdot 10^{-6}$ ]	( $0,90 \cdot 10^{-7}$ ) [ $2,01 \cdot 10^{-6}$ ]
1,25	0,055	(4337) [3773]	( $6,50 \cdot 10^{-5}$ ) [ $0,10 \cdot 10^{-4}$ ]	( $1,20 \cdot 10^{-6}$ ) [ $1,10 \cdot 10^{-6}$ ]

Tableau 3.15: Les paramètres du modèle hydrodynamique ajustés sur l'expérience [96], entre parenthèses, et sur le modèle viscoélastique, entre crochets, pour deux valeurs de  $q$ .

reste utilisable à condition d'ajuster les trois paramètres suivants (voir paragraphe 1.4.5 du chapitre 1) : la vitesse du son  $v_s$ , la diffusivité thermique  $D_T = \kappa/\rho_0 c_p$  et la viscosité  $\eta_l = 4\eta/3 + \eta_v$ . Naturellement, au-dessus de  $0,04 \text{ nm}^{-1}$ , ces paramètres perdent leur signification physique.

**Facteur de structure dynamique** Dans le but d'examiner les avantages respectifs des deux modèles, nous calculons tout d'abord le facteur de structure dynamique avec le modèle viscoélastique, puis nous ajustons les paramètres du modèle hydrodynamique, respectivement sur le facteur de structure dynamique expérimental [96] et sur celui du modèle viscoélastique. Les comparaisons croisées devraient permettre de dégager certaines spécificités des deux modèles.

La figure 3.29 montre les allures générales des fonctions  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et de  $F(\mathbf{q}, t)$  en trois dimensions obtenues par le modèle viscoélastique. Les pics de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sont caractéristiques des excitations collectives qui se produisent pour des vecteurs de transfert assez grands. Si les pics associés au régime hydrodynamique (faibles valeurs de  $q$  et de  $\omega$ ) n'apparaissent pas sur cette figure, c'est que leur intensité est très faible. Remarquons que, pour  $t = 0$ , la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  s'identifie au facteur de structure statique  $S(\mathbf{q})$ , et, au fur et à mesure que  $t$  augmente, les oscillations s'atténuent rapidement vers zéro.

Sur la figure 3.30 sont présentés le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  obtenu par le modèle viscoélastique en comparaison avec l'expérience [96], ainsi que celui du modèle hydrodynamique dont les paramètres ont été ajustés une fois sur l'expérience et une autre fois sur le modèle viscoélastique. Le modèle viscoélastique prédit assez bien la position du pic de Brillouin, surtout à la valeur  $q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ , mais plutôt mal les amplitudes des pics de Brillouin et de Rayleigh à l'origine. Quant au modèle hydrodynamique, il ajuste correctement le pic de Brillouin mais pas celui de Rayleigh. Notons que, pour reproduire la position du pic de Brillouin, il faut essentiellement jouer sur la vitesse du son puisque  $\omega = v_s q$ . Quant à l'ajustement de la hauteur du pic de Rayleigh, il se fait en faisant varier le paramètre  $D_T$  et pour celui de la hauteur du pic de Brillouin il est nécessaire d'ajuster le paramètre  $\eta_l$ . Nous avons reporté, dans le tableau 3.15, les valeurs de ces paramètres ajustés au mieux sur l'expérience et sur le modèle viscoélastique, pour le lithium à  $q = 0,75$  et  $1,25 \text{ \AA}^{-1}$  sachant que le rapport des chaleurs spécifiques est  $\gamma = 1,0654$ . Meilleur sera l'ajustement de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , meilleures seront les valeurs des paramètres  $v_s$ ,  $D_T$  et  $\eta_l$  nécessaires pour calculer la fonction de diffusion intermédiaire  $F_N(\mathbf{q}, t)$ .

Dans ce qui suit, nous comparons qualitativement, sur la figure 3.30, les différentes courbes de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Ces comparaisons nous permettront de voir ultérieurement l'influence des particularités

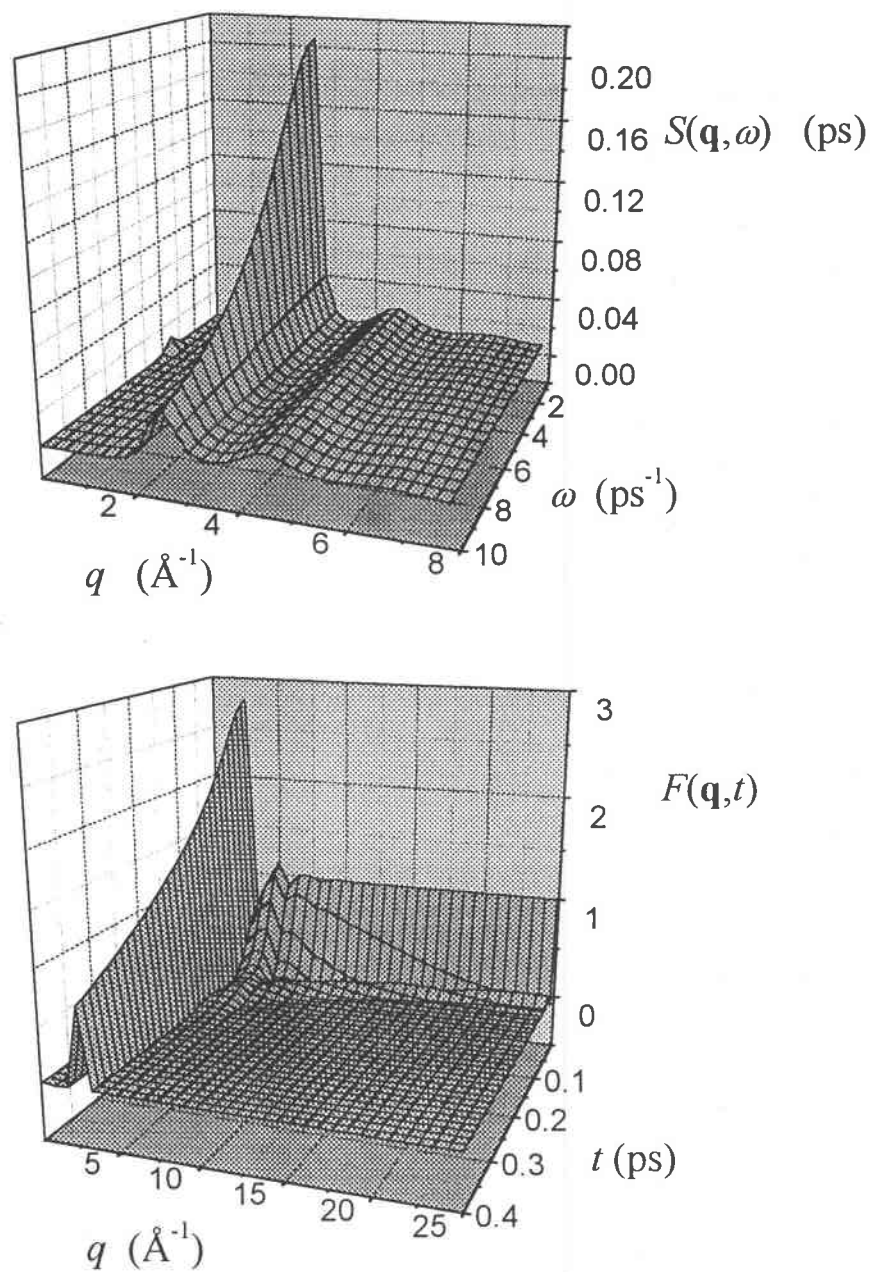


Figure 3.29: Allures du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$ , obtenus par le modèle viscoélastique, pour le lithium au voisinage de sa température de fusion.

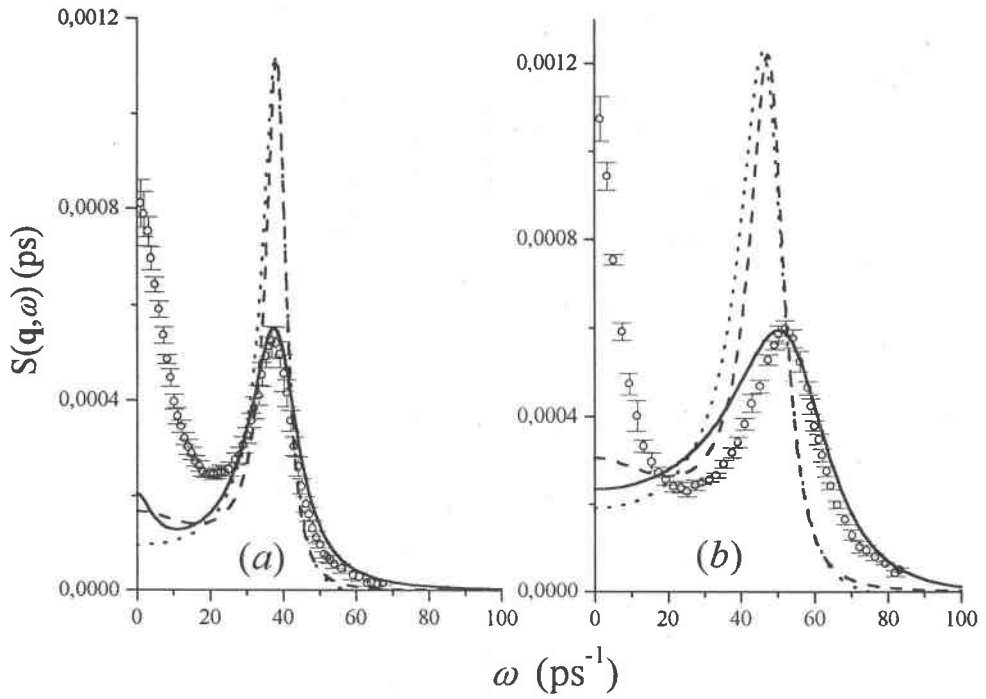


Figure 3.30: Facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  pour le lithium au voisinage de la température de fusion, calculé avec le modèle viscoélastique (tirets) et comparé avec l'expérience [96] (cercles). Pour affiner nos résultats, nous traçons également  $S(\mathbf{q}, \omega)$  calculé avec le modèle hydrodynamique ajusté sur l'expérience (trait plein) et sur le modèle viscoélastique (pointillés). Les courbes (a) sont pour  $q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$  et les courbes (b) sont pour  $q = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ .

de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sur  $F(\mathbf{q}, t)$  :

- La comparaison entre les résultats du modèle viscoélastique et les résultats expérimentaux montre que la hauteur du pic de Rayleigh, à  $\omega = 0$ , obtenu avec le modèle viscoélastique est trop petite, tandis que la hauteur du pic de Brillouin est deux fois plus haute que l'expérience. Sa position est correctement reproduite pour  $q = 0,75\text{\AA}^{-1}$  et légèrement décalée vers la gauche pour  $q = 1,25\text{\AA}^{-1}$ .
- Comme nous l'avons déjà dit, le modèle hydrodynamique ne permet pas d'ajuster exactement les mesures expérimentales. Les différences qui apparaissent au niveau du pic de Rayleigh ne peuvent en aucun cas être réduites.
- En revanche, il est plus facile d'ajuster avec le modèle hydrodynamique les résultats fournis par le modèle viscoélastique, bien que de faibles différences persistent sur la pic de Rayleigh.

**Fonction de diffusion intermédiaire** Nous avons tracé, sur la figure 3.31, les fonctions de diffusion intermédiaires normées  $F_N(\mathbf{q}, t)$  obtenues pour  $q = 0,75$  et  $1,25\text{\AA}^{-1}$  en utilisant, d'une part, la forme analytique du modèle viscoélastique donnée dans l'annexe C et, d'autre part, celle du modèle hydrodynamique (relation (1.167)). Comme pour  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , les paramètres du modèle hydrodynamique ont été ajustés, d'une part, sur l'expérience et, d'autre part, sur le modèle viscoélastique. Nos résultats sont confrontés aux travaux théoriques de dynamique moléculaire [27] qui sont les seuls disponibles, à notre connaissance. En effet, nous ne pouvons pas faire une comparaison complète car les calculs de DM sont effectués avec un potentiel issu de la méthode NPA (Neutron-Pseudo-Atome) et non du pseudopotentiel de Fiolhais. Par ailleurs, les calculs de DM dont nous disposons ont été montrés uniquement pour la valeur  $q = 1,02\text{\AA}^{-1}$  comprise entre les valeurs ( $0,75$  et  $1,25\text{\AA}^{-1}$ ) utilisées dans cette étude. Par conséquent, la comparaison sera ici aussi qualitative, même si l'on peut mesurer l'influence des particularités de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sur  $F_N(\mathbf{q}, t)$  :

- Par rapport à la DM, les modèles analytiques fournissent des fonctions de diffusion intermédiaires dont les amplitudes sont globalement plus importantes et dont les oscillations sont sensiblement plus dilatées. Seule l'allure de  $F_N(\mathbf{q}, t)$  aux temps inférieurs à  $0,05$  ps est une particularité commune à toutes les courbes.
- La comparaison entre la courbe de  $F_N(\mathbf{q}, t)$  du modèle viscolélastique et celle du modèle hydrodynamique, dont  $S(\mathbf{q}, \omega)$  a été ajusté sur le facteur de structure dynamique du modèle viscoélastique, est aussi instructive, puisque les seules différences observables se situent aux faibles valeurs de  $\omega$ , sur  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , et se répercutent sur le premier minimum de  $F_N(\mathbf{q}, t)$ .
- L'influence des paramètres du modèle hydrodynamique est clairement visible, à la fois sur le facteur de structure dynamique et sur la fonction de diffusion intermédiaire. Nous voyons en particulier qu'une réduction de 50% du pic de Brillouin, sur  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , se traduit

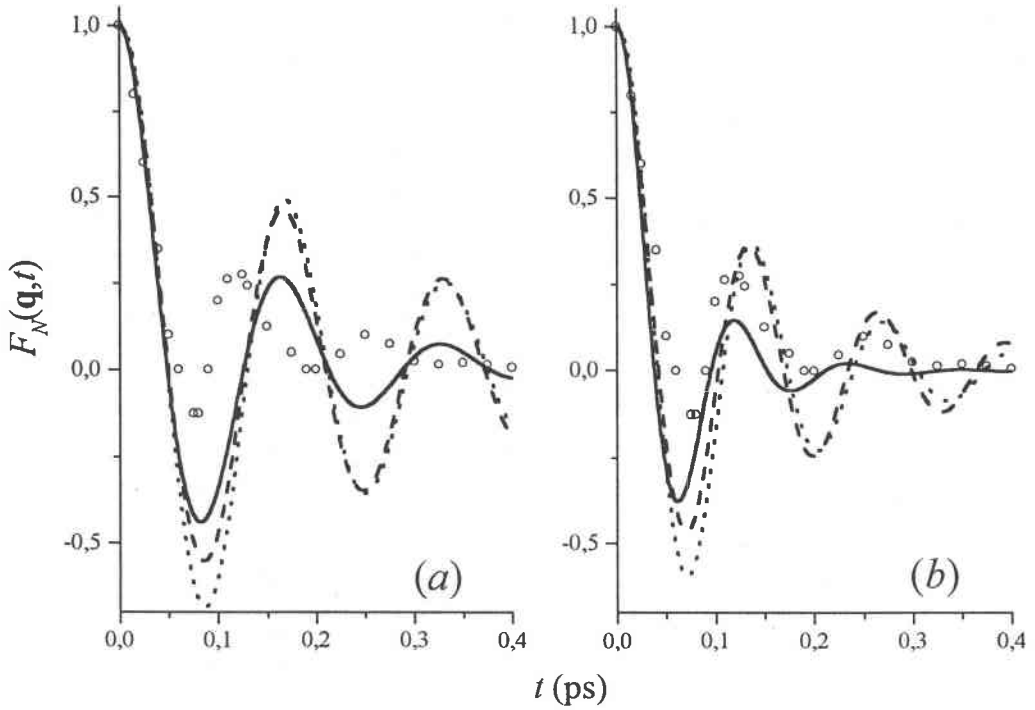


Figure 3.31: Fonction de diffusion intermédiaire normée  $F_N(\mathbf{q}, t)$ , pour le lithium, au voisinage de la température de fusion, calculée avec le modèle viscoélastique (tirets), pour  $q = 0,75$  et  $1,25\text{\AA}^{-1}$  (courbes (a) et (b) respectivement), et comparée aux résultats de simulations [27] (cercles) pour  $q = 1,02\text{\AA}^{-1}$ . Pour compléter la comparaison, nous traçons également  $F_N(\mathbf{q}, t)$  calculé avec le modèle hydrodynamique ajusté sur l'expérience [96] (trait plein) et sur le modèle viscoélastique (pointillés).

par un amortissement des oscillations sur  $F_N(\mathbf{q}, t)$ , alors qu'un décalage vers les grandes valeurs de  $\omega$  se traduit par un déphase des oscillations vers les faibles valeurs de  $t$ .

### Influence des paramètres du modèle hydrodynamique

Dans le but d'examiner plus attentivement l'influence des paramètres du modèle hydrodynamique sur la fonction de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et sur la fonction de diffusion intermédiaire normée  $F_N(\mathbf{q}, t)$ , nous ajustons le facteur de structure dynamique expérimental avec un modèle hydrodynamique en introduisant artificiellement deux paramètres,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ , à la place du paramètre  $\gamma$ . Les nouvelles expressions de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et de  $F_N(\mathbf{q}, t)$ , qui remplacent celles du chapitre 1, se

$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$D_T$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	$\eta_l$ (Pa.s)	$v_s$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,75	$1,754 \cdot 10^{-7}$	$8,437 \cdot 10^{-5}$	4898	7,32	1,40
1,25	$5,115 \cdot 10^{-8}$	$6,822 \cdot 10^{-5}$	4048	1,97	1,29

Tableau 3.16: Ajustement des paramètres du modèle hydrodynamique sur l'expérience [96] pour deux valeurs de  $q$ .

présentent sous la forme suivante :

$$\frac{S(\mathbf{q}, \omega)}{S(\mathbf{q})} = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1} \frac{D_T q^2}{\omega^2 + (D_T q^2)^2} + \frac{1}{2\pi\gamma_2} \left[ \frac{\Gamma q^2}{(\omega + v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + B(q) \left( \frac{\omega + v_s q}{(\omega + v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} - \frac{\omega - v_s q}{(\omega - v_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right) \right], \quad (3.8)$$

$$\frac{F(\mathbf{q}, t)}{F(\mathbf{q}, 0)} = \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1} \exp(-D_T q^2 t) + \frac{1}{\gamma_2} \exp(-\Gamma q^2 t) [\cos(v_s q t) + B(q) \sin(v_s q t)]. \quad (3.9)$$

Nous pouvons voir, sur les figures 3.32 et 3.33, que l'ajustement de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  expérimental est maintenant excellent.

L'étude a été effectuée sur Li pour  $q = 0,75$  et  $1,25 \text{\AA}^{-1}$  et les nouvelles valeurs des paramètres qui n'ont plus grand chose à voir avec les valeurs des grandeurs physiques qu'ils représentent sont indiquées dans le tableau 3.16. Pour voir leur influence sur  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et sur  $F_N(\mathbf{q}, t)$ , nous avons représenté ces deux fonctions pour trois valeurs des paramètres variant indépendamment l'un de l'autre. Les résultats sont illustrés sur les figures 3.32 et 3.33 et rassemblés dans le tableau 3.17.

### 3.4.3 Couplage des modes

Dans ce paragraphe, nous allons essayer d'approfondir l'étude de la fonction mémoire, par rapport au modèle simple développé dans la section 3.4.1, en utilisant la théorie du couplage des modes. Cette théorie fait intervenir la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  étudiée dans la section 3.4.2 comme quantité centrale. Pour déterminer  $F(\mathbf{q}, t)$ , nous n'utilisons pas le modèle hydrodynamique car il faudrait ajuster ses paramètres ( $\eta_l, D_T, v_s, \gamma_1$  et  $\gamma_2$ ) pour chaque valeur de  $q$ , ce qui constituerait une tâche compliquée. Nous utilisons, plutôt, le modèle viscoélastique déjà employé dans d'autres travaux [6] et dont nous disposons d'une forme analytique de  $F(\mathbf{q}, t)$  donnée en annexe C. Le point essentiel de la théorie du couplage de modes est le calcul de la fonction mémoire par superposition de deux contributions qui représentent deux régimes dynamiques distincts ayant leur propre temps de relaxation :

$$M(t) = M_B(t) + M_{MC}(t), \quad (3.10)$$

où  $M_B(t)$  est la contribution binaire et  $M_{MC}(t)$  la contribution du couplage des modes.

#### Contribution binaire

Les contributions binaires sont physiquement associées aux mécanismes de collision qui ont un caractère fortement local dans l'espace et dans le temps. Par conséquent, le choix de la forme de

$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,75	1,25	Commentaires
	Figure 3.32	Figure 3.33	
$D_T$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) courbes $A_1$ et $A_2$	$1,60 \cdot 10^{-7}$ ↓ $1,85 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$ ↓ $6 \cdot 10^{-8}$	L'augmentation de $D_T$ diminue la hauteur du pic de Rayleigh de $S(\mathbf{q}, \omega)$ et décale la courbe de $F_N(\mathbf{q}, t)$ vers le bas.
$\eta_l$ (Pa s) courbes $B_1$ et $B_2$	$6,50 \cdot 10^{-5}$ ↓ $1,16 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$ ↓ $7,39 \cdot 10^{-5}$	L'augmentation de $\eta_l$ diminue le pic de Brillouin, pour $S(\mathbf{q}, \omega)$ , et diminue l'amplitude de $F_N(\mathbf{q}, t)$ .
$v_s$ ( $\text{m s}^{-1}$ ) courbes $C_1$ et $C_2$	4500 ↓ 5200	3500 ↓ 4500	L'augmentation de $v_s$ décale le pic de Brillouin vers la droite pour $S(\mathbf{q}, \omega)$ et rapproche et décale les oscillations de $F_N(\mathbf{q}, t)$ vers la gauche.
$\gamma_1$ courbes $D_1$ et $D_2$	5 ↓ 9	1,8 ↓ 2,5	L'augmentation de $\gamma_1$ augmente le pic de Rayleigh de $S(\mathbf{q}, \omega)$ et décale le premier minimum de $F_N(\mathbf{q}, t)$ vers le haut, pour $q = 0,75 \text{\AA}^{-1}$ , et toute la courbe de $F_N(\mathbf{q}, t)$ vers le haut, pour $q = 1,25 \text{\AA}^{-1}$ .
$\gamma_2$ courbes $E_1$ et $E_2$	1,2 ↓ 1,6	1 ↓ 1,5	L'augmentation de $\gamma_2$ diminue le pic de Brillouin de $S(\mathbf{q}, \omega)$ , influe sur les minimum de $F_N(\mathbf{q}, t)$ , pour $q = 0,75 \text{\AA}^{-1}$ , et décale $F_N(\mathbf{q}, t)$ vers le haut, pour $q = 1,25 \text{\AA}^{-1}$ .

Tableau 3.17: Commentaires sur l'influence de la variation des paramètres ajustés du modèle hydrodynamique sur  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et  $F_N(\mathbf{q}, t)$ .

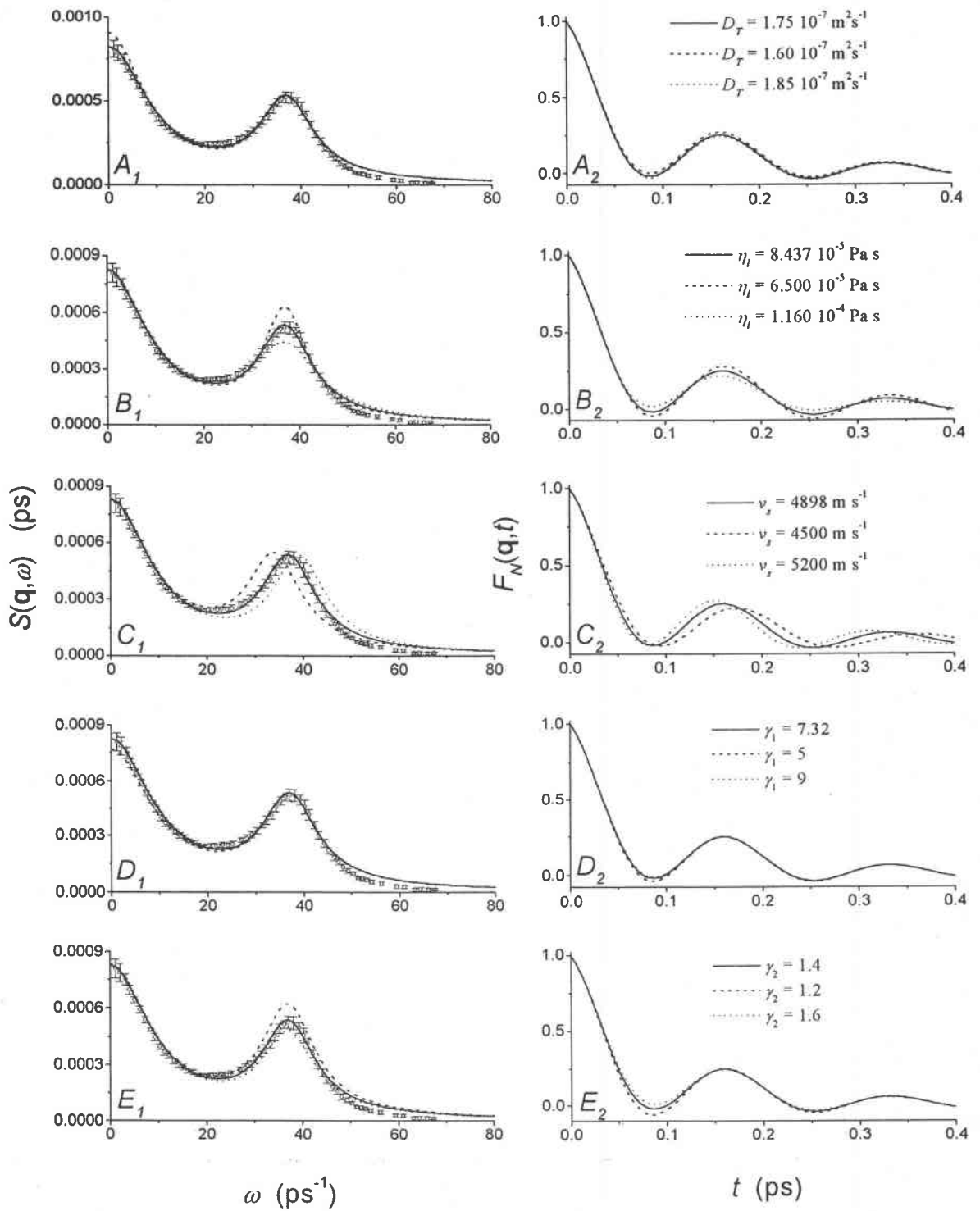


Figure 3.32: Influence de la variation des paramètres ajustés du modèle hydrodynamique sur  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et  $F_N(\mathbf{q}, t)$  pour  $q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ .



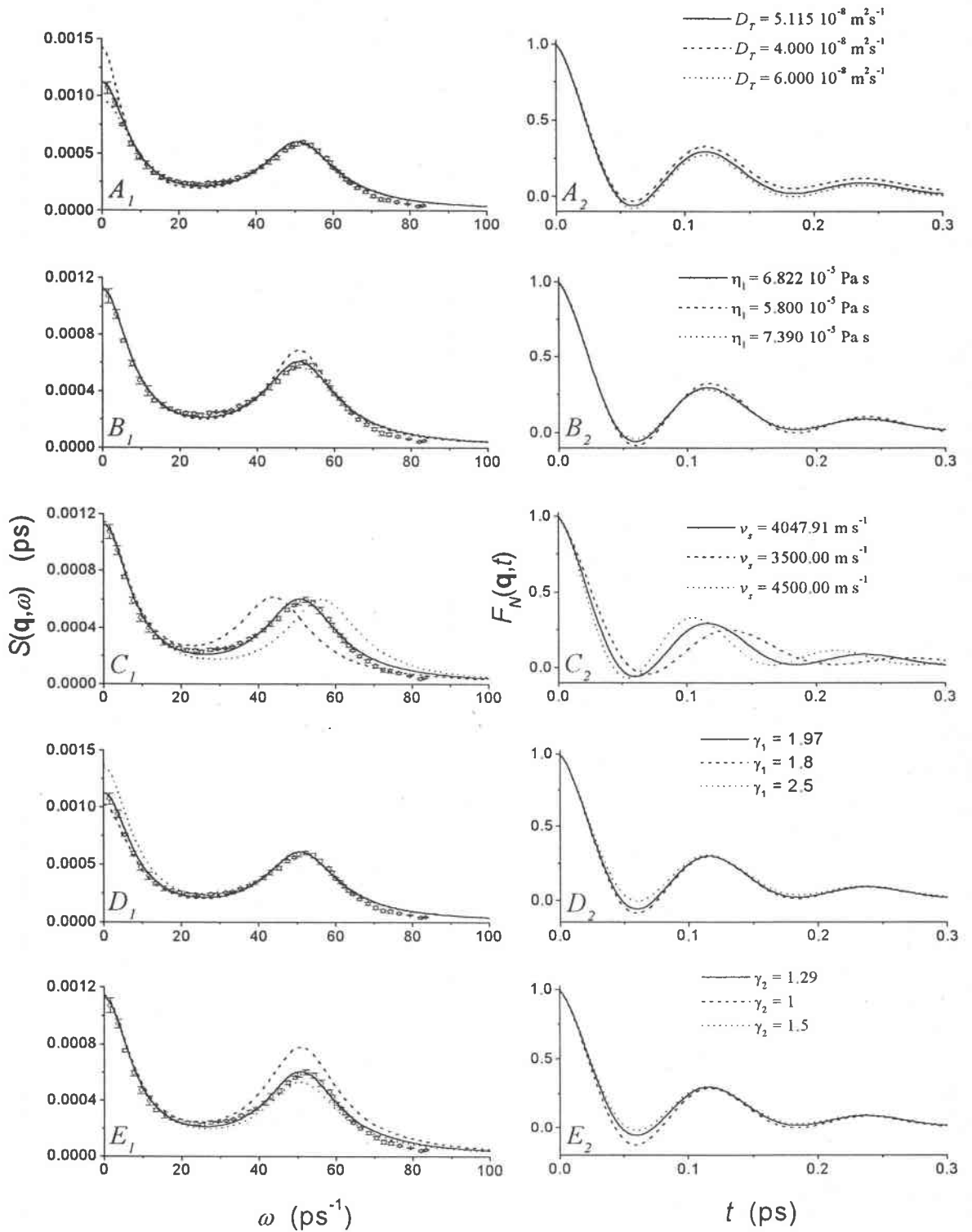


Figure 3.33: Influence de la variation des paramètres ajustés du modèle hydrodynamique sur  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et  $F_N(\mathbf{q}, t)$  pour  $q = 1, 25 \text{ \AA}^{-1}$ .

$M_B(t)$  est guidé, d'une part, par un comportement initial correct ( $M(0) = A_0^2 = \Omega_0^2$ ) et, d'autre part, par une décroissance suffisamment rapide que Sjögren et Sjölander [97] ont supposée de forme gaussienne avec le temps de relaxation  $\tau$  :

$$M_B(t) = \Omega_0^2 \exp(-t^2/\tau^2). \quad (3.11)$$

Lorsqu'on compare les résultats de  $M_B(t)$  obtenus avec cette expression avec ceux de simulation, pour le fluide de Lennard-Jones ou pour les métaux alcalins liquides, on s'aperçoit que les courbes se superposent dès lors que le paramètre  $\tau$  a une valeur de l'ordre de  $10^{-13}$  s qui est une valeur convenable de la durée des processus dynamiques qui se déroulent dans les fluides denses. Une autre forme analytique de  $M_B(t)$  souvent choisie et qui reproduit de façon satisfaisante le comportement de la fonction mémoire aux temps courts sans modifier la valeur de  $\tau$  est :

$$M_B(t) = \frac{\Omega_0^2}{\cosh^2(t/\tau)}. \quad (3.12)$$

Dans les deux cas, il faut noter que la contribution binaire de  $M(t)$  peut être évaluée totalement à partir de la théorie microscopique, puisque aussi bien la fréquence  $\Omega_0$  que le temps de relaxation  $\tau$ , qui est interprété comme la durée d'une collision binaire, peuvent être évalués en termes de potentiel de paire  $u(r)$  et de fonction de corrélation de paire  $g(r)$ .

Cependant, les collisions binaires qui sont des processus rapides fortement localisés ne permettent pas expliquer le comportement dynamique des fluides denses au-delà de  $t \sim 10^{-13}$  s. Aux temps ultérieurs, la fonction mémoire binaire  $M_B(t)$  tend rapidement vers zéro, mais la fonction mémoire réelle  $M(t)$ , et la VACF  $\varphi(t)$ , ne tendent vers zéro qu'après une phase transitoire conditionnée par le couplage des modes. Dans la suite, nous allons essayer d'acquérir une meilleure connaissance des processus dynamiques qui se passent aux temps intermédiaires et qui sont décrits par le couplage des modes.

### Contribution du couplage des modes

Le calcul de cette contribution est beaucoup plus compliqué que celui de la contribution de collision binaire, car il fait intervenir les propriétés collectives des atomes. Nous allons donner les relations utiles au calcul qui ont été développées par Sjögren et Sjölander [97, 98]. Dans ce schéma, la contribution à la fonction mémoire relative au couplage des modes se décompose en quatre termes :

$$M_{MC}(t) = M_{00}(t) + M_{01}(t) + M_{11}(t) + M_{22}(t). \quad (3.13)$$

Le premier terme  $M_{00}(t)$ , qui est le plus important, s'écrit sous la forme :

$$M_{00}(t) = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2 m} \int_0^\infty q^4 c^2(q) \Delta F_s(\mathbf{q}, t) F(\mathbf{q}, t) dq, \quad (3.14)$$

où  $\rho$  est la densité,  $m$  la masse d'un atome,  $c(q)$  la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe,  $\Delta F_s(\mathbf{q}, t) = F_s(\mathbf{q}, t) - F_0(\mathbf{q}, t)$  est la différence entre la fonction de diffusion intermédiaire incohérente :

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \exp\left(-\frac{1}{6}q^2\sigma(t)\right), \quad (3.15)$$

et la fonction de diffusion intermédiaire d'une particule libre :

$$F_0(\mathbf{q}, t) = \exp\left(-\frac{k_B T}{2m} q^2 t^2\right). \quad (3.16)$$

Quant à  $F(\mathbf{q}, t)$ , c'est la fonction de diffusion intermédiaire cohérente qui sera fournie par le modèle viscoélastique.

Les trois derniers termes du membre de droite de la relation (3.13),  $M_{01}(t)$ ,  $M_{11}(t)$  et  $M_{22}(t)$ , bien qu'ils aient une importance moindre que  $M_{00}(t)$ , sont plus difficiles à calculer et le sont généralement au moyen de leur transformée de Fourier-Laplace, comme suit :

$$\tilde{M}_{01}(\omega) = \tilde{R}_{01}(\omega) \left[ \tilde{M}_B(\omega) + \tilde{M}(\omega) \right] \quad (3.17)$$

$$\tilde{M}_{11}(\omega) = \tilde{M}_B(\omega) \tilde{R}_{11}(\omega) \tilde{M}(\omega) \quad (3.18)$$

$$\tilde{M}_{22}(\omega) = \left[ \tilde{M}_B(\omega) + \tilde{M}_{00}(\omega) + \tilde{M}_B(\omega) \tilde{R}_{01}(\omega) \right] \tilde{R}_{22}(\omega) \tilde{M}(\omega), \quad (3.19)$$

où  $\tilde{M}_B(\omega)$  est la transformée de Fourier-Laplace de la contribution de collision binaire et  $\tilde{M}(\omega)$  une expression dont la forme finale s'écrit :

$$\tilde{M}(\omega) = \frac{\tilde{M}_B(\omega) + \tilde{M}_{00}(\omega) + \tilde{M}_B(\omega) \tilde{R}_{01}(\omega)}{1 - \tilde{R}_{01}(\omega) - \tilde{M}_B(\omega) \tilde{R}_{11}(\omega) - \left[ \tilde{M}_B(\omega) + \tilde{M}_{00}(\omega) + \tilde{M}_B(\omega) \tilde{R}_{01}(\omega) \right] \tilde{R}_{22}(\omega)}. \quad (3.20)$$

Les fonctions qui sont contenues dans l'expression ci-dessus,  $\tilde{M}_{00}(\omega)$ ,  $\tilde{R}_{01}(\omega)$ ,  $\tilde{R}_{11}(\omega)$  et  $\tilde{R}_{22}(\omega)$ , sont, respectivement, les transformées de Fourier-Laplace de  $M_{00}(t)$ ,  $R_{01}(t)$ ,  $R_{11}(t)$  et  $R_{22}(t)$ . Ces trois dernières quantités, nécessaires au calcul de  $\tilde{M}(\omega)$  et des trois contributions  $\tilde{M}_{01}(\omega)$ ,  $\tilde{M}_{11}(\omega)$ ,  $\tilde{M}_{22}(\omega)$ , dépendent explicitement des trois fonctions de recollision dont les formes finales dans l'espace direct, en tenant compte de la symétrie sphérique, sont :

$$R_{01}(t) = -\frac{1}{6\pi^2\Omega_0^2} \int_0^\infty q^2 c(q) \left[ \gamma_L(q) + \frac{\rho k_B T}{m} q^2 c(q) \right] \Delta F_s(\mathbf{q}, t) \frac{\partial F(\mathbf{q}, t)}{\partial t} dq \quad (3.21)$$

$$R_{11}(t) = -\frac{1}{6\pi^2\Omega_0^4\rho} \int_0^\infty q^2 \left[ \gamma_L(q) + \frac{\rho k_B T}{m} q^2 c(q) \right]^2 \Delta F_s(\mathbf{q}, t) \frac{C_L(\mathbf{q}, t)}{C_L(\mathbf{q}, 0)} dq \quad (3.22)$$

$$R_{22}(t) = -\frac{1}{3\pi^2\Omega_0^4\rho} \int_0^\infty q^2 [\gamma_T(q)]^2 \Delta F_s(\mathbf{q}, t) \frac{C_T(\mathbf{q}, t)}{C_T(\mathbf{q}, 0)} dq. \quad (3.23)$$

Ces expressions contiennent les fonctions déjà évoquées : la fréquence  $\Omega_0$ , la TF de la fonction de corrélation directe,  $c(q)$ , les fonctions de diffusion intermédiaires, les fonctions  $\gamma_L(q)$  et  $\gamma_T(q)$  qui ont été définies par les relations (1.39) et (1.40) et les fonctions de corrélation des courants longitudinaux et transverses  $C_L(\mathbf{q}, t)$  et  $C_T(\mathbf{q}, t)$  dont des formes approximatives, adéquates dans la limite des grands vecteurs d'onde, sont :

$$C_L(\mathbf{q}, t) = \frac{k_B T}{m} \left[ 1 - \frac{k_B T}{m} q^2 t^2 \right] \exp\left[-\frac{k_B T}{2m} q^2 t^2\right], \quad (3.24)$$

$$C_T(\mathbf{q}, t) = \frac{k_B T}{m} \exp\left[-\frac{k_B T}{2m} q^2 t^2\right]. \quad (3.25)$$

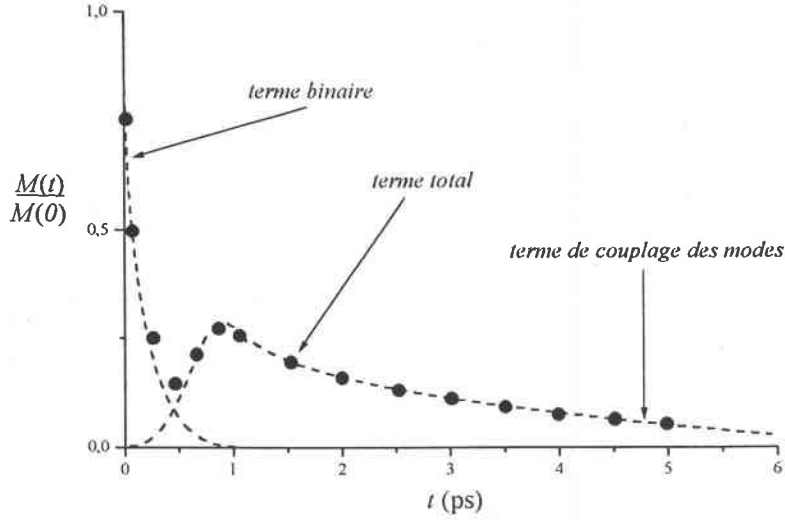


Figure 3.34: Fonction mémoire normée partagée en deux termes, terme binaire et terme de couplage des modes. Les points représentent la somme des deux contributions.

Rappelons que  $M_{00}(t)$  est le terme dominant de la contribution de couplage des modes. Il incorpore les effets du couplage de la vitesse d'un atome avec les fluctuations de densité de son environnement. Les termes  $M_{01}(t)$ ,  $M_{11}(t)$  et  $M_{22}(t)$  sont du même ordre de grandeur mais moins importants que  $M_{00}(t)$ . Ils décrivent respectivement le couplage de la vitesse d'un atome avec la première dérivée du facteur de structure dynamique, avec le courant longitudinal et le courant transversal. Il est facile de voir sur la relation (3.20) qu'en négligeant les fonctions  $R_{01}(t)$ ,  $R_{11}(t)$  et  $R_{22}(t)$ , la transformée de Fourier-Laplace de la fonction mémoire,  $\tilde{M}(\omega)$ , se réduit à la somme  $\tilde{M}_B(\omega) + \tilde{M}_{00}(\omega)$ . Une représentation simplifiée des deux composantes de la fonction mémoire (contribution de collision binaire,  $M_B(t)$ , et contribution du couplage de modes,  $M_{MC}(t)$ ) d'un liquide simple est donnée sur la figure 3.34. Au vu de ce qui vient d'être présenté, il apparaît que le calcul complet de la fonction mémoire est très compliqué et doit être effectué par une méthode autocohérente.

#### Application au lithium : test préliminaire

La contribution binaire et la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  qui est à l'origine du calcul de la contribution de couplage des modes sont exprimées uniquement en termes de propriétés structurales statiques. La fonction de diffusion intermédiaire de la particule libre  $F_0(\mathbf{q}, t)$  dépend de la température et la fonction de diffusion intermédiaire individuelle  $F_s(\mathbf{q}, t)$  dépend du déplacement quadratique moyen  $\sigma(t)$ . Cela signifie, d'après la relation (3.14), que la contribution du couplage des modes est reliée à  $\sigma(t)$ . Compte tenu du grand nombre de quantités impliquées dans le calcul de la fonction mémoire, il y a de nombreuses voies possibles de calcul. Par exemple, le déplacement quadratique moyen  $\sigma(t)$  peut être calculé directement par DM

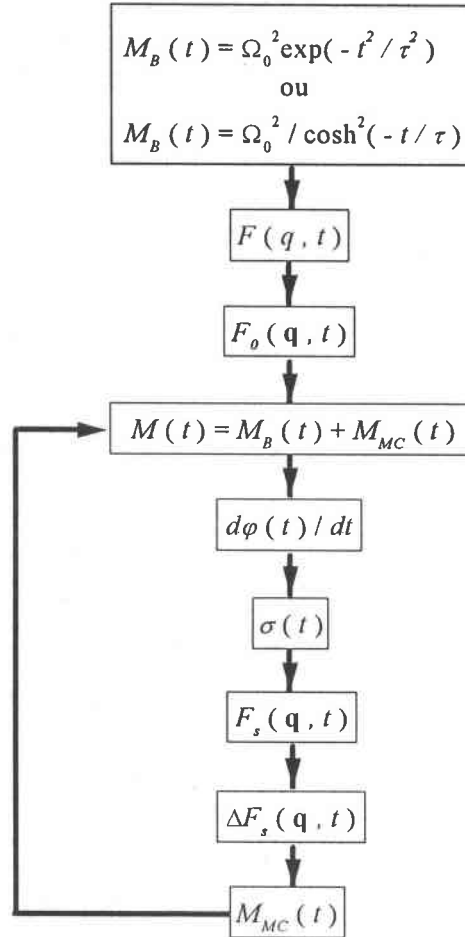


Figure 3.35: Algorithme pour la détermination de  $M(t)$  par autocohérence.

comme nous l'avons fait dans la section 3.3, ou bien déterminé à partir d'une forme analytique de la VACF au moyen de l'équation de Volterra (1.50). Il en est de même du facteur de structure statique, des fonctions de diffusion intermédiaires etc... Dans le but de faire une étude systématique (qui n'en est qu'à ses débuts) de la théorie du couplage des modes, nous avons adopté une procédure autocohérente, mais simplifiée, présentée sur l'algorithme de la figure 3.35.

Dans cette procédure, la fonction de diffusion intermédiaire est celle du modèle viscoélastique, le déplacement quadratique moyen est calculé, dans la phase initiale, à partir de la VACF extraite de la fonction mémoire de la contribution binaire et la contribution de couplage des modes est approximée par le premier terme  $M_{00}(t)$ ,

$$F(q, t) = F_{visc}(q, t), \quad (3.26)$$

$$F_0(\mathbf{q}, t) = \exp\left[-\frac{k_B T}{2m} q^2 t^2\right], \quad (3.27)$$

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\int_0^t M(t-\tau) \varphi(\tau) d\tau, \quad (3.28)$$

$$\sigma(t) = \frac{6k_B T}{m} \int_0^t (t-\tau) \varphi(\tau) d\tau, \quad (3.29)$$

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \exp\left[-\frac{1}{6} q^2 \sigma(t)\right], \quad (3.30)$$

$$\Delta F_s(\mathbf{q}, t) = F_s(\mathbf{q}, t) - F_0(\mathbf{q}, t), \quad (3.31)$$

et enfin :

$$M_{MC}(t) \simeq M_{00}(t) = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2 m} \int_0^\infty q^4 c^2(q) \Delta F_s(\mathbf{q}, t) F(\mathbf{q}, t) dq. \quad (3.32)$$

Lorsque nous appliquons cette procédure autocohérente au lithium près de sa température de fusion  $T = 473$  K pour obtenir la fonction mémoire, nous remarquons sur la figure 3.36 que la fonction  $M_{MC}(t)$  contient des oscillations très marquées pour  $t > 0,1$  ps. En comparaison avec d'autres résultats théoriques [6] ceci semble anormal. C'est pourquoi nous avons réalisé un certain nombre de tests pour déterminer l'origine de ces oscillations. A ce stade de notre étude nous pensons qu'elles sont dues à un problème numérique lié au calcul de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  par le modèle viscoélastique. En effet, il semble que ce problème ne soit pas trivial car certains auteurs [14] ont utilisé, sans le justifier, la forme approximative suivante de  $F(\mathbf{q}, t)$

$$F(\mathbf{q}, t) \simeq S(q) \exp[-\gamma(q)t] \quad (3.33)$$

avec

$$\gamma(q) = 2 \frac{\langle \omega^2 \rangle}{[\pi (\omega_L^2(q) - \langle \omega^2 \rangle)]^{1/2}}, \quad (3.34)$$

qui tendrait à prouver que l'expression analytique du modèle viscoélastique conduit à des singularités qui se traduisent par une amplification des oscillations sur  $M_{MC}(t)$ .

Nous avons nous-même considéré diverses approximations de la fonction de diffusion intermédiaire du modèle viscoélastique (relation (C.9)). Il se trouve que, si le premier terme de cette expression est omis c'est-à-dire si la fonction de diffusion intermédiaire est approximée par la relation

$$F(\mathbf{q}, t) \simeq \frac{N_1}{D_1} S(q) \exp(s_1 t), \quad (3.35)$$

où les expressions de  $N_1$ ,  $D_1$  et  $s_1$  sont données dans l'annexe C, on trouve une fonction mémoire  $M_{MC}(t)$  plus réaliste, bien que totalement exempte d'oscillations.

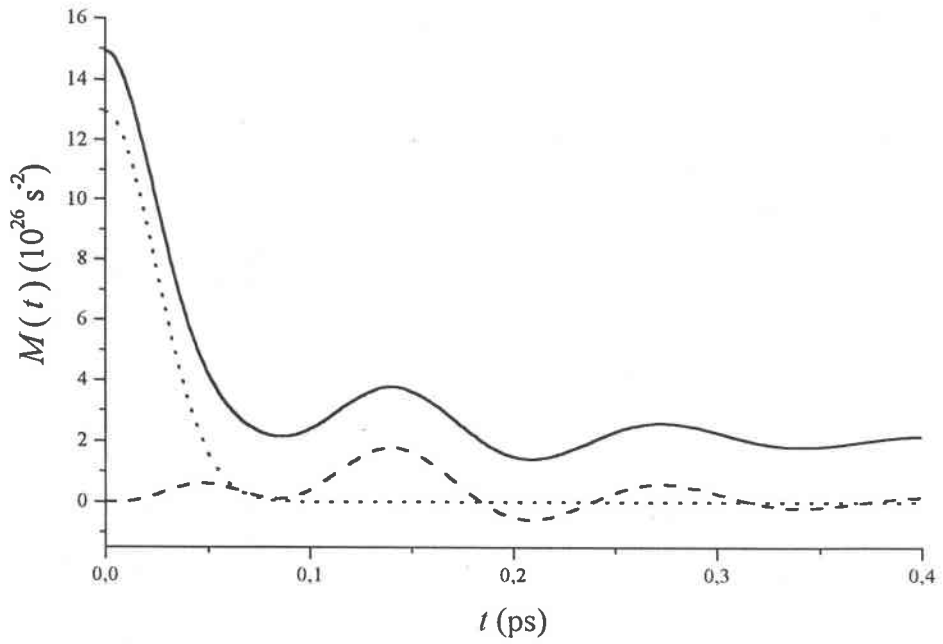


Figure 3.36: Fonction mémoire du lithium,  $M(t)$ , en trait plein, décalée de  $2 \cdot 10^{26} s^{-2}$  pour plus de clarté, au voisinage de la température de fusion.  $M(t)$  est partagée en deux contributions : binaire  $M_B(t)$ , en pointillés, et couplage des modes  $M_{MC}(t)$ , en tirets. Ces contributions sont obtenues par la théorie des couplages des modes en utilisant la forme analytique de  $F(\mathbf{q}, t)$  donnée par Wax (voir annexe C).

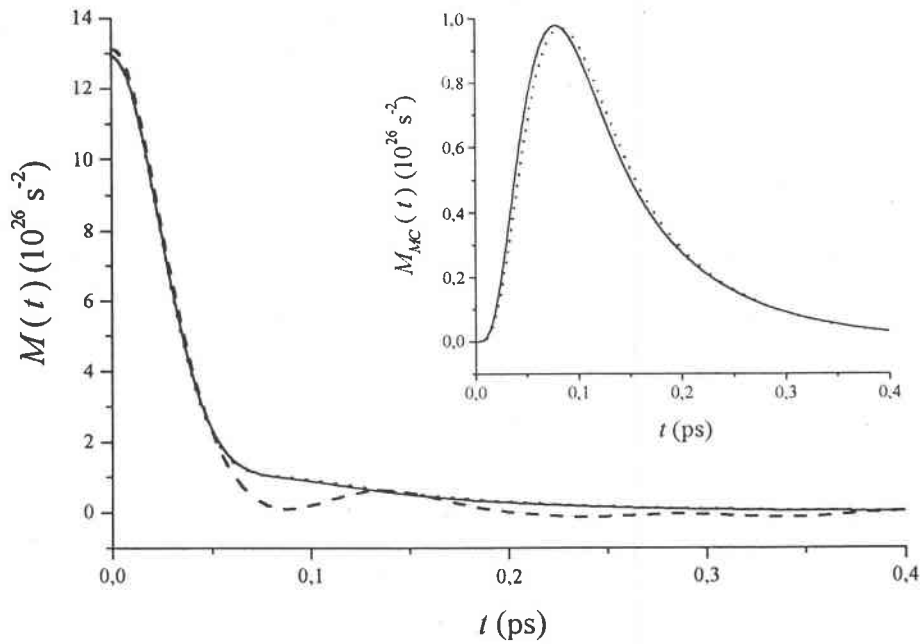


Figure 3.37: Fonction mémoire  $M(t)$  de Li au voisinage de sa température de fusion. En trait plein,  $M(t)$  obtenue avec la relation (3.33) et en pointillés,  $M(t)$  obtenue avec la relation (3.35) comparées avec notre résultat de dynamique moléculaire présenté en tirets. L'encadré représente les contributions du couplage des modes obtenues par les relations approximatives.

Nous avons tracé sur la figure 3.37, les courbes de  $M(t)$  pour le lithium obtenues à l'aide des deux relations (3.33) et (3.35), et comparées avec nos résultats de dynamique moléculaire. Aux temps courts,  $M(t)$  présente une décroissance rapide résultant des collisions binaires et aux grandes valeurs du temps,  $M(t)$  s'identifie aux contributions de couplage des modes. Nous remarquons que les courbes obtenues en utilisant les deux approximations sont presque identiques, comme on le voit dans l'encadré de la figure. La comparaison avec les résultats de dynamique moléculaire montre l'absence d'oscillations sur  $M_{MC}(t)$  des modèles aux temps intermédiaires, ainsi qu'une valeur  $M(t=0)$  très légèrement sous-estimée.

Nous avons également tracé sur la figure 3.38, la VACF normée  $\varphi(t)$  obtenue par la procédure autocohérente en utilisant les deux relations approximatives de  $F(\mathbf{q}, t)$ . Alors que les deux formes analytiques fournissent des résultats quasiment superposables, un écart sensible subsiste avec la courbe obtenue par DM. La différence essentielle est une dilatation et un amortissement excessifs des courbes qui proviennent des calculs analytiques.

A ce stade de l'étude, il serait prématuré de tirer des conclusions puisque nous n'avons pas effectué les calculs complets de la théorie du couplage des modes, ni même pu expliquer pourquoi la forme complète de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  du modèle viscélastique ne permet pas de reproduire correctement la fonction mémoire  $M_{MC}(t)$ . Néanmoins, nous avons pu



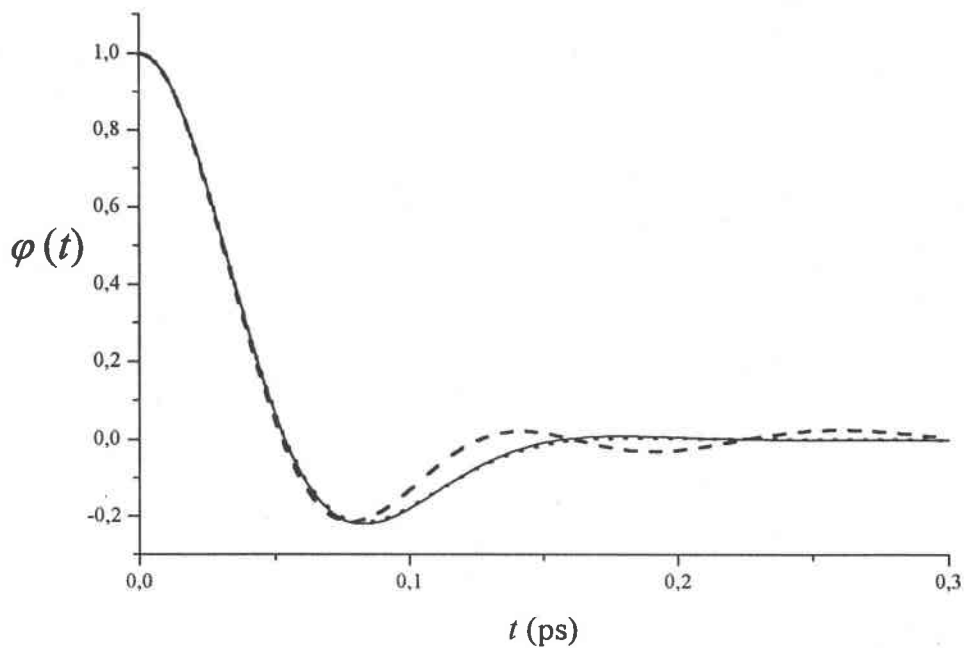


Figure 3.38: Fonction d'autocorrélation des vitesses normée  $\varphi(t)$  de Li au voisinage de sa température de fusion. En trait plein,  $\varphi(t)$  obtenue avec la relation (3.33) et en pointillés,  $\varphi(t)$  obtenue avec la relation (3.35) comparées avec notre résultat de dynamique moléculaire présenté en tirets.

obtenir des résultats partiels qui sont encourageants qui offrent des perspectives très intéressantes dans cette direction.

# Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques des métaux liquides monovalents et divalents.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé brièvement les éléments nécessaires à la description des propriétés dynamiques dans les liquides basée sur les fonctions de corrélation dépendant du temps. Nous avons commencé par rappeler les notions de bases des fonctions aléatoires et de la théorie de la réponse linéaire appliquée aux fluides denses. Ensuite, nous avons défini les grandeurs dynamiques individuelles (fonction d'autocorrélation des vitesses, densité spectrale, fonction mémoire...) et collectives (fonctions de van Hove, facteurs de structure dynamique, fonctions de diffusion intermédiaires...) en examinant leurs propriétés générales. Et, enfin, nous avons présenté quelques modèles théoriques permettant d'étudier les propriétés dynamiques individuelles et collectives, en nous intéressant principalement au modèle viscoélastique et au modèle hydrodynamique.

Dans le second chapitre, nous avons introduit la théorie des pseudopotentiels qui est fondée sur les interactions électron-ion et électron-électron dans les métaux. Le pseudopotentiel n'est pas un outil mathématique en tant que tel, mais un moyen de calcul puissant qui permet de déterminer l'énergie d'un métal et le potentiel interionique effectif à partir de la théorie microscopique. Disposant du potentiel interionique, il est facile, avec la physique statistique classique, de déterminer les propriétés structurales, thermodynamiques et de transport atomique des liquides métalliques. Notons que le pseudopotentiel permet aussi de calculer les propriétés de transport électronique avec la théorie de Faber-Ziman, mais cette étude n'a pas été entreprise ici. Pour réaliser les calculs de la structure et des propriétés dynamiques, nous avons choisi la dynamique moléculaire qui s'applique avec succès aux liquides métalliques parce qu'elle s'apparente à une expérience par le calcul sur laquelle on peut comparer les résultats obtenus avec les modèles analytiques. Nous avons présenté également deux techniques de calcul visant à extraire la fonction mémoire de la fonction d'autocorrélation des vitesses. Ces deux fonctions sont liées au moyen d'une équation intégral-différentielle de type Volterra qui nécessite des moyens de résolution particuliers. Une partie de nos efforts a été consacrée à tester et à comparer les méthodes de calcul numérique dans le but de vérifier l'exactitude des résultats et de choisir la méthode la plus précise.

Dans le troisième chapitre, nous avons exposé nos résultats. Nous avons d'abord présenté un test de transférabilité de trois versions des paramètres du pseudopotentiel à cœur évanescent construit par Fiolhais *et al.* Ce test a porté sur l'examen des potentiels effectifs et de la

structure statique, obtenus par dynamique moléculaire, pour le rubidium le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. Ceci nous conduit à éliminer une version des paramètres sur les trois et à conclure que seuls les paramètres indépendants de la densité fournissent de bons résultats. Par conséquent, le pseudopotentiel, avec ces versions de paramètre, peut être utilisé pour décrire un métal quel que soit l'environnement choisi. Une étude a été également effectuée sur les métaux polyvalents avec le pseudopotentiel de Fiolhais en utilisant les trois versions des paramètres. Les résultats sont loin d'être satisfaisants à cause de la complexité de la structure électronique de ces métaux. Aussi, nous n'avons présenté que les résultats des métaux monovalents et divalents et mis en évidence que le potentiel de Fiolhais décrit remarquablement bien ces métaux liquides.

Le meilleur outil pour faire la description structurale, thermodynamique et dynamique convenable des liquides est la dynamique moléculaire. C'est pourquoi, dans la suite du troisième chapitre, nous avons présenté les résultats d'une étude systématique des propriétés dynamiques des métaux alcalins et divalents effectuée exclusivement avec la dynamique moléculaire. Nous avons examiné en particulier l'influence relative de la température et de la densité sur la VACF, le spectre de fréquences, la fonction mémoire et le coefficient d'autodiffusion de ces éléments. La comparaison avec d'autres travaux théoriques et avec les données expérimentales de Waseda en ce qui concerne la structure statique, est très satisfaisante, montrant que le choix des interactions est tout à fait adapté.

Afin de mieux comprendre quels sont les mécanismes qui prédominent dans le comportement dynamique des liquides métalliques, nous avons entrepris d'autres investigations des propriétés dynamiques individuelles et collectives par le biais des modèles analytiques. Les résultats sont indiqués dans la dernière partie du chapitre 3. Pour accéder aux propriétés dynamiques individuelles difficilement accessibles expérimentalement, nous avons confronté les résultats des modèles analytiques à ceux, pris comme référence, qui ont été obtenus par dynamique moléculaire. Les comparaisons sont, dans l'ensemble, très satisfaisantes. En revanche, nous avons obtenu des résultats un peu plus dispersés lors des calculs du facteur de structure dynamique et de la fonction de diffusion intermédiaire au moyen des modèles viscoélastique et hydrodynamique. L'étude préliminaire réalisée avec le modèle de couplage des modes pour extraire la fonction mémoire n'a pas pu être menée à son terme. Les résultats sont néanmoins encourageants compte tenu des approximations qui ont été faites. Nous avons maintenant une bonne vision de ce qui reste encore à accomplir en apportant les améliorations à la détermination de la fonction de diffusion intermédiaire et au calcul des différentes contributions de la fonction mémoire (relation (3.13)). La poursuite de cette étude et les investigations futures envisageables dans cette voie sont déjà programmées, avec pour objectif d'étudier des modèles plus performants du couplage des modes en approfondissant l'étude sur le calcul de la fonction de diffusion intermédiaire.

## Annexe A

# Equation fondamentale de l'hydrodynamique

### A.1 Expression de la vitesse d'une particule dans un fluide

Considérons un élément de fluide entourant le point  $O$ , pris comme origine, pour lequel le vecteur vitesse est  $\mathbf{v}_o$ , ainsi qu'un point  $M$  de coordonnées  $(x, y, z)$  voisin du point  $O$ . Si on suppose que la distance  $OM$  est suffisamment faible, que  $\mathbf{v}_o$  a pour composantes  $(v_{ox}, v_{oy}, v_{oz})$  et que les vitesses sont des fonctions continues dérivables des coordonnées, on peut calculer la vitesse du point  $M$  par la formule des accroissements finis,

$$\mathbf{v} = \begin{cases} v_x = v_{ox} + x \frac{\partial v_x}{\partial x} + y \frac{\partial v_x}{\partial y} + z \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ v_y = v_{oy} + x \frac{\partial v_y}{\partial x} + y \frac{\partial v_y}{\partial y} + z \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ v_z = v_{oz} + x \frac{\partial v_z}{\partial x} + y \frac{\partial v_z}{\partial y} + z \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Les trois composantes du vecteur vitesse s'écrivent encore sous la forme tensorielle suivante :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_o + \bar{b} \cdot \mathbf{OM}, \quad (\text{A.2})$$

où  $\bar{b}$  est le tenseur

$$\bar{b} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Nous verrons, par la suite, qu'il est utile de décomposer le tenseur  $\bar{b}$  en la somme ( $\bar{b} = \bar{b}_a + \bar{b}_s$ ) d'un tenseur antisymétrique  $\bar{b}_a$  et d'un tenseur symétrique  $\bar{b}_s$  ayant respectivement pour composantes :

$$\bar{b}_a = \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{b}_s = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (\text{A.5})$$

qui permettent de récrire le vecteur vitesse  $\mathbf{v}$  en fonction de  $\bar{b}_a$  et  $\bar{b}_s$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_o + \bar{b}_a \cdot \mathbf{OM} + \bar{b}_s \cdot \mathbf{OM}. \quad (\text{A.6})$$

Or, il est facile de vérifier que le produit tensoriel  $\bar{b}_a \cdot \mathbf{OM}$  est équivalent au produit vectoriel d'un vecteur axial  $\Omega$ , qui n'est rien d'autre que le demi rotationnel du vecteur vitesse ( $\Omega = \frac{1}{2} \nabla \wedge \mathbf{v}$ ) par le vecteur position  $\mathbf{OM}$ , de sorte que le vecteur vitesse peut encore s'écrire sous la forme finale

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_o + \Omega \wedge \mathbf{OM} + \bar{b}_s \cdot \mathbf{OM}. \quad (\text{A.7})$$

## A.2 Expression de l'accélération d'une particule dans un fluide

Pour déterminer l'expression de l'accélération  $\gamma$ , dérivons la relation (A.1) par rapport au temps, ce qui donne :

$$\gamma = \begin{vmatrix} \gamma_x = \frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \frac{dz}{dt} \\ \gamma_y = \frac{\partial v_y}{\partial t} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \frac{dz}{dt} \\ \gamma_z = \frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \frac{dz}{dt} \end{vmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

En notant que  $\frac{dx}{dt} = v_x$ ,  $\frac{dy}{dt} = v_y$  et  $\frac{dz}{dt} = v_z$  sont les composantes du vecteur vitesse  $\mathbf{v}$ , on peut vérifier que l'expression de l'accélération d'une particule du fluide s'écrit encore sous la forme vectorielle suivante :

$$\gamma = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}, \quad (\text{A.9})$$

étant donné que l'opérateur  $(\mathbf{v} \cdot \nabla) = v_x \frac{\partial}{\partial x} + v_y \frac{\partial}{\partial y} + v_z \frac{\partial}{\partial z}$  s'applique au vecteur  $\mathbf{v}$  de composantes  $(v_x, v_y, v_z)$ .

En mécanique des milieux continus, on dit que l'accélération  $\gamma$  est la dérivée particulaire de  $\mathbf{v}$  par rapport au temps et on la note

$$\gamma = \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}. \quad (\text{A.10})$$

Le terme  $\partial \mathbf{v} / \partial t$  représente l'accélération locale. Elle correspond au taux local de variation de vitesse et elle est nulle dans un écoulement permanent. Le terme  $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$  est l'accélération convective qui correspond au taux de variation de la vitesse produit par le déplacement de la particule dans le champ de l'écoulement, comme par exemple celui qui est occasionné par la variation de la section d'une conduite.

Il existe d'autres expressions de l'accélération  $\gamma$  dont l'une, qui sera utile par la suite, est

$$\gamma = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla v^2 + (\nabla \wedge \mathbf{v}) \wedge \mathbf{v}. \quad (\text{A.11})$$

Cette relation s'obtient en arrangeant chaque composante de  $\gamma$  donnée par la relation (A.8) sous une forme analogue à celle qui est écrite ci-dessous pour la composante sur  $x$  :

$$\gamma_x = \frac{\partial v_x}{\partial t} + \left[ v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial x} \right] + \left[ v_z \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) - v_y \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \right]. \quad (A.12)$$

On peut voir facilement que le premier terme est la composante suivant  $x$  de l'accélération locale  $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ , que les trois termes suivants correspondent à la composante de  $\frac{1}{2} \nabla \mathbf{v}^2$  suivant  $x$  et que les deux derniers termes proviennent du double produit vectoriel  $(\nabla \wedge \mathbf{v}) \wedge \mathbf{v}$  projeté sur  $x$ .

Signalons que la notion de dérivée particulière se généralise à toute fonction quelconque des coordonnées du point et du temps. Lorsque cette fonction est une fonction scalaire,  $a(x, y, z, t)$ , on voit immédiatement, par analogie avec la composante  $\gamma_x$  de l'accélération (relation (A.8)), que sa dérivée particulière a pour expression :

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla a. \quad (A.13)$$

### A.3 Tenseur des contraintes de viscosité

En observant la relation (A.7), on se rend compte que, si le tenseur symétrique  $\overline{\overline{b_s}}$  est nul en tout point du milieu, l'expression de la vitesse  $\mathbf{v}$  se réduit à la formule classique du champ des vitesses dans un solide indéformable qui fait apparaître le produit vectoriel du vecteur instantané de rotation  $\Omega$  par le vecteur position  $\mathbf{OM}$ . En revanche, si  $\overline{\overline{b_s}}$  n'est pas nul, le milieu se déforme de façon continue comme le ferait un solide élastique en vibration ou un fluide en écoulement. Par conséquent, le tenseur  $\overline{\overline{b_s}}$  permet de caractériser le taux de déformation d'un milieu continu. Etant donné que la trace du tenseur  $\overline{\overline{b_s}}$  est la divergence de  $\mathbf{v}$  notée habituellement  $\theta = \nabla \cdot \mathbf{v}$ , il est commode de décomposer le tenseur des déformations, que nous allons dorénavant noter  $\overline{\overline{d}}$ , sous la forme d'une somme ( $\overline{\overline{b_s}} = \overline{\overline{d}} = \overline{\overline{d_s}} + \overline{\overline{d_{dev}}}$ ) d'un tenseur sphérique  $\overline{\overline{d_s}}$  et d'un tenseur déviateur  $\overline{\overline{d_{dev}}}$  qui ont pour expressions respectives :

$$\overline{\overline{d_s}} = \begin{vmatrix} \frac{\theta}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\theta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\theta}{3} \end{vmatrix} = \frac{\theta}{3} \overline{\overline{\delta}} \quad (A.14)$$

et

$$\overline{\overline{d_{dev}}} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\theta}{3} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{\theta}{3} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{\theta}{3} \end{vmatrix} \quad (A.15)$$

où  $\theta (= \nabla \cdot \mathbf{v})$  est le taux de dilatation cubique en un point et à un instant donné et où  $\overline{\overline{\delta}}$  représente le tenseur unité.

Par ailleurs, l'étude de l'équilibre d'un parallélépipède élémentaire dans un milieu continu que l'on fait en théorie de l'élasticité, conduit à introduire les contraintes normales aux faces,

$\sigma_{ii}$ , et les contraintes tangentielles ou cissions,  $\sigma_{ij}$ , et l'analyse de cet équilibre permet de définir le tenseur des contraintes  $\bar{t}$  sous la forme suivante :

$$\bar{t} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{vmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

Notons que le tenseur des contraintes  $\bar{t}$  est toujours un tenseur symétrique. Or, si dans un solide déformable ou un fluide visqueux, les contraintes normales et les cissions sont toutes différentes de zéro, dans un fluide non visqueux, les cissions  $\sigma_{ij}$  sont nulles et les contraintes normales  $\sigma_{ii}$  sont égales à la pression  $p$  au point considéré ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$ ). Par conséquent, en l'absence de taux de déformation ( $\bar{d} = 0$ ), le tenseur des contraintes se réduit à un tenseur dont les éléments correspondent à la pression hydrostatique. Compte tenu de ce fait, il est commode de décomposer le tenseur  $\bar{t}$  en la somme ( $\bar{t} = \bar{t}_s + \bar{t}_\eta$ ) d'un tenseur sphérique  $\bar{t}_s$  et d'un tenseur déviateur  $\bar{t}_\eta$  qui diffère de zéro quand le fluide est visqueux. Ces deux tenseurs ont pour expressions :

$$\bar{t}_s = \begin{vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{vmatrix} \quad (\text{A.17})$$

et

$$\bar{t}_\eta = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} + p & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} + p & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} + p \end{vmatrix}. \quad (\text{A.18})$$

En résumé, on se rend compte que, dans un fluide, le tenseur sphérique  $\bar{t}_s$  est toujours non nul et que sa trace est égale à trois fois la pression hydrostatique, alors que le tenseur déviateur  $\bar{t}_\eta$ , que l'on appelle tenseur des contraintes de viscosité, devient nul lorsque le fluide est non visqueux.

Remarquons encore que la résultante des forces appliquées sur le parallélépipède élémentaire suivant l'axe  $Ox$  est

$$df_x = \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \right) dx dy dz, \quad (\text{A.19})$$

de sorte que la force par unité de volume, appliquée au parallélépipède élémentaire, coïncide avec la divergence du tenseur des contraintes

$$\mathbf{F} = \nabla \bar{t} = -\nabla p + \nabla \bar{t}_\eta. \quad (\text{A.20})$$

Il reste maintenant à trouver la loi de comportement des fluides visqueux, c'est-à-dire la relation qui lie le tenseur des contraintes de viscosité  $\bar{t}_\eta$  au tenseur des taux de déformation  $\bar{d}$ . Bien qu'il n'existe pas de schéma général qui puisse prétendre représenter l'ensemble des fluides réels, nous pouvons utiliser pour les calculs ultérieurs les hypothèses du fluide newtonien, à savoir que les composantes du tenseur des contraintes sont des fonctions linéaires des composantes

du tenseur des déformations. Si nous récrivons le tenseur des déformations  $\bar{d}$  au moyen des nouvelles composantes  $\varepsilon_{ij}$ , soit

$$\bar{d} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.21})$$

les considérations de symétrie et d'isotropie issues de la théorie de l'élasticité montrent que les relations entre les contraintes et les déformations ne font intervenir que les deux coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ , et que les composantes du tenseur des contraintes de viscosité  $\bar{t}_\eta$  sont liées aux composantes du tenseur des déformations  $\bar{d}$  par les six relations générales suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} + p &= \lambda(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + 2\mu\varepsilon_{xx} \\ \sigma_{yy} + p &= \lambda(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + 2\mu\varepsilon_{yy} \\ \sigma_{zz} + p &= \lambda(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + 2\mu\varepsilon_{zz} \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = 2\mu\varepsilon_{xy} \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy} = 2\mu\varepsilon_{yz} \\ \sigma_{zx} &= \sigma_{xz} = 2\mu\varepsilon_{zx}. \end{aligned}$$

Les coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  sont des grandeurs caractéristiques des matériaux. En mécanique des milieux continus, le module d'élasticité transversale  $\mu$  s'identifie au coefficient de viscosité de cission  $\eta$ , de sorte qu'en exprimant les nouvelles composantes du tenseur des déformations ( $\bar{d} = \bar{d}_s + \bar{d}_{dev}$ ) en fonction des anciennes (relations (A.14) et (A.15)), les six relations précédentes se récrivent :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} + p &= \lambda\theta + 2\eta\frac{\partial v_x}{\partial x} \\ \sigma_{yy} + p &= \lambda\theta + 2\eta\frac{\partial v_y}{\partial y} \\ \sigma_{zz} + p &= \lambda\theta + 2\eta\frac{\partial v_z}{\partial z} \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = \eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy} = \eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right) \\ \sigma_{zx} &= \sigma_{xz} = \eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right). \end{aligned}$$

Si l'on compare les composantes du tenseur des contraintes de viscosité  $\bar{t}_\eta$  qui viennent d'être obtenues aux composantes des tenseurs des taux de déformations (relations (A.14) et (A.15)), il est facile de trouver une relation tensorielle reliant le tenseur des contraintes de viscosité au tenseur des taux de déformation, soit

$$\begin{aligned} \bar{t}_\eta &= 3\lambda\bar{d}_s + 2\eta\bar{d} \\ &= 3\left(\lambda + \frac{2}{3}\eta\right)\bar{d}_s + 2\eta\bar{d}_{dev} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

$$= \left(\lambda + \frac{2}{3}\eta\right)\theta\bar{\delta} + 2\eta\bar{d}_{dev}. \quad (\text{A.23})$$

La dernière ligne a été obtenue à l'aide de la relation  $\bar{d}_s = \frac{\theta}{3}\bar{\delta}$ . Ainsi, l'expression du tenseur des contraintes de viscosité  $\bar{t}_\eta$  dépend à la fois du taux de dilatation cubique par le tenseur  $\bar{d}_s$  et des



taux de déformation sans changement de volume par le tenseur  $\overline{\overline{d}}_{dev}$ . Signalons également que le coefficient  $\eta$ , appelé viscosité à la cission, est le coefficient de viscosité dynamique bien connu pour la plupart des liquides, et que  $(\lambda + \frac{2}{3}\eta) = \eta_v$  est la viscosité de volume, toujours plus faible que la viscosité à la cission et dont la mesure ne peut être qu'approximative. Elle n'intervient que dans certains cas particuliers pour expliquer, par exemple, l'amortissement des pulsations de volume produites par une brusque variation de pression ou celui des ondes ultrasonores.

#### A.4 Equation de Navier-Stokes

L'étude du mouvement d'un parallélépipède élémentaire de fluide visqueux, en l'absence de force extérieure, doit s'écrire en tenant compte du tenseur des contraintes de viscosité et de la relation (A.20) sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{f} - \frac{1}{\rho_m} \nabla p + \frac{1}{\rho_m} \nabla \overline{\overline{t}}_{\eta}. \quad (\text{A.24})$$

Si le fluide est immobile ( $\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{0}$  et  $\overline{\overline{t}}_{\eta} = \overline{\overline{0}}$ ), on retrouve naturellement l'équation de la statique des fluides :  $\rho_m \mathbf{f} = \text{grad } p$ , où  $\mathbf{f}$  représente la force appliquée par unité de masse et  $\rho_m$  la masse volumique.

Pour obtenir l'équation de Navier-Stokes, il suffit de substituer dans la relation précédente l'expression de l'accélération convective (relation (A.11)) et celle du tenseur des contraintes de viscosité (relation (A.22)). Mais, avant d'effectuer ces substitutions, il est intéressant de simplifier comme suit l'expression de la force de viscosité pour les fluides dont la viscosité est constante,

$$\begin{aligned} \nabla \overline{\overline{t}}_{\eta} &= \nabla \left( 3\eta_v \overline{\overline{d}}_s + 2\eta \overline{\overline{d}}_{dev} \right) \\ &= 3\eta_v \nabla \overline{\overline{d}}_s + 2\eta \nabla \left( \overline{\overline{d}} - \overline{\overline{d}}_s \right) \\ &= \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla \theta + 2\eta \nabla \overline{\overline{d}}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

La relation  $\overline{\overline{d}}_s = \delta \theta / 3$  a rendu la dernière simplification de l'expression précédente possible. Si on se rend compte que  $\nabla \theta = \text{grad}(\text{div} \mathbf{v}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v})$  et si on utilise cette autre décomposition du tenseur des taux de déformation  $\overline{\overline{d}}$ , une simplification supplémentaire devient possible :

$$\overline{\overline{d}} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & \frac{\partial v_y}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{vmatrix} + \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{vmatrix}.$$

En rappelant que le résultat de l'opération  $\nabla \overline{\overline{d}}$  est un vecteur dont chaque composante est obtenue en effectuant le produit scalaire du vecteur symbolique  $\nabla$  par un vecteur associé à la ligne correspondante du tenseur, on vérifie sans difficulté la relation  $\nabla \overline{\overline{d}} = \frac{1}{2} \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{1}{2} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v})$ . Dans ces conditions, la force de viscosité devient une fonction explicite des coefficients de viscosité

et de la vitesse  $\mathbf{v}$  :

$$\begin{aligned}\nabla \bar{t}_\eta &= \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \eta \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \\ &= \left( \eta_v + \frac{\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \eta \nabla^2 \mathbf{v}.\end{aligned}\quad (\text{A.26})$$

Par conséquent, pour un fluide visqueux dont la viscosité est constante en tout point du milieu, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla \mathbf{v}^2 + (\nabla \wedge \mathbf{v}) \wedge \mathbf{v} = \mathbf{f} - \frac{1}{\rho_m} \nabla p + \frac{1}{\rho_m} \left( \eta_v + \frac{\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{1}{\rho_m} \eta \nabla^2 \mathbf{v}.\quad (\text{A.27})$$

Mais, si on utilise la formule du double produit vectoriel  $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{v}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla^2 \mathbf{v}$ , l'équation peut encore se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla \mathbf{v}^2 + (\nabla \wedge \mathbf{v}) \wedge \mathbf{v} = \mathbf{f} - \frac{1}{\rho_m} \nabla p + \frac{1}{\rho_m} \left( \eta_v + \frac{4\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \frac{1}{\rho_m} \eta \nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{v}).\quad (\text{A.28})$$

Or, l'équation de Navier-Stokes ne peut s'intégrer que dans certains cas particuliers comme celui des écoulements lents car ils permettent de linéariser l'équation en négligeant les termes du second ordre de la forme  $v_x \partial v_y / \partial x$  qui proviennent des contributions  $\nabla \mathbf{v}^2$  et  $(\nabla \wedge \mathbf{v}) \wedge \mathbf{v}$  et de ceux de la forme  $\partial^2 v_y / \partial y \partial x$  qui sont contenus dans  $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{v})$ . L'équation de Navier-Stokes linéarisée qui sera utilisée pour étudier le modèle hydrodynamique du facteur de structure dynamique dans le chapitre 1, se réduit dans ces conditions à :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_m} \nabla p + \frac{1}{\rho_m} \left( \eta_v + \frac{4\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}).\quad (\text{A.29})$$



## Annexe B

# Calcul numérique des dérivées

Nous présentons ici deux méthodes de calcul des dérivées premières et secondes de la fonction d'autocorrélation des vitesses qui permettent d'extraire la fonction mémoire avec la méthode de Gregory. La première méthode est la méthode d'interpolation de Lagrange à cinq points qui fournit également la dérivée en tout point. La seconde repose sur l'emploi d'un polynôme d'interpolation du septième degré. Comme nous le verrons, cette méthode nécessite de réaliser l'inversion d'une matrice par la méthode de Gauss.

### B.1 Méthode de Lagrange

La méthode de Lagrange permet d'ajuster une fonction par un polynôme passant par les points expérimentaux. Dans ce travail, nous présentons succinctement la formule de Lagrange à cinq points que nous avons utilisée dans nos calculs de la dérivée de la fonction  $\varphi(t)$  et qui s'écrit sous la forme

$$\dot{\varphi}(t_i) = \frac{1}{12}\varphi(t_{i-2}) - \frac{2}{3}\varphi(t_{i-1}) + \frac{2}{3}\varphi(t_{i+1}) - \frac{1}{12}\varphi(t_{i+2}). \quad (\text{B.1})$$

Une fois  $\dot{\varphi}(t)$  déterminée, nous calculons  $\ddot{\varphi}(t)$  de la même manière.

### B.2 Méthode de Gauss

Soient  $N$  couples  $(a_i, t_i)$  correspondant à la connaissance empirique que l'on a de la fonction  $\varphi(t)$ . L'interpolation polynomiale des points expérimentaux consiste à substituer à la fonction  $\varphi(t)$  un polynôme de degré  $N - 1$  qui passe exactement par tous les points  $(a_i, t_i)$  avec  $i = 1, N$ . L'utilisation de cette substitution de  $\varphi(t)$  par une fonction plus simple facilite non seulement le calcul de la valeur de la fonction pour une valeur quelconque de la variable, c'est-à-dire l'interpolation, mais aussi le calcul de la valeur de la dérivée pour un point quelconque de l'intervalle ainsi que le calcul approché de l'intégrale ouvrant ainsi la voie à la résolution approchée des équations différentielles. En effet, pour les temps courts, Berne et Harp suggèrent d'approximer la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\varphi(t)$  par un polynôme de degré sept,

sans terme de degré un, de la forme :

$$\varphi(t_i) = a_0 + \sum_{M=2}^7 a_M t_i^M, \quad i = 0, \dots, 6 \quad (\text{B.2})$$

et qui s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \varphi(t_0) \\ \varphi(t_1) \\ \varphi(t_2) \\ \varphi(t_3) \\ \varphi(t_4) \\ \varphi(t_5) \\ \varphi(t_6) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & t_0^2 & t_0^3 & t_0^4 & t_0^5 & t_0^6 & t_0^7 \\ 1 & t_1^2 & t_1^3 & t_1^4 & t_1^5 & t_1^6 & t_1^7 \\ 1 & t_2^2 & t_2^3 & t_2^4 & t_2^5 & t_2^6 & t_2^7 \\ 1 & t_3^2 & t_3^3 & t_3^4 & t_3^5 & t_3^6 & t_3^7 \\ 1 & t_4^2 & t_4^3 & t_4^4 & t_4^5 & t_4^6 & t_4^7 \\ 1 & t_5^2 & t_5^3 & t_5^4 & t_5^5 & t_5^6 & t_5^7 \\ 1 & t_6^2 & t_6^3 & t_6^4 & t_6^5 & t_6^6 & t_6^7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \\ a_7 \end{bmatrix}.$$

Il existe toute une série de méthodes différentes pour la résolution d'un tel système. Parmi ces méthodes, la première en date et la plus répandue est la méthode de substitution de Gauss. Elle consiste dans l'élimination successive des inconnues  $a_i$  figurant dans le système d'équations (B.2) qui permet ainsi de passer du système général à un système matriciel triangulaire et qui se résout facilement. Ainsi, on peut calculer la première et la deuxième dérivée de  $\varphi(t)$  qui ont respectivement les expressions suivantes :

$$\dot{\varphi}(t_i) = 2a_2 t_i + 3a_3 t_i^2 + 4a_4 t_i^3 + 5a_5 t_i^4 + 6a_6 t_i^5 + 7a_7 t_i^6, \quad (\text{B.3})$$

$$\ddot{\varphi}(t_i) = 2a_2 + 6a_3 t_i + 12a_4 t_i^2 + 20a_5 t_i^3 + 30a_6 t_i^4 + 42a_7 t_i^5. \quad (\text{B.4})$$

Pour  $t_7 < t_i < t_N$ , avec  $N = 500 - 3$ , la fonction  $\varphi(t)$  est approchée par une fonction plus simple qui a l'expression suivante :

$$\varphi(t_j) = \sum_{L=0}^6 a_L t_j^L, \quad j = i - 3, \dots, i + 3 \quad (\text{B.5})$$

et que nous pouvons présenter sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \varphi(t_{i-3}) \\ \varphi(t_{i-2}) \\ \varphi(t_{i-1}) \\ \varphi(t_i) \\ \varphi(t_{i+1}) \\ \varphi(t_{i+2}) \\ \varphi(t_{i+3}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & t_{i-3} & t_{i-3}^2 & t_{i-3}^3 & t_{i-3}^4 & t_{i-3}^5 & t_{i-3}^6 \\ 1 & t_{i-2} & t_{i-2}^2 & t_{i-2}^3 & t_{i-2}^4 & t_{i-2}^5 & t_{i-2}^6 \\ 1 & t_{i-1} & t_{i-1}^2 & t_{i-1}^3 & t_{i-1}^4 & t_{i-1}^5 & t_{i-1}^6 \\ 1 & t_i & t_i^2 & t_i^3 & t_i^4 & t_i^5 & t_i^6 \\ 1 & t_{i+1} & t_{i+1}^2 & t_{i+1}^3 & t_{i+1}^4 & t_{i+1}^5 & t_{i+1}^6 \\ 1 & t_{i+2} & t_{i+2}^2 & t_{i+2}^3 & t_{i+2}^4 & t_{i+2}^5 & t_{i+2}^6 \\ 1 & t_{i+3} & t_{i+3}^2 & t_{i+3}^3 & t_{i+3}^4 & t_{i+3}^5 & t_{i+3}^6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{bmatrix}.$$

Il convient de résoudre le système d'équations (B.5) par l'emploi de la méthode de Gauss, et par suite, on peut facilement calculer la première et la seconde dérivée de  $\varphi(t)$  :

$$\dot{\varphi}(t_j) = a_1 + 2a_2 t_j + 3a_3 t_j^2 + 4a_4 t_j^3 + 5a_5 t_j^4 + 6a_6 t_j^5, \quad (\text{B.6})$$

$$\ddot{\varphi}(t_j) = 2a_2 + 6a_3 t_j + 12a_4 t_j^2 + 20a_5 t_j^3 + 30a_6 t_j^4. \quad (\text{B.7})$$

En injectant les expressions (B.6) et (B.7) dans la formule de Gregory (2.154) ou en utilisant la méthode de Lagrange ou celle de Gauss, les résultats obtenus pour le calcul de la fonction

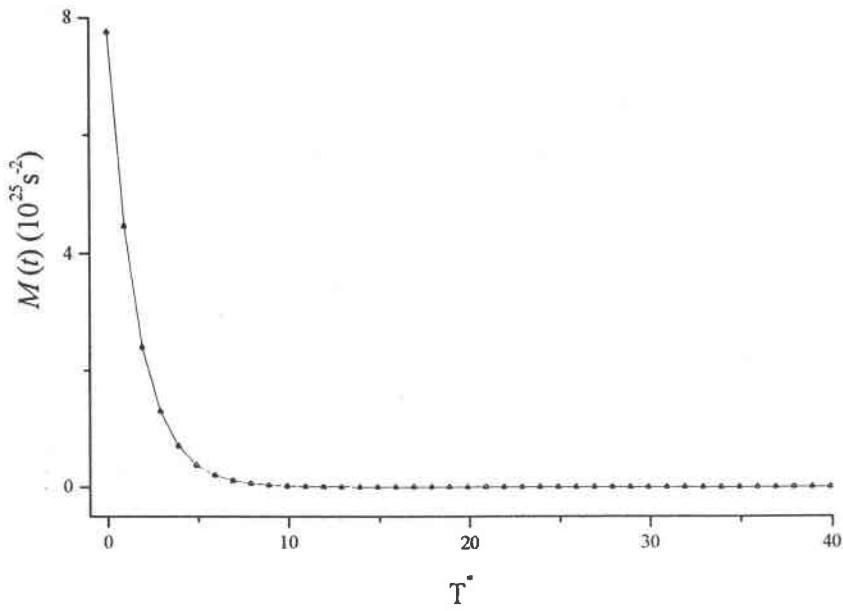


Figure B.1:  $M_a(t)$  en trait plein,  $M_{Lagrange}(t)$  calculée par la méthode de Lagrange en cercles et  $M_{Gauss}(t)$  calculée par la méthode de Gauss en triangles pour Ba au voisinage de sa température de fusion.

mémoire sont sur la figure B.1. Nous constatons que ces deux méthodes numériques fournissent pratiquement les mêmes résultats pour la fonction mémoire et qu'ils coïncident avec la courbe analytique.



## Annexe C

# Fonction de diffusion intermédiaire du modèle viscoélastique

### C.1 Décomposition en éléments simples

Avant d'effectuer la transformation de Laplace inverse de la quantité (relation (1.153))

$$\frac{F(q, s)}{S(q)} = \frac{s^2 + s/\tau + \omega_l^2 - \omega_0^2}{s^3 + s^2/\tau + s\omega_l^2 + \omega_0^2/\tau} \quad (\text{C.1})$$

dans laquelle nous avons posé  $\omega_0^2 = \langle \omega^2 \rangle$  et  $s = i\omega$ , commençons par décomposer la fraction en éléments simples

$$\begin{aligned} \frac{F(q, s)}{S(q)} &= \frac{s^2 + s/\tau + \omega_L^2 - \omega_0^2}{(s - s_1)(s - s_2)(s - s_3)} \\ &= \frac{-\tau s_1^2 + \omega_0^2 \tau - \omega_L^2 \tau - s_1}{(-s_3 + s_1)(-s_2 + s_1)(s - s_1) \tau} \\ &\quad + \frac{\omega_0^2 \tau - \omega_L^2 \tau - s_2 - s_2^2 \tau}{(s_2 - s_3)(-s_2 + s_1)(s - s_2) \tau} - \frac{-s_3 - s_3^2 \tau + \omega_0^2 \tau - \omega_L^2 \tau}{(-s_2 + s_3)(s_3 - s_1)(s - s_3) \tau} \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

dans lesquelles les racines des binômes qui constituent le dénominateur sont :

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{6\tau} \sqrt[3]{\alpha + \beta} - \frac{2}{3} \frac{3\omega_L^2 \tau^2 - 1}{\tau \sqrt[3]{\alpha + \beta}} - \frac{1}{3\tau} \\ s_2 &= \frac{-1}{12\tau} \sqrt[3]{\alpha + \beta} + \frac{1}{3} \frac{3\omega_L^2 \tau^2 - 1}{\tau \sqrt[3]{\alpha + \beta}} - \frac{1}{3\tau} + \frac{1}{2} i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6\tau} \sqrt[3]{\alpha + \beta} + \frac{2}{3} \frac{3\omega_L^2 \tau^2 - 1}{\tau \sqrt[3]{\alpha + \beta}} \right) \\ s_3 &= -\frac{1}{12\tau} \sqrt[3]{\alpha + \beta} + \frac{1}{3} \frac{3\omega_L^2 \tau^2 - 1}{\tau \sqrt[3]{\alpha + \beta}} - \frac{1}{3\tau} - \frac{1}{2} i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6\tau} \sqrt[3]{\alpha + \beta} + \frac{2}{3} \frac{3\omega_L^2 \tau^2 - 1}{\tau \sqrt[3]{\alpha + \beta}} \right) \end{aligned}$$

avec

$$\alpha = 36\omega_L^2 \tau^2 - 108\omega_0^2 \tau^2 - 8$$

et

$$\beta = 12\sqrt{3} \sqrt{(4\omega_L^6 \tau^4 - \omega_L^4 \tau^2 - 18\omega_L^2 \tau^2 \omega_0^2 + 27\omega_0^4 \tau^2 + 4\omega_0^2) \tau}$$



Or, en posant  $\gamma = \sqrt[3]{\alpha + \beta}$  et  $\delta = 3\omega_L^2\tau^2 - 1$ , les quantités précédentes peuvent ainsi se récrire :

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{6}\gamma - \frac{2\delta}{3\gamma} - \frac{1}{3} \right) \\ s_2 &= \frac{1}{\tau} \left[ \frac{-1}{12}\gamma + \frac{1\delta}{3\gamma} - \frac{1}{3} + \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right] \\ s_3 &= \frac{1}{\tau} \left[ \frac{-1}{12}\gamma + \frac{1\delta}{3\gamma} - \frac{1}{3} - \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right] \\ (-s_3 + s_1) &= \frac{1}{\tau} \left[ \frac{1}{4}\gamma - \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right] \\ (-s_2 + s_1) &= \frac{1}{\tau} \left[ \frac{1}{4}\gamma - \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right] \\ (s_2 - s_3) &= \frac{1}{\tau} \left[ i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right]. \end{aligned}$$

Il faut maintenant considérer chaque fraction simple en vue d'une transformée de Laplace inverse. La première fraction "simple" est réelle. Les deux suivantes, si elles ne le sont pas, devraient néanmoins conduire à des compensations, sinon dans l'espace de la variable  $s$ , au moins dans celui de la variable  $t$ .

## C.2 Transformée de Laplace de la première fraction

Il s'agit de calculer la transformée de Laplace du terme

$$\frac{F_1(q, s)}{S(q)} = \frac{N_1}{D_1(s - s_1)} = \frac{\tau s_1^2 - \omega_0^2\tau + \omega_L^2\tau + s_1}{(-s_3 + s_1)(-s_2 + s_1)(s - s_1)\tau}. \quad (\text{C.3})$$

Considérons tout d'abord le numérateur :

$$\begin{aligned} N_1 &= \tau s_1^2 - \omega_0^2\tau + \omega_L^2\tau + s_1 \\ &= \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{6}\gamma - \frac{2\delta}{3\gamma} - \frac{1}{3} \right)^2 - \omega_0^2\tau + \omega_L^2\tau + \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{6}\gamma - \frac{2\delta}{3\gamma} - \frac{1}{3} \right) \\ &= \frac{1}{36\tau}\gamma^2 - \frac{2}{9\tau}\delta + \frac{1}{18\tau}\gamma + \frac{4}{9\tau}\frac{\delta^2}{\gamma^2} - \frac{2}{9\tau}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{2}{9\tau} - \omega_0^2\tau + \omega_L^2\tau \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

puis la quantité  $D_1$  qui se trouve au dénominateur

$$\begin{aligned} D_1 &= (-s_3 + s_1)(-s_2 + s_1)\tau \\ &= \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{4}\gamma - \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right) \left( \frac{1}{4}\gamma - \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2\delta}{3\gamma} \right) \right) \\ &= \frac{1}{12\tau}\gamma^2 - \frac{1}{3\tau}\delta + \frac{4}{3\tau}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Compte tenu de la transformée de Laplace inverse

$$\frac{1}{s - s_1} \mapsto \exp(s_1 t),$$

la transformée de Laplace de la première fraction se réduit à :

$$\frac{F_1(q, t)}{S(q)} = TL \left[ \frac{F_1(q, s)}{S(q)} \right] = \frac{N_1}{D_1} \exp(s_1 t). \quad (\text{C.6})$$

### C.3 Transformée de Laplace des deux autres fractions

Il s'agit maintenant de calculer la transformée de Laplace de l'expression

$$\frac{F_2(q, s)}{S(q)} + \frac{F_3(q, s)}{S(q)} = \frac{N_2}{D_2(s - s_2)} + \frac{N_3}{D_3(s - s_3)} \quad (\text{C.7})$$

où

$$\begin{aligned} N_2 &= \omega_0^2 \tau - \omega_L^2 \tau - s_2 - s_2^2 \tau \\ D_2 &= (s_2 - s_3)(-s_2 + s_1) \tau \\ N_3 &= -s_3 - s_3^2 \tau + \omega_0^2 \tau - \omega_L^2 \tau \\ D_3 &= -(-s_2 + s_3)(s_3 - s_1) \tau. \end{aligned}$$

Commençons par évaluer les quantités auxiliaires

$$\begin{aligned} s_2^2 &= \frac{1}{\tau^2} \left( -\frac{1}{12} \gamma + \frac{1}{3} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3} + \frac{1}{2} i \sqrt{3} \left( \frac{1}{6} \gamma + \frac{2}{3} \frac{\delta}{\gamma} \right) \right)^2 \\ &= \frac{1}{\tau^2} \left( +\frac{1}{18} \gamma - \frac{2}{9} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{2}{9} \delta - \frac{1}{72} \gamma^2 - \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} + \frac{1}{9} \right) \\ &\quad + i \frac{1}{\tau^2} \left( -\frac{1}{18} \sqrt{3} \gamma - \frac{2}{9} \sqrt{3} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{72} \sqrt{3} \gamma^2 + \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} \sqrt{3} \right) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} s_3^2 &= \frac{1}{\tau^2} \left( -\frac{1}{12} \gamma + \frac{1}{3} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3} - \frac{1}{2} i \sqrt{3} \left( \frac{1}{6} \gamma + \frac{2}{3} \frac{\delta}{\gamma} \right) \right)^2 \\ &= \frac{1}{\tau^2} \left( +\frac{1}{18} \gamma - \frac{2}{9} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{2}{9} \delta - \frac{1}{72} \gamma^2 - \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} + \frac{1}{9} \right) \\ &\quad + i \frac{1}{\tau^2} \left( \frac{1}{18} \sqrt{3} \gamma + \frac{2}{9} \sqrt{3} \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{72} \sqrt{3} \gamma^2 - \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} \sqrt{3} \right) \end{aligned}$$

dans le but d'évaluer les numérateurs

$$\begin{aligned} N_2 &= \omega_0^2 \tau - \omega_L^2 \tau - \frac{1}{\tau} \left( -\frac{1}{12} \gamma + \frac{1}{3} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3} + \frac{1}{2} i \sqrt{3} \left( \frac{1}{6} \gamma + \frac{2}{3} \frac{\delta}{\gamma} \right) \right) \\ &\quad - \frac{1}{\tau} \left( \begin{aligned} &\left( +\frac{1}{18} \gamma - \frac{2}{9} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{2}{9} \delta - \frac{1}{72} \gamma^2 - \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} + \frac{1}{9} \right) \\ &+ i \left( -\frac{1}{18} \sqrt{3} \gamma - \frac{2}{9} \sqrt{3} \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{72} \sqrt{3} \gamma^2 + \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} \sqrt{3} \right) \end{aligned} \right) \\ &= \frac{1}{\tau} \left( \omega_0^2 \tau^2 - \omega_L^2 \tau^2 + \frac{1}{12} \gamma - \frac{1}{3} \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{3} - \frac{1}{18} \gamma + \frac{2}{9} \frac{\delta}{\gamma} + \frac{2}{9} \delta + \frac{1}{72} \gamma^2 + \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} - \frac{1}{9} \right) \\ &\quad + i \frac{1}{\tau} \left( -\frac{1}{12} \sqrt{3} \gamma - \frac{1}{3} \sqrt{3} \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{18} \sqrt{3} \gamma + \frac{2}{9} \sqrt{3} \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{72} \sqrt{3} \gamma^2 - \frac{2}{9} \frac{\delta^2}{\gamma^2} \sqrt{3} \right) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 N_3 &= -\frac{1}{\tau} \left( -\frac{1}{12}\gamma + \frac{1}{3}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3} - \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \right) + \omega_0^2\tau - \omega_L^2\tau \\
 &\quad - \frac{1}{\tau} \left( \begin{aligned} & \left( +\frac{1}{18}\gamma - \frac{2}{9}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{2}{9}\delta - \frac{1}{72}\gamma^2 - \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2} + \frac{1}{9} \right) \\ & + i \left( \frac{1}{18}\sqrt{3}\gamma + \frac{2}{9}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{72}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right) \end{aligned} \right) \\
 &= \frac{1}{\tau} \left( \omega_0^2\tau^2 - \omega_L^2\tau^2 + \frac{1}{12}\gamma - \frac{1}{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{3} - \frac{1}{18}\gamma + \frac{2}{9}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{2}{9}\delta + \frac{1}{72}\gamma^2 + \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2} - \frac{1}{9} \right) \\
 &\quad + i\frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{12}\sqrt{3}\gamma + \frac{1}{3}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{18}\sqrt{3}\gamma - \frac{2}{9}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{72}\sqrt{3}\gamma^2 + \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right).
 \end{aligned}$$

On peut remarquer que les deux numérateurs  $N_2$  et  $N_3$  sont deux quantités complexes conjuguées. Mais, avant de vouloir simplifier les résultats, évaluons les dénominateurs  $D_2$  et  $D_3$ , ou plus exactement

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{D_2} &= \frac{1}{(s_2 - s_3)(-s_2 + s_1)\tau} = \tau \frac{1}{\left[ i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \right] \left[ \frac{1}{4}\gamma - \frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \right]} \\
 &= \tau \frac{1}{\left( \frac{1}{24}\gamma^2 + \frac{1}{3}\delta + \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) + i \left( \frac{1}{24}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right)} \\
 &= \tau \frac{\left( \frac{1}{24}\gamma^2 + \frac{1}{3}\delta + \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) - i \left( \frac{1}{24}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right)}{\frac{1}{144}\gamma^4 + \frac{1}{36}\gamma^2\delta + \frac{4}{9}\frac{\delta^3}{\gamma^2} + \frac{16}{9}\frac{\delta^4}{\gamma^4}}
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{D_3} &= \frac{-1}{(-s_2 + s_3)(s_3 - s_1)\tau} = \tau \frac{1}{\left[ i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \right] \left[ \frac{1}{4}\gamma - \frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \right]} \\
 &= \tau \frac{1}{\left( -\frac{1}{24}\gamma^2 - \frac{1}{3}\delta - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) + i \left( \frac{1}{24}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right)} \\
 &= \tau \frac{-\left( -\frac{1}{24}\gamma^2 - \frac{1}{3}\delta - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) + i \left( \frac{1}{24}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right)}{\frac{1}{144}\gamma^4 + \frac{1}{36}\gamma^2\delta + \frac{4}{9}\frac{\delta^3}{\gamma^2} + \frac{16}{9}\frac{\delta^4}{\gamma^4}}.
 \end{aligned}$$

Ces deux termes sont également des quantités complexes conjuguées. Dans le but de simplifier l'écriture, posons

$$\begin{aligned}
 A &= \left( \frac{1}{24}\gamma^2 + \frac{1}{3}\delta + \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) \\
 B &= \left( \frac{1}{24}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right) \\
 C &= \frac{1}{144}\gamma^4 + \frac{1}{36}\gamma^2\delta + \frac{4}{9}\frac{\delta^3}{\gamma^2} + \frac{16}{9}\frac{\delta^4}{\gamma^4} \\
 D &= \left( \omega_0^2\tau^2 - \omega_L^2\tau^2 + \frac{1}{12}\gamma - \frac{1}{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{3} - \frac{1}{18}\gamma + \frac{2}{9}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{2}{9}\delta + \frac{1}{72}\gamma^2 + \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2} - \frac{1}{9} \right) \\
 E &= \left( -\frac{1}{12}\sqrt{3}\gamma - \frac{1}{3}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{18}\sqrt{3}\gamma + \frac{2}{9}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{72}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right).
 \end{aligned}$$

On peut par conséquent écrire les deux dernières fractions sous la forme

$$\frac{N_2}{D_2(s-s_2)} = \frac{\omega_0^2\tau - \omega_L^2\tau - s_2 - s_2^2\tau}{(s_2 - s_3)(-s_2 + s_1)(s - s_2)\tau} = \frac{A - iB}{C} \times (D + iE) \frac{1}{s - s_2}$$

et

$$\frac{N_3}{D_3(s-s_3)} = -\frac{-s_3 - s_3^2\tau + \omega_0^2\tau - \omega_L^2\tau}{(-s_2 + s_3)(s_3 - s_1)(s - s_3)\tau} = \frac{A + iB}{C} \times (D - iE) \frac{1}{s - s_3}.$$

Or, en remarquant que

$$s_2 = \bar{s}_3 = \frac{1}{\tau} \left[ \frac{-1}{12}\gamma + \frac{1}{3}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3} + \frac{1}{2}i\sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \right] = a + ib,$$

on peut écrire la transformée de Laplace de ces deux dernières fractions sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{F_2(q,t)}{S(q)} + \frac{F_3(q,t)}{S(q)} &= TL \left[ \frac{F_2(q,s)}{S(q)} + \frac{F_3(q,s)}{S(q)} \right] \\ &= \frac{A - iB}{C} (D + iE) \exp((a + ib)t) + \frac{A + iB}{C} (D - iE) \exp((a - ib)t) \\ &= \frac{1}{C} \exp(at) \left[ [(AD + BE) + i(AE - BD)] \exp(ibt) + \right. \\ &\quad \left. ((AD + BE) - i(AE - BD)) \exp(-ibt) \right] \\ &= \frac{1}{C} \exp(at) \left[ (AD + BE) [\exp(ibt) + \exp(-ibt)] + \right. \\ &\quad \left. i(AE - BD) [\exp(ibt) - \exp(-ibt)] \right] \\ &= \frac{2}{C} \exp(at) \left[ (AD + BE) \cos(bt) - (AE - BD) \sin(bt) \right]. \end{aligned}$$

## C.4 Pour résumer

Connaissant la fonction  $F(q, s)$  donnée par

$$\frac{F(q, s)}{S(q)} = \frac{s^2 + s/\tau + \omega_L^2 - \omega_0^2}{s^3 + s^2/\tau + s\omega_L^2 + \omega_0^2/\tau}, \quad (\text{C.8})$$

nous pouvons déterminer la fonction de diffusion intermédiaire  $F(q, t)$

$$\frac{F(q, t)}{S(q)} = \frac{2}{C} \exp(at) \left[ (AD + BE) \cos(bt) - (AE - BD) \sin(bt) \right] + \frac{N_1}{D_1} \exp(s_1 t) \quad (\text{C.9})$$

avec

$$\begin{aligned}
A &= \left( \frac{1}{24}\gamma^2 + \frac{1}{3}\delta + \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) \\
B &= \left( \frac{1}{24}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{3}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right) \\
C &= \frac{1}{144}\gamma^4 + \frac{1}{36}\gamma^2\delta + \frac{4}{9}\frac{\delta^3}{\gamma^2} + \frac{16}{9}\frac{\delta^4}{\gamma^4} \\
D &= \left( \omega_0^2\tau^2 - \omega_L^2\tau^2 + \frac{1}{12}\gamma - \frac{1}{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{3} - \frac{1}{18}\gamma + \frac{2}{9}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{2}{9}\delta + \frac{1}{72}\gamma^2 + \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2} - \frac{1}{9} \right) \\
&= \omega_0^2\tau^2 - \omega_L^2\tau^2 + \frac{1}{36}\gamma - \frac{1}{9}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{2}{9} + \frac{2}{9}\delta + \frac{1}{72}\gamma^2 + \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \\
E &= \left( -\frac{1}{12}\sqrt{3}\gamma - \frac{1}{3}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{18}\sqrt{3}\gamma + \frac{2}{9}\sqrt{3}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{72}\sqrt{3}\gamma^2 - \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\sqrt{3} \right) \\
&= \sqrt{3} \left( -\frac{1}{36}\gamma - \frac{1}{9}\frac{\delta}{\gamma} + \frac{1}{72}\gamma^2 - \frac{2}{9}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \right) \\
N_1 &= \frac{1}{36\tau}\gamma^2 - \frac{2}{9\tau}\delta + \frac{1}{18\tau}\gamma + \frac{4}{9\tau}\frac{\delta^2}{\gamma^2} - \frac{2}{9\tau}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{2}{9\tau} - \omega_0^2\tau + \omega_L^2\tau \\
D_1 &= \frac{1}{12\tau}\gamma^2 - \frac{1}{3\tau}\delta + \frac{4}{3\tau}\frac{\delta^2}{\gamma^2} \\
a &= \frac{1}{\tau} \left[ -\frac{1}{12}\gamma + \frac{1}{3}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3} \right] \\
b &= \frac{1}{\tau^2} \sqrt{3} \left( \frac{1}{6}\gamma + \frac{2}{3}\frac{\delta}{\gamma} \right) \\
s_1 &= \frac{1}{6\tau}\gamma - \frac{2}{3\tau}\frac{\delta}{\gamma} - \frac{1}{3\tau} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{\gamma}{6} - \frac{2\delta}{3\gamma} - \frac{1}{3} \right)
\end{aligned}$$

avec les quantités auxiliaires

$$\begin{aligned}
\gamma &= \sqrt[3]{\alpha + \beta} \\
\delta &= 3\omega_L^2\tau^2 - 1 \\
\alpha &= 36\omega_L^2\tau^2 - 108\omega_0^2\tau^2 - 8 \\
\beta &= 12\sqrt{3}\sqrt{(4\omega_L^6\tau^4 - \omega_L^4\tau^2 - 18\omega_L^2\tau^2\omega_0^2 + 27\omega_0^4\tau^2 + 4\omega_0^2)\tau}.
\end{aligned}$$

## Annexe D

# Unités réduites

Il est d'usage que les paramètres nécessaires pour conduire une simulation soient sans dimension. Les paramètres du potentiel choisis sont utilisés comme unités de réductions. Ainsi, l'énergie caractéristique  $\varepsilon$  sert d'unité d'énergie et le nœud  $\sigma$  ou la distance du minimum du potentiel  $r_m$  servent d'unités de distance. La densité  $\rho$  est alors écrite en unité  $\sigma^{-3}$  :

$$\rho^* = \frac{N}{V} \sigma^3 = \rho \sigma^3.$$

Toutes les distances, et en particulier la taille de la boîte de simulation  $L$ , sont en unité  $\sigma$  :

$$L^* = \frac{L}{\sigma} = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho^*}},$$

la température, en unité  $\varepsilon/k_B$  :

$$T^* = T \frac{k_B}{\varepsilon},$$

et le temps, en unité  $\sigma \sqrt{m/\varepsilon}$  :

$$h = \frac{\Delta t}{\sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}},$$

$h$  étant le pas de temps réduit et  $m$  la masse d'une particule.

Par conséquent, les grandeurs calculées par dynamique moléculaire sont obtenues en unités réduites, les énergies sont en unité  $\varepsilon$  :

$$E^* = \frac{E}{N\varepsilon},$$

les forces en unité  $\varepsilon/\sigma$  :

$$F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

les vitesses en unité  $\sqrt{\varepsilon/m}$  :

$$v^* = v \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}},$$

et la pression en unité  $\varepsilon/\sigma^3$  :

$$P^* = P \frac{\sigma^3}{\varepsilon},$$

les quantités marquées par un astérisque sont les grandeurs réduites.

# Bibliographie

- [1] AIP document No. E-PAPS:E-PRBMDO-59-106903 retrieved free of charge from the FTP server <http://www.aip.org/epaps/epaps.html>.
- [2] R. Albaki, J. F. Wax et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* (2002).accepté.
- [3] R. Albaki, J. F. Wax et J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* (2002) accepté.
- [4] B.J. Alder et T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [5] B.J. Alder et T.E. Wainwright, *Phys. Rev. A* **1**, 18 (1970).
- [6] M. M. G. Alemany, J. Casas, C. Rey, L. E. Conzalez et L. J. Callego, *Phys. Rev. E* **56**, 6 (1997).
- [7] M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, éd. Clarendon Press. Oxford (1990).
- [8] J. A. Anta et P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 6099 (1999).
- [9] N. W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966).
- [10] N. W. Ashcroft et D. Stroud, *Solid State Physics*, éd. F. Seitz, D. Turnbull et H. Ehrenreich. **33**, 1 (1978).
- [11] B. J. Austin, V. Heine et L. J. Shaw, *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962).
- [12] U. Balucani, A. Torcini et R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **46**, 2159 (1992).
- [13] U. Balucani, A. Torcini et R. Vallauri, *Phys. Rev. B* **47**, 3011 (1993).
- [14] U. Balucani et M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford (1994).
- [15] U. Balucani, G. Nowotny et G. Kahl, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 3371 (1997).
- [16] R. Bansal et K. N. Pathak, *Phys. Rev. A* **9**, 2773 (1974).
- [17] F.J. Bermejo, M.L. Saboungi, D.L. Price, M. Alvarez, B. Roessli, C. Cabrillo, and A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 106 (2000).
- [18] B. J. Berne, J. P. Boon et S. A. Rice. *J. Chem. Phys.* **45**, 1086 (1966).



- [19] B. J. Berne et G. D. Harp, *Adv. Chem. Phys.* **17**, 63 (1970).
- [20] J. M. Bomont, *Thèse* (Université de Metz, 1998).
- [21] M. Born et T. V. Karman, *Physik. Z* **13**, 297 (1912).
- [22] M. Born et H. S. Green, *Proc. R. Soc. Londres A* **191**, 168 (1947).
- [23] M. Boulahbak, *Thèse* (Université de Metz, 1996).
- [24] M. Boulahbak, N. Jakse, J. F. Wax et J.L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4 (1998).
- [25] J. L. Bretonnet et C. Regnaut, *Phys. Rev. B* **31**, 5071 (1985).
- [26] B.J.C. Cabral et J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **51**, 872 (1995).
- [27] M. Canales, J. A. Padro, L. E. Gonzalez et A. Giro, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 3095 (1993).
- [28] M. Canales, L. E. Gonzalez et J. A. Padro, *Phys. Rev. E* **50**, 3656 (1994).
- [29] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [30] K.W. Cheng, H.C. Chen et S.K. Lai, *Physica B* **179**, 125 (1992).
- [31] S. D. Chekmarev, W. D. Oxtoby et S. A. Rice, *Phys. Rev. E* **63**, 051502 (2001).
- [32] J. Chihara, *Prog. Theor. Phys.* **50**, 409 (1973).
- [33] J. T. Day, *Bit.* **7**, 71 (1967).
- [34] P. G. de Gennes, *Physica* **25**, 825 (1959).
- [35] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Interscience, New York (1967).
- [36] B. Farid, V. Heine, G.E. Engel et I.J. Robertson, *Phys. Rev. B* **48**, 11602 (1993).
- [37] E. Fermi, J.G. Pasta et S.M. Ulam, *LASL Rep. LA-1940* (1955).
- [38] A. Fick, *Pogg. Ann. Phys.* **94**, 59 (1855).
- [39] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. McLaren et M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995); C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. McLaren et M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **53**, 13193 (1996).
- [40] M. Gerl et A. Bruson, dans *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, éd. R.X. Ohse, Blackwell, Oxford (1985).
- [41] L. Glass et S. A. Rice, *Phys. Rev.* **176**, 239 (1968).
- [42] S. Gomez, L. E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, M. J. Stott, S. Dalgic et M. Silbert, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 163 (1999).

- [43] L. E. Gonzalez, A. Meyer, M. P. Iniguez, D. J. Gonzalez et M. Silbert, *Phys. Rev. E* **47**, 4120 (1993).
- [44] L. E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, M. Silbert et J. A. Alonso, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 9261 (1993).
- [45] K. A. Gschneider, *Solid State Phys.* **16**, 275 (1964).
- [46] W. Gudowski, M. Dzugutov et K. E. Larsson, *Phys. Rev. E* **47**, 1693 (1993).
- [47] N. Gupta, K. C. Jain et N. S. Saxena, *Phys. Status Solid B* **165**, 377 (1991).
- [48] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods*, éd. John Wiley and Sons (1992).
- [49] J. P Hansen et I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, London : Academic (1976).
- [50] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the theory of metals*, Benjamin, New-York (1966).
- [51] E. Helfand, *Phys. Fluids* **4**, 681 (1961).
- [52] H. S. Kang, *Phys. Rev. B* **60**, 6362 (1999).
- [53] S. Hosokawa, W.C. Pilgrim, F. Hensel, J.L. Hazemann, D. Raoux, M. Mezouar, T. Le Bihan et D.Häusermann, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 159 (1999).
- [54] L. van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
- [55] S. Ichimaru et K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
- [56] W. Jank et J. Hafner, *Phys. Rev. B* **42**, 6926 (1990).
- [57] N. Jakse, *Thèse* (Université de Metz, 1993).
- [58] G. Kahl, S. Kambayashi et G. Nowotny, *J. Non-Cryst. Solids* **156-158**, 15 (1993).
- [59] G. Kahl et S. Kambayashi, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10897 (1994).
- [60] G. Kahl, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10923 (1994).
- [61] S. Kambayashi et G. Kahl, *Phys. Rev. A* **46**, 3255 (1992).
- [62] K. Kim et M. Nerlkin, *Phys. Rev. A* **4**, 2065 (1971).
- [63] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **3**, 300 (1935).
- [64] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jap.* **12**, 570 (1957).
- [65] D. Levesque et L. Verlet, *Phys. Rev. A* **14**, 408 (1970).
- [66] D. Levesque et W. T. Ashurst, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 977 (1974).

- [67] J. Lindhard, *Kgl. Danske videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **28** (1954).
- [68] S. W. Lovesey, *J. Phys. C* **4**, 3057 (1971).
- [69] S. W. Lovesey, *Phys. Lett.* **36A**, 413 (1971).
- [70] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, 3<sup>ème</sup> édition, Vol 1, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [71] W. G. Maddem et S. A. Rice. *J. Chem. Phys.* **72**, 4208 (1980).
- [72] M. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino et M. Watabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 827 (1992).
- [73] D. A. Mc Quarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row Publishers, New York (1976).
- [74] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [75] R. D. Mountain, *Chem. Rubber Co. Crit. Rev. Solid State* **1**, 5 (1970).
- [76] J.J. Morales, *Mol. Sim.* **18**, 325 (1996).
- [77] H. Mori. *Progr. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965).
- [78] H. Mori. *Progr. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965).
- [79] J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **6**, 4445 (1972); *ibid.* **38**, 3199 (1988).
- [80] F. Nogueira, C. Fiolhais, J. He, J. P. Perdew et A. Rubio, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 287 (1996).
- [81] F. Nogueira, C. Fiolhais et J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **59**, 2570 (1999).
- [82] L. S. Ornstein et F. Zernicke, *Proc. K. Akad. Wet.* **A17**, 793 (1914).
- [83] R. C. Palmer et J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **56**, 3093 (1972).
- [84] J. C. Phillips et L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [85] J. K. Percus et G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [86] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136A**, 405 (1964).
- [87] S. Ranganathan, K. N. Pathak et Y. P. Varshni, *Phys. Rev. E* **49**, 2835 (1994).
- [88] S. Ranganathan et K. N. Pathak, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 1309 (1994).
- [89] V. K. Ratti et R. Evans, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3**, L238 (1973).
- [90] M. Schimoji, *Liquid Metals*, Academic, London (1977).
- [91] F. Shimojo, K. Hoshino et M. Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1821 (1994).

- [92] S. K. Sharma et K. Tankeshwar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10839 (1996).
- [93] R. W. Shaw, *PhD. Thesis* (Stanford University 1968).
- [94] E. E. Shpil'rain, K. A. Yakimovich, V. A. Fomin, S. N. Skovorodjko et A. G. Mozgovoï, dans *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, éd. par R. X. Ohse Blackwell, Oxford (1985).
- [95] H. B. Singh et A. Holz, *Phys. Rev. A* **28**, 1108 (1983).
- [96] S. Sinn, F. Sette, U. Bergmann, C. Halcoussis, M. Krisch, R. Verbeni, E. Burkel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3656 (1997).
- [97] L. Sjögren et A. Sjölander, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **12**, 4369 (1979).
- [98] L. Sjögren, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **13**, 705 (1980).
- [99] K. Sköld, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1023 (1967).
- [100] W. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, et K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [101] E. M. Tammar, *Thèse* (Université de Metz, 2000).
- [102] M. Tanaka, *J. Phys. F: Met. Phys.* **10**, 2581 (1980); *Suppl. of Prog. Theor. Phys.* **69**, 439 (1980).
- [103] M. Tanaka, *Prog. Theor. Phys.* **69**, 439 (1980).
- [104] K. Tankeshwar, B. Singla et K.N. Pathak, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 3173 (1991).
- [105] P. Verkerk, *J. Phys : Condens. Matter* **13**, 7775 (2001).
- [106] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [107] G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* **110**, 999 (1958).
- [108] E. Waissman et J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 3086 (1972).
- [109] Y. Waseda, *The structure of non-Crystalline Materials*, éd. Mc Graw Hill, New-York (1980).
- [110] J. F. Wax, N. Jakse et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **55**, 12099 (1997).
- [111] E. M. Tammar, J. F. Wax, N. Jakse et J.L. Bretonnet,, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 24 (1999)
- [112] J.F. Wax et J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 30 (1999).
- [113] J. F. Wax, R. Albaki et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62**, 14818 (2000).
- [114] J. F. Wax, R. Albaki et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **65**, 014301 (2001).

- [115] J. F. Wax, R. Albaki et J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* (2002) accepté.
- [116] J. D. Weeks, D. Chandler et H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
- [117] G. A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni et W. van der Lugt, *Phys. Rev. Lett* **75**, 4480 (1995).
- [118] R. Winter, W. C. Pilgrim, F. Hensel, C. Morkel et W. Gläser, *J. Non-Cryst. Solids* **156-158**, 9 (1993).
- [119] R. Winter, W. C. Pilgrim et F. Hensel, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A245 (1994).
- [120] J. Yvon, *Actualités Scientifiques et Industrielles N°203* (Herman et Cie, Paris 1935).
- [121] H. Yasuhara, *Solid State Commun.* **11**, 1481 (1972).
- [122] G. Zerah et J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986).
- [123] R. Zwanzig, dans *Boulder Lectures in Theoretical Physics*, éd. W. E. Brittin, B. W. Downs, et J. Downs, **3**, 106. Wiley-Interscience, New York (1961).
- [124] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **79**, 4507 (1983).
- [125] J. B. van Zytveld, J. E. Enderby et E. W. Collings, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2**, 73 (1972).

## Structural and dynamical properties of liquid alkaline-earth metals near the melting point

J.-F. Wax,\* R. Albaki, and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de Metz, 1 Boulevard F. D. Arago, CP 87811, 57078 Metz, France

(Received 3 April 2000; revised manuscript received 17 July 2000)

Molecular dynamics simulations are used to study the static structure, the thermodynamics, and the dynamic correlations in liquid alkaline-earth metals from beryllium to barium near the melting point. The properties like structure factor, binding energy, specific heat at constant volume, velocity autocorrelation function, its spectral density, and self-diffusion coefficient are calculated with a pair potential obtained from a pseudopotential originally developed for the solid state. Good agreement with the experiment is observed for the structure factor and the binding energy, and the computed velocity autocorrelation functions compare favorably with the results obtained by other theoretical calculations, showing the transferability of the pseudopotential used from solid to liquid environment in the case of alkaline-earth metals.

### I. INTRODUCTION

Although the alkaline-earth metals (IIa column) can be considered as simple metals in regard of the electronic aspect, they are certainly the less studied elements among the metals. From the experimental point of view, only a few properties have been determined to date. Indeed, we can mention the electrical resistivity,<sup>1</sup> the absolute thermopower,<sup>2</sup> the static structure,<sup>3</sup> the sound velocity,<sup>4</sup> and the density.<sup>5</sup> This is due to the high chemical reactivity and to the gas adsorption ability<sup>6</sup> that further increase with temperature. These difficulties have induced a low interest for technological purposes and a disinterest for theoretical work on alkaline-earth metals, while alkali and polyvalent ones were often preferred. However, alkaline-earth metals have a central place. On one hand, they can be considered as simple and free-electron-like, since they have only *s*-like conduction electrons. Beryllium and magnesium, essentially free-electron-like, are as simple as sodium.<sup>7</sup> On the other hand, in the case of Ca, Sr, and Ba the existence of an empty *d*-band above the Fermi level, which get nearer as one goes down the IIa column,<sup>8</sup> has a great influence on the electronic properties. This explains the high electrical resistivity of liquid barium.<sup>1,9</sup>

Recent works<sup>8,10-12</sup> have been devoted to this class of elements to see trends through the Periodic Table and to study the transition from alkali to more complex metals in relation to the influence of the electron gas. Nevertheless, the aim of these works mainly designed for the calculation of the static structure was essentially to test models of interactions (Harrison,<sup>8</sup> Ashcroft,<sup>10</sup> neutral pseudoatom method,<sup>10</sup> Shaw).<sup>11</sup> Alemany *et al.*<sup>12</sup> also computed the velocity autocorrelation function (VACF), its memory function and the self-diffusion coefficient.

In this paper, we study the whole set of alkaline earths, namely beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium. We present the results of the static structure, i.e., the pair distribution function and the structure factor, compared with both experimental and theoretical previous works, as well as the VACF and its spectral density, which allow us to get the diffusion coefficient. Because of the lack of experimental data for the latter properties, we are only able to

compare our results with the recent ones of Alemany *et al.*<sup>12</sup> Our calculations have been performed with molecular dynamics simulation in conjunction with an effective pair potential obtained from the second-order pseudopotential perturbation theory. The pseudopotential, initially developed for the solid state by Fiolhais *et al.*,<sup>13</sup> is known as being transferable to other thermodynamic states (among which liquids) without changing the values of the parameters. This ability has been checked successfully in the case of liquid alkali metals,<sup>14,15</sup> and our investigation is now extended to alkaline-earth metals just above the melting point.

The article is organized as follows. In Sec. II we present some details about the theoretical tools necessary for our investigations: the pseudopotential of Fiolhais *et al.* and the ingredients for the molecular dynamics simulations of the physical properties of interest. Sec. III is devoted to the presentation and the discussion of our results: the static structure and the thermodynamics are compared to the experimental and theoretical data available, and the dynamical properties are compared to the only neutral pseudoatom results available. The paper is concluded with a summary.

### II. FORMALISM

#### A. Interatomic pair potential and binding energy

Simple metals are usually depicted as an assembly of ions of well-defined electric charge immersed in the bath of the conduction electrons, the global system being electrically neutral. Since the number of conduction electrons per atom has an integer value ( $Z=2$  for alkaline-earth metals), the direct ion-ion repulsion, essentially coulombic, is easy to describe contrary to the transition metals. In contrast, the description of the effective ion-ion interaction is drastically affected by the electron-electron and the electron-ion interactions.

The electron-electron interaction relies on the electronic charge density, which takes also a well-defined value for simple metals. Its description is performed in terms of screening with two functions, the Lindhard-Hartree dielectric function  $\epsilon_H(q)$  and the local-field correction  $G(q)$ , which account for electrostatic and exchange-correlation effects, respectively. Wax and Bretonnet<sup>16</sup> have shown that the impor-

TABLE I. Thermodynamic states investigated ( $T$ , expected temperature;  $\Omega$ , atomic volume) and universal ( $R_U, \alpha_U$ ) as well as individual ( $R_I, \alpha_I$ ) parameters of Fiolhais *et al.*'s potential.

Element	$T$ (K)	$\Omega$ ( $a_0^3$ )	$\alpha_U$	$R_U$ ( $a_0$ )	$\alpha_I$	$R_I$ ( $a_0$ )
Be	1560	59.82	4.547	0.197	4.557	0.192
Mg	980	173.20	3.493	0.383	3.505	0.383
Ca	1138	333.03	3.186	0.536	3.264	0.540
Sr	1040	420.38	3.088	0.611	3.176	0.614
Ba	998	465.12	3.000	0.648	3.113	0.651

tant characteristic of  $G(q)$  (at least for the static structure factor of liquid metals) is the low- $q$  limit parameter  $\gamma_0$  depending on the correlation energy of the electron gas. The exchange-correlation effect is nowadays well-predicted by Monte Carlo techniques, and the Ichimaru and Utsumi<sup>17</sup> (IU) expression of the local-field correction used in this work is certainly one of the most reliable.

Since alkaline-earth metals are simple like metals, the main difficulty in the calculation of the effective ion-ion interaction lies in the description of the electron-ion interaction. In this work, we use the pseudopotential proposed by Fiolhais *et al.*,<sup>13</sup> whose parameters are determined in the solid state, and which is presented as being transferable to other environments such as liquids without changing the value of the parameters. As a consequence of the transferability, the pseudopotential is local and energy independent, and reads ( $\hbar = e = m_e = a_0 = 1$ )

$$w(r) = -\frac{Z}{R} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x) \exp(-\alpha x)] - A \exp(-x) \right\}, \quad (1)$$

where  $x = r/R$ ,  $R$  being the core decay length. The parameters  $A$  and  $\beta$  are expressed in terms of  $\alpha$  as

$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \quad (2)$$

and

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta. \quad (3)$$

So, the form factor is written under the simple analytic form

$$w(q) = 4\pi Z R^2 \frac{N}{V} \left[ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right]. \quad (4)$$

The values of  $\alpha$  and  $R$  are fitted by Fiolhais *et al.*<sup>13</sup> in order to reproduce the dominant electronic density features of the solid. Given that two possible routes are available to determine these characteristics, the authors published two sets of parameters values: the so-called universal and individual versions. In this work, we use both versions of the potential. The corresponding parameters are compiled in Table I for the elements studied.

Thus, the effective pair potential can be obtained from the perturbation theory applied to second order to the determination of the configurational energy of the material

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{qr} dq, \quad (5)$$

$F_N(q)$  being the normalized energy-wave number characteristic

$$F_N(q) = \left( \frac{q^2 V}{4\pi Z N} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] \left( \frac{1}{1 - G(q)} \right) w^2(q). \quad (6)$$

In the framework of the second-order perturbation theory of the pseudopotential, the binding energy is given by the energy of an atom, reading as

$$E_{\text{bin}} = \frac{3}{2} k_B T + E_{\text{con}} + E_{\text{vol}}. \quad (7)$$

The configurational energy,  $E_{\text{con}}$ , is obtainable directly by molecular dynamics or from its definition in terms of pair distribution function  $g(r)$ , namely

$$E_{\text{con}} = \frac{N}{2V} \int u(r) g(r) dr. \quad (8)$$

The volume-dependent contribution to the binding energy,  $E_{\text{vol}}$ , is given according to the prescription of Hasegawa and Watabe<sup>18</sup> by

$$E_{\text{vol}} = E_{\text{eg}} - \lim_{q \rightarrow 0} \left[ 2\pi Z^2 \frac{N}{V} \left( \frac{\pi}{4k_F} - \frac{G(q)}{q^2} \right) \right] - \frac{1}{2V} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2} F_N(q). \quad (9)$$

In this expression,  $E_{\text{eg}}$  represents the ground state energy of the electron gas, for which the following Nozières-Pines<sup>19</sup> interpolation formula is used (within atomic units):

$$E_{\text{eg}} = \frac{Z}{2} \left[ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.031 \ln r_s - 0.115 \right], \quad (10)$$

$r_s$  being the radius of the electronic sphere defined by  $r_s^3 = 9\pi/4k_F^3 = (3/4\pi)(V/NZ)$ . The first term of Eq. (10) is the kinetic energy of the free electron gas. The second term is the attractive exchange energy due to the parallel-spin electrons separated by Pauli's exclusion principle. The third term is the correlation energy that gives an additional lowering in energy.

In the right-hand side of Eq. (9), the second term, usually noted  $B_{\text{eg}}$ , corresponds to a rearrangement of various energetic contributions for the zero-wave vector and the third term, noted  $\Phi$ , represents the self-energy between an ion and its surrounding cloud of charge. In this context, the local pseudopotential assumed for the ion-electron interaction and the local-field correction  $G(q)$  considered for the exchange and correlation effects within the electron gas are crucial for obtaining the volume-dependent energy.

### B. Molecular dynamics simulation

As far as the test of the effective pair potential is concerned, the best way to compute the structural properties is molecular dynamics (MD) simulations since it is largely agreed that it is free of physical approximation for classical systems. So, the comparison of theoretical results with experiments only suffers the shortcomings in the description of the interactions. MD simulations are carried out for Be, Mg, Ca, Sr, and Ba for the thermodynamic states summarized in Table I.

The simulations are performed in the NVE microcanonical ensemble. The system is a cubic box containing  $N$  atoms with periodic boundary conditions and the box sizes are fitted to the desired density  $\rho = N/V$ . During the thermalization stage, the system relaxes and the velocities are rescaled each 50 time steps to the expected temperature. Once the system is thermalized, the production stage is launched and positions and velocities of the particles are taped each 5 (for dynamical properties) or 10 (for static ones) time steps. During this stage, the temperature is no more renormalized. Because of the statistical fluctuations, for which standard deviations of the temperature are a few tens of degrees, the effective temperature during the production differs from the expected one. In this paper, we always indicate the effective value of the temperature at which the results are obtained, since, as it will be seen later, the self-diffusion coefficient is highly sensitive to the temperature. It is worth to mention that the isothermal MD simulation, which requires the renormalization of the velocities, is proscribed in observing the evolution of a tagged particle in order to compute the VACF. Depending on the physical properties under study, two different sizes for the simulation box are used: 256 particles for dynamical properties and 2048 particles for static properties. The bigger is the system, the faster is the thermalization and the smaller are the fluctuations of the temperature.

Knowing a great number of successive configurations, the pair distribution function  $g(r)$  can be determined from the relationship

$$g(r) = \frac{n(r)}{\frac{4}{3} \pi \rho C \{ [r + \delta r]^3 - r^3 \}}, \quad (11)$$

where  $C$  is the number of configurations taped and  $n(r)$  is the number of atoms counted at a distance between  $r$  and  $r + \delta r$  from another atom taken as origin. As we said, for computing the static structure the box contains  $N = 2048$  atoms in order to ensure a large enough  $r$  extension of  $g(r)$ . So, the structure factor  $S(q)$  is obtained straightforwardly by Fourier transform

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}. \quad (12)$$

The determination of the VACF,  $\psi(t)$ , requires larger time ranges but smaller systems than the determination of  $S(q)$ . In that case, simulations are performed on large time scales with only  $N = 256$  atoms, and the VACF is obtained by means of the following relation:

$$\psi(t) = \frac{1}{N} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) \cdot dt_0. \quad (13)$$

If  $\psi(t)$  is known on a time range large enough, the spectral density of the VACF is simply the Fourier transform

$$\tilde{\psi}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (14)$$

For the systems under study, it is found that computing  $\psi(t)$  on a 2 picoseconds interval is sufficient since the results are dominated by statistical noise beyond this limit.

From phenomenological theory, the self-diffusion coefficient  $D$  is related to the spectral density as

$$D = \frac{1}{6} \tilde{\psi}(\omega = 0) = \frac{1}{6} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) dt. \quad (15)$$

This relationship provides the connection between the microscopic correlation function and the macroscopic dynamics. Nevertheless, if the configurational evolution is referred to as Brownian motion,  $D$  can also be obtained in another way from the mean square displacement ratio (MSDR)

$$\sigma(t) = \frac{1}{N} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t_0 + t)]^2 dt_0 \quad (16)$$

since

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t) = 6 \cdot D \cdot t. \quad (17)$$

The mean square displacement is a linear function of time and any deviation from linearity must represent some departure from a purely random evolution in the diffusive motion of the particle from its original location. It is a stringent test to determine whether the simulated system is fluid or not. Indeed, if the system is solid,  $\sigma(t)$  is quite constant on the time range considered and its mean value is much smaller than the square of the interatomic distance because of the lack of diffusion. The well suited MD technique for the description of  $\sigma(t)$  requires a time range (about 30 ps) larger than for the VACF. So, production stages of 40 000 time steps are used for the determination of the dynamical properties. Equations (15) and (17) provide us with a mean to check the quality of our calculations since both values of  $D$  should be the same. As it will be observed from the results, this equality is verified within 5% in most cases.

The quality of the spectral density can also be assessed by the relation

$$\frac{1}{6\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(\omega) d\omega = \frac{k_B T}{M}, \quad (18)$$

$M$  being the mass of a particle. This last relation is verified within 1%.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

We now turn to the presentation of the results. The effective pair potentials are presented in Fig. 1. Except for Be, they exhibit a noticeable positive first minimum also present in the case of liquid lithium,<sup>15</sup> although not so pronounced.



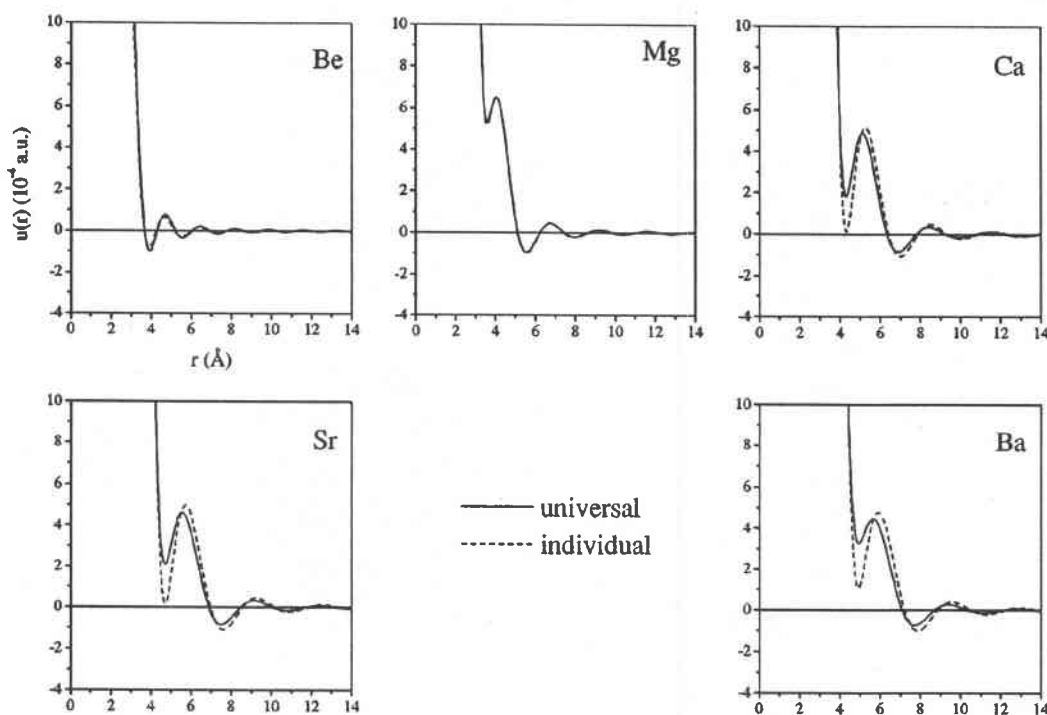


FIG. 1. Effective interionic pair potentials for Be, Mg, Ca, Sr, and Ba at the thermodynamic states indicated in Table I. Solid line: universal parameters; dashed line: individual ones.

For alkaline earths, this feature is typical of the Fiolhais *et al.* electron-ion potential since neither pseudopotentials of Ashcroft,<sup>10</sup> Harrison,<sup>8</sup> Shaw,<sup>11</sup> nor the neutral pseudoatom method<sup>10</sup> present such a characteristic. In contrast, the positive first minimum on the interionic potential has been already observed for liquid polyvalent metals<sup>20</sup> with a suitable combination of pseudopotentials and local-field corrections. We can also point out that the parametrization (individual or universal) is relevant only in the case of elements with an empty *d*-band above the Fermi level, namely, Ca, Sr, and Ba. It mainly modifies the depth of the first minimum, but does not change the hardness of the repulsive part or the core size.

The presentation of the results is divided into two parts: the first one concerns the structure and thermodynamic properties for which experimental results are available, and the second one deals with dynamical properties that can only be compared with other theoretical works.

#### A. Static structure and thermodynamics

Our results for the pair distribution function  $g(r)$  are presented in Fig. 2 for Be, Mg, Ca, Sr, and Ba near their melting point in comparison to the experiments.<sup>21</sup> To our knowledge, no experimental results have ever been published for Be. In all the cases, the agreement is very good whatever the Fiolhais *et al.* parameters used. For Mg, there is a slight overestimation of the height of the first peak as well as a small shift of the second and third peaks. For Ca and Ba, the individual version gives the best predictions while the universal does in the case of Sr. Nevertheless, both versions are very close to the experiment. The differences lie mainly in the height of the first peak and the depth of the first minimum.

The corresponding static structure factors  $S(q)$  are displayed in Fig. 3. Though our calculations are performed with 2048 particles, we can see that the low- $q$  behavior of  $S(q)$  is poorly described because of the smallness of the simulation box. The mesh in the  $q$  space being governed by the extension of  $g(r)$ , it may happen that the curves of  $S(q)$  are not smooth in some crucial ranges, like the position of the main peak, due to the lack of points. Thus, for Ca, Sr, and Ba, the height of the first peak of  $S(q)$  seems to be underestimated while it is overestimated in the case of Mg. Except these small differences, the agreement between our calculations and experiments is overall very satisfactory.

We would like to make a qualitative comparison of the structure obtained with the Fiolhais *et al.* pseudopotential with other published studies. Harrison's pseudopotential<sup>8</sup> gives results quite comparable to ours, while Ashcroft's one<sup>10</sup> leads to a crude description of the interactions and a poor prediction of the static structure. The neutral pseudoatom method<sup>10</sup> is very satisfactory for Mg and Ca, but the agreement is getting slightly unsatisfactory for Sr and Ba, particularly in what concerns the height of the first peak of  $S(q)$ . The results obtained with Shaw's pseudopotential<sup>11</sup> are as good as ours for Mg, slightly worse for Ca and bad for Ba.

To determine the binding energy [Eq. (7)], we first calculate the configurational internal energy  $E_{\text{con}}$  by MD simulation. We also take advantage of the fluctuations in this energy during the course of the calculation to evaluate the specific heat at constant volume using the standard expression<sup>22</sup>

$$C_V^* = \frac{C_V}{Nk_B} = \frac{3}{2} \left[ 1 - \frac{3N \langle (\delta E_{\text{con}})^2 \rangle}{2 \langle E_{\text{kin}} \rangle^2} \right]^{-1}. \quad (19)$$

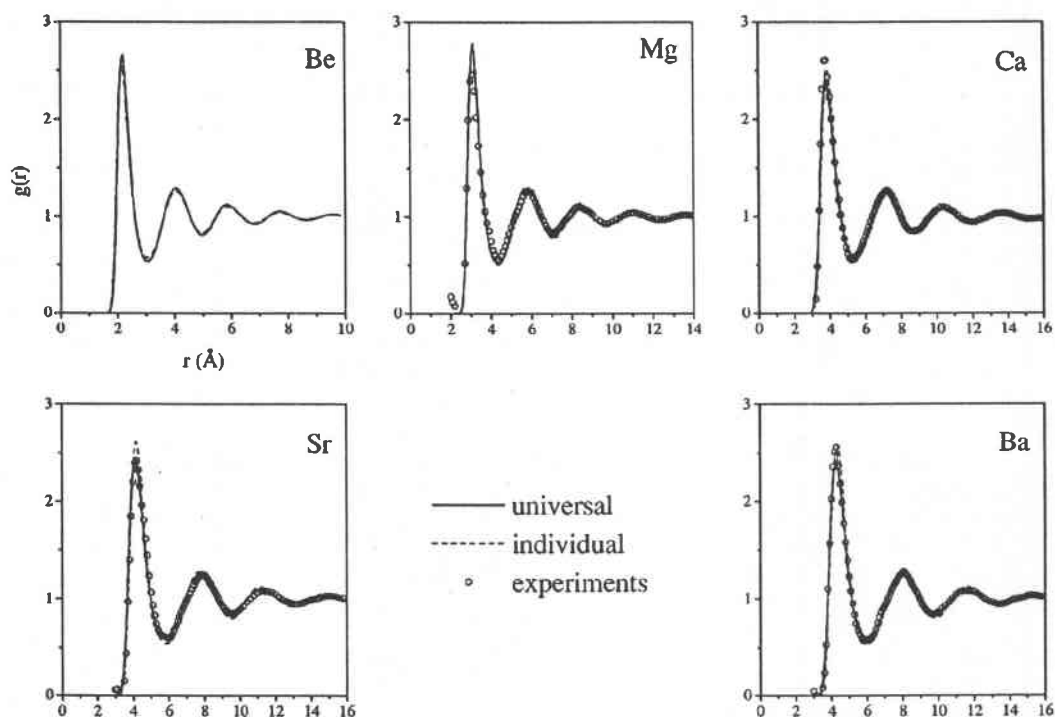


FIG. 2. Pair distribution functions: MD with universal (solid line) and individual parameters (dashed line) versus experiments of Waseda (Ref. 21) (open circles: Mg at 953 K, Ca at 1123 K, Sr at 1053 K, and Ba at 1005 K). No data are available for Be.

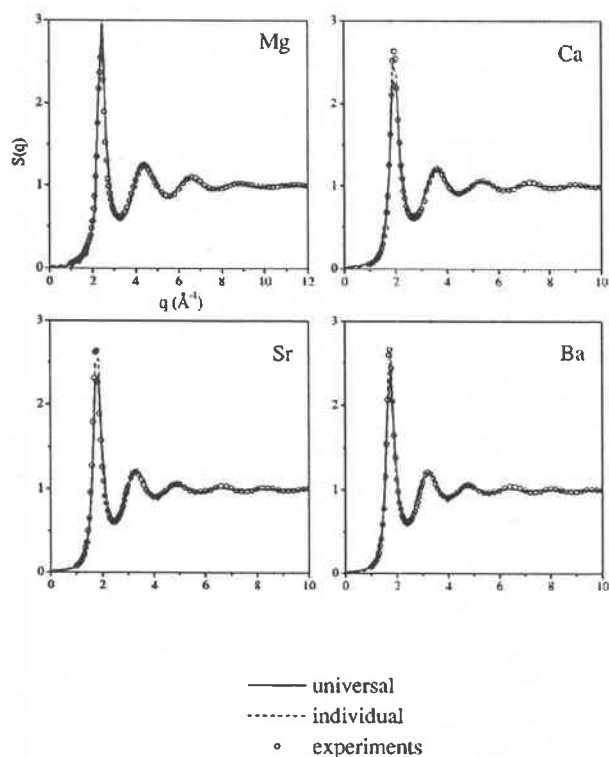


FIG. 3. Static structure factors of Mg, Ca, Sr, and Ba. Same legend as Fig. 2.

$\langle E_{\text{kin}} \rangle$  being the average kinetic energy and  $\delta E_{\text{con}}$ , the fluctuation in the configurational energy. Table II presents  $C_V^*$  and  $E_{\text{con}}$  with the other contributions to the volume-dependent energy, as well as the experimental binding energy.<sup>23</sup> Note that the main contribution,  $\Phi$ , to the binding energy comes from the electrostatic interaction between an ion and its own screening cloud of electrons. In contrast, the configurational energy is less than 3% of the total internal energy making impossible the description of the binding by pair potential alone. Moreover, for all the alkaline-earth metals, the configurational contribution acts against cohesion because of the positive first minimum in the pair potential stemmed from the Fiolhais *et al.* pseudopotential.

As a test of transferability of the pseudopotential under study, we can compare the binding energy with experiment since it corresponds to the sum of the ionization energies of the valence electrons,  $E_{\text{io}}$ , and the cohesive energy,  $E_{\text{coh}}$ . Indeed, we recall that the conventional binding energy can be written<sup>24</sup> as

$$E = -(E_{\text{io}} + E_{\text{coh}}). \quad (20)$$

As shown in Table II, the Fiolhais *et al.* pseudopotential achieves an excellent agreement with experimental data. The largest discrepancy is for Ba with a difference of 5%. Tracking the origin of the errors in the cohesive energy of solid metals, Nogueira *et al.*<sup>25</sup> attribute the discordance to the absence of *sd*-hybridization contributions to the energy in that pseudopotential.

TABLE II. Thermodynamic properties computed with Fiolhais *et al.*'s potential. Atomic units are used and energies are listed per atom. For each element, the first line corresponds to universal parameters and the second one to individual ones.

Element	$\frac{3}{2} k_B T$	$r_s$	$E_{cg}$	$B_{cg}$	$\Phi$	$E_{vol}$	$E_{con}$	$E_{bin}$	$E_{bin}^{exp}$	$C_V^*$
Be	0.0074	1.9274	0.0250	-0.2174	-1.0214	-1.2139	0.0436	-1.1629	-1.1338	3.69
					-1.0314	-1.2234	0.0420	-1.1740	3.20	
Mg	0.0047	2.7445	-0.1240	-0.0819	-0.6962	-0.9022	0.0125	-0.8850	-0.8910	3.92
					-0.6952	-0.9012	0.0128	-0.8837	3.52	
Ca	0.0054	3.4128	-0.1556	-0.0392	-0.5588	-0.7536	0.0093	-0.7389	-0.7344	2.99
					-0.5490	-0.7438	0.0092	-0.7292	3.11	
Sr	0.0049	3.6884	-0.1604	-0.0286	-0.5110	-0.7001	0.0091	-0.6861	-0.6772	3.12
					-0.5016	-0.6907	0.0091	-0.6767	3.38	
Ba	0.0047	3.8148	-0.1617	-0.0246	-0.4953	-0.6817	0.0098	-0.6672	-0.6262	2.90
					-0.4830	-0.6694	0.0094	-0.6553	3.33	

The isometric specific heat obtained by MD is also displayed in Table II. The comparison is only possible with other simulation results since no experimental measurement of  $C_V$  exists for alkaline earths. It should be stressed that the individual parameters of the pseudopotential provide a closer agreement with those obtained with the neutral pseudoatom method,<sup>12</sup> but contrarily to these authors we observe no striking evolution of  $C_V$  along the IIa column.

#### B. Dynamical properties

In Fig. 4, we present the normalized VACF for the five alkaline-earth metals in the liquid state as well as for Mg in the solid state. The curves exhibit the qualitative feature of the dense fluids with a negative region that is interpreted as the motion of ions in the opposite direction to that they had at  $t=0$ . The correlation between the velocities is lost when

the VACF reaches zero, its large time limit. In less dense systems, such backscattering is not statistically observed, and it is well known that this decreasing obeys a  $t^{-3/2}$  law in the case of hard spheres<sup>26</sup> or of Lennard-Jones<sup>27</sup> fluids.

In liquid state, the global outline of the VACF is the same for all the elements under study. The oscillations, typical from liquid metals,<sup>28</sup> are quickly damped and their exact shapes are then blurred by statistical noise. The depth of the first minimum is about -0.20 with universal parameters (-0.25 for Be and Mg, -0.18 for Ca, -0.22 for Sr, and -0.20 for Ba), and -0.25 with the individual ones (-0.22 for Be, -0.26 for Mg and Ba, -0.24 for Ca, and -0.25 for Sr). The second maximum is quite null or sometimes negative (Mg and Sr). If we consider the results obtained with the neutral pseudoatom method,<sup>12</sup> the position of the first mini-

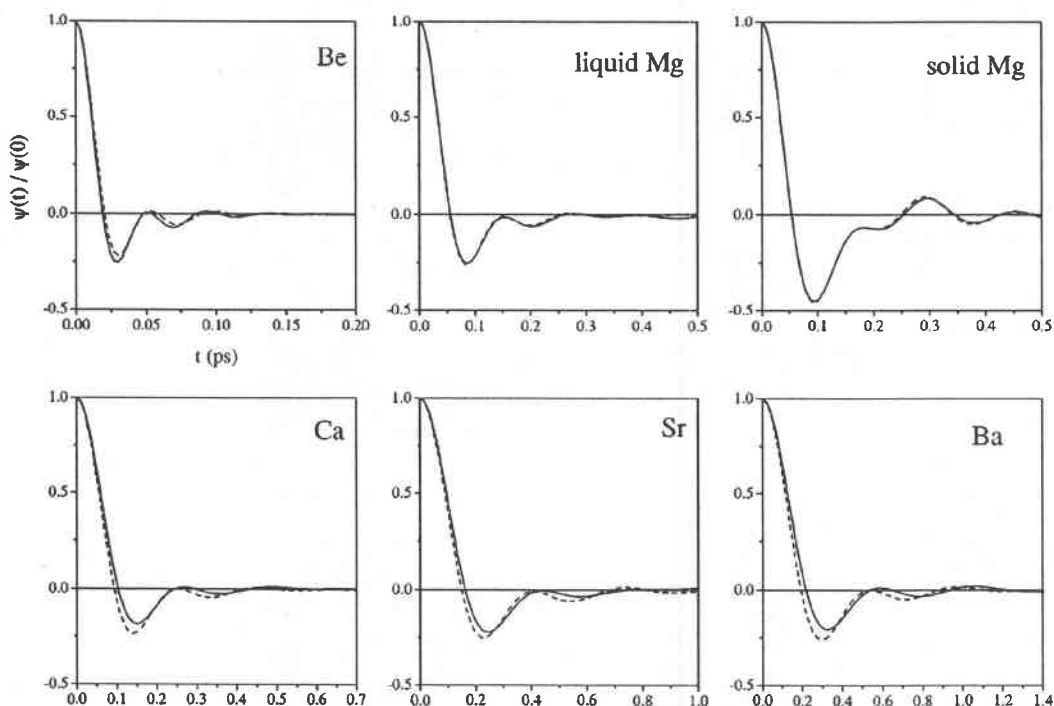


FIG. 4. Normalized VACF for liquid Be, Mg, Ca, Sr, and Ba, and solid Mg. Same legend as Fig. 1.

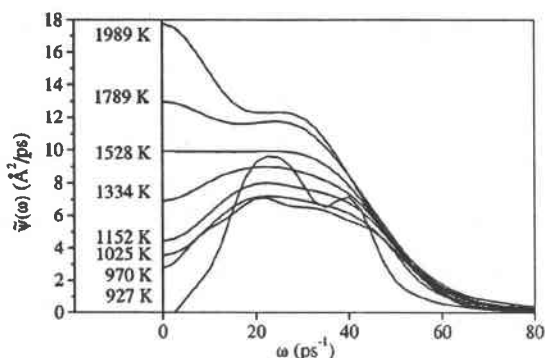


FIG. 5. Spectral density of the VACF of Mg at various temperatures (927 K, 970 K, 1025 K, 1152 K, 1334 K, 1528 K, 1789 K, 1989 K). It is solid at 927 K and liquid at the other temperatures. These results are obtained with the universal parameters and are also representative of the individual ones.

mum is similar to ours, but their depth is increasing with the mass of the atoms. This is not the case for the results of Gupta *et al.*<sup>29</sup> obtained with Ashcroft's potential. The latter authors did not use the MD simulation so that the comparison must be drawn with caution. From our results, we also observe that the heavier are the atoms, the slower is the loss of the correlation. Such a relaxation effect must be related to the velocity of the particles, which is higher for lighter atoms. A simple picture would be that a light atom collides with the neighboring atoms forming a cage around it more rapidly than an heavier atom.

We now consider the VACF of Mg in solid and liquid states. The back-scattering appears to be much more amplified in the solid state (the first minimum is about  $-0.40$ ),

and the correlation is lost after a time about twice longer than in the liquid. This is the manifestation of a transition from a diffusing behavior in the liquid state to an essentially vibrating one in the solid state. This is illustrated by the spectral density  $\tilde{\psi}(\omega)$  of the VACF (Figs. 5 and 6), for which the low frequency limit  $\tilde{\psi}(\omega=0)$  is related to the self-diffusion coefficient according to Eq. (15). The features that distinguish  $\tilde{\psi}(\omega)$  of a liquid from that of an ideal harmonic crystal are the widening of the spectrum and the nonzero value at zero frequency. Figure 5 clearly points out the transition from solid (927 K) to liquid (970 K and higher) for Mg. In this figure, the variation of the spectral density shows that the diffusion increases at melting. Meanwhile, the amplitudes of the vibrations associated with the two peaks located at  $\omega = 25$  and  $40 \text{ rad ps}^{-1}$  decrease. When the temperature is further grown, both the diffusion and the vibrations increase with the thermal agitation. Figure 6 attests that the magnitude and the frequency decrease when the atoms become heavier, the vibration frequencies being 67, 22.5, 12.4, 7.3, and  $6.2 \text{ rad ps}^{-1}$  for the main peak in the case of Be, Mg, Ca, Sr, and Ba, respectively. Changing the parameters of the potential slightly shifts the main peak positions, individual parameters giving rise to the highest frequencies. It also modifies the low- $q$  limit, namely the diffusion regime in the liquid state, as we are going to see right now.

We said that the self-diffusion coefficient  $D$  can be obtained either from the VACF according to Eq. (15) or from the MSDR with Eq. (17). The results are summarized in Table III, but the lack of experimental data keeps us from any discussion of their relevance. Even if the order of magnitude of  $D$  is acceptable, some remarks have to be done. Comparing these values with those of the alkali metals,<sup>30</sup> we

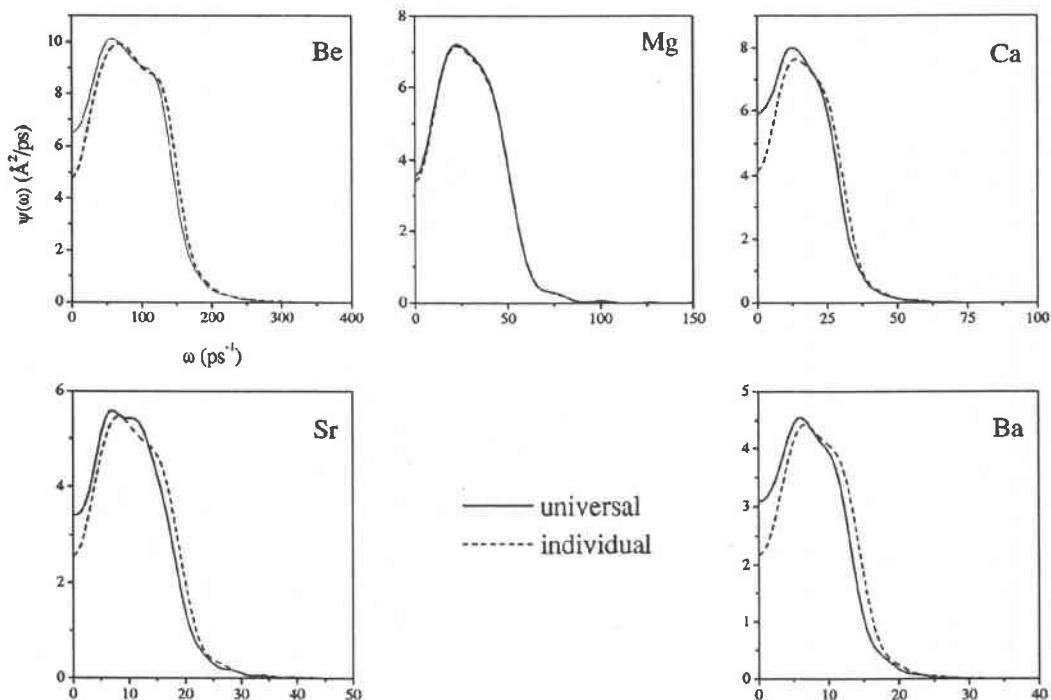


FIG. 6. Spectral density of the VACF of liquid Be, Mg, Ca, Sr, and Ba (same legend as Fig. 1).

TABLE III. Self-diffusion coefficients obtained from Eqs. (15) and (17) at temperatures  $T$ .  $D_{\text{NPA}}$  are the values obtained by Alemany *et al.*<sup>12</sup> for temperatures slightly different.  $D_\psi$  and  $D_\sigma$  are, respectively, the values obtained from the VACF and the MSDR. The coefficients are given in  $\text{\AA}^2/\text{ps}$ .

Element	Universal			Individual			NPA $D_{\text{NPA}}$
	$T(\text{K})$	$D_\psi$	$D_\sigma$	$T(\text{K})$	$D_\psi$	$D_\sigma$	
Be	1565	0.768	0.790	1599	1.041	1.046	
Mg	970	0.440	0.476	1001	0.537	0.517	0.665
Ca	1127	0.983	1.031	1104	0.625	0.581	0.606
Sr	1029	0.559	0.572	1038	0.391	0.403	0.321
Ba	986	0.472	0.479	1006	0.329	0.335	0.233

can see that our predictions for alkaline-earth metals are about 2 or 3 times higher. Except for Mg, the trend is a drop of the diffusion coefficient in going from light to heavy atoms, also observed for the alkali metals. In order to estimate the relevance of our results, we point out that the difference between the values issued from  $\psi(t)$  and from  $\sigma(t)$  is a few percents. Besides, if we consider the variation of  $D$  versus temperature for Mg and Ca, plotted in Figs. 7 and 8, respectively, it is found that the results obey an Arrhenius' law

$$D = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (21)$$

where  $R = 8.314 \text{ J/K/mol}$ . Least-squares analysis yields values of the preexponential  $D_0$  and of the activation energy  $Q$  presented in Table IV. It should be noticed, as it appears in Fig. 8, that  $D$  is more sensitive to the parametrization in the case of Ca than of Mg.

### C. Discussion and conclusion

It is rather difficult to estimate the error for the dynamical properties in computer simulations because many factors influence the results of the calculations. These are the relatively small number of particles, the periodic boundary conditions, the number of configurations used in calculating various averages and the shortcomings of the pair potential, hence the pseudopotential.

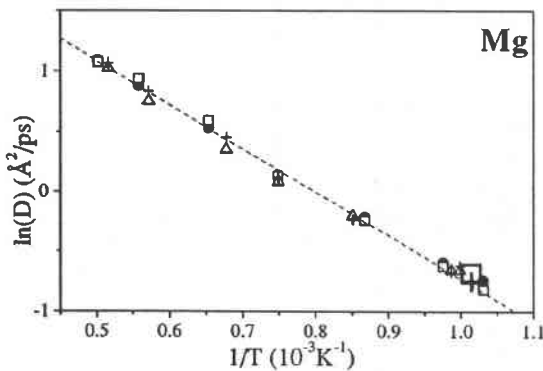


FIG. 7. Temperature dependence of the diffusion coefficient for Mg from VACF (squares: universal; triangles: individual) and MSDR (circles: universal; crosses: individual). Small symbols correspond to 256 particles and large ones to 864. The dashed line is a guide for the eyes. Note that  $\ln D$  is plotted versus  $10^3/T$ .

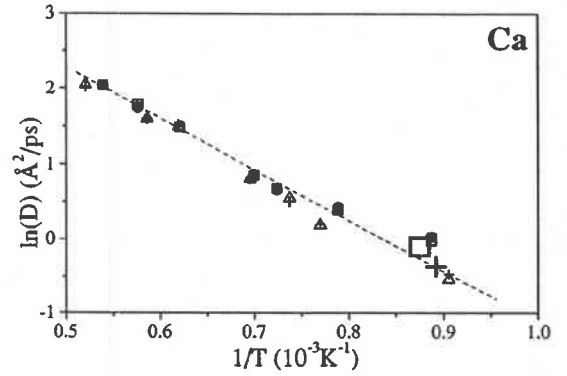


FIG. 8. Same as Fig. 7 for Ca.

The properties of crystalline and liquid phases are found to be adequately modeled by the pseudopotential of Fiolhais *et al.*<sup>13</sup> The melting temperature is also fairly well predicted contrarily to that is observed for certain elements (Si, Ge, and transition metals) with empirical pair potentials, for which the predicted melting points are more or less 50% of the experimental values.<sup>31</sup> Since the self-diffusion coefficient is very sensitive to the temperature (it is doubled at least each 400 K), it might be a very accurate test of the potential. Unfortunately, no experimental results are available for alkaline-earth metals and we can only compare our results of  $D$  with existing calculations (Table III). The most striking difference lies in the trend observed from Mg to Ba. While the Alemany *et al.*<sup>12</sup> results vary monotonously, we find that Mg has smaller  $D$  values than Ca and Be. At first sight, we can invoke the simulation process since Alemany *et al.* performed simulations with 864 particles while we did with 256 particles. In order to test the influence of the particle number, we performed some calculations with 864 particles. It is found that the trend is still nonmonotonic and that the number of particles has no relevant influence on  $D$ , as attested in Figs. 7 and 8. In these figures, we only present our results for Mg and Ca for the sake of clarity. So, the difference between both sets of results is certainly due to the features of the respective pseudopotentials. Note that the neutral pseudoatom pseudopotential gives rise to pair potentials with large negative well depth, whereas the Fiolhais *et al.* one generates positive minimum at the position of the first nearest neighbors.

One of the important questions about the alkaline-earth metals is the extent to which they can be considered as nearly-free electron metals. The most direct way of studying this question is with the electronic density of states (DOS). According to the findings of Jank and Hafner<sup>8</sup> based on pseudopotential-derived interionic forces, it is clear that the deviation from the free-electron gas is small only for Mg. For liquid Be, a deep minimum is observed in the DOS at the Fermi level, and for Ca, Sr, and Ba the electronic structure is complicated by a partial occupation of the  $d$ -band (in liquid Ba, the DOS at the Fermi level has 70%  $d$ -character). If the precise character of the DOS at the Fermi level should be important for the pair potential and for the ionic structure,<sup>32</sup> it is also important for the electronic transport properties.

The resistivity of liquid alkaline-earth metals at their melting point are much larger than those of their alkali metal

TABLE IV. Least-squares determination of  $D_0$  ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) and  $Q$  ( $10^3$  J/mol).

	Magnesium				Calcium			
	Universal		Individual		Universal		Individual	
	$D_\psi$	$D_\sigma$	$D_\psi$	$D_\sigma$	$D_\psi$	$D_\sigma$	$D_\psi$	$D_\sigma$
$D_0$	19.157	16.765	17.745	15.539	194.706	172.444	260.932	296.077
$Q$	30.531	29.025	29.780	28.607	50.976	49.446	56.353	57.914

neighbors and the divalent metals of the column IIb. The reason usually put forward is the presence of the empty  $d$ -band situated above the Fermi level and getting nearer as one goes from Ca to Ba.<sup>1</sup> This  $d$ -band does not exist in the case of Be and Mg, and it is the reason why Mg is successfully described within the formalism of simple metals. For liquid Ba, known to be a bad electric conductor ( $306 \mu\Omega\text{cm}$ ), the description of the electron-ion interaction should be influenced by  $sd$ -hybridization, therefore the task becomes harder to predict the properties of alkaline-earth metals as one goes from Be to Ba.

In our work, however, we describe the electronic interactions on the same footing from Be to Ba, using the electron-ion interaction developed by Fiolhais *et al.*,<sup>13</sup> which is controlled by three dominant parameters: the electron density, the valence  $Z$  and the density on the surface of the Wigner-Seitz cell, represented by the equilibrium number of valence electrons in the interstitial region. This pseudopotential, constructed to reproduce the electronic properties of the solid state, has the advantages of computational simplicity and physical transparency. To keep the consistency, we treat the electronic screening in the framework of the linear response theory with the same description of the electron gas as used for the construction of the pseudopotential. We have calculated the resistivity of the alkaline-earth metals with Ziman's formula. As expected, the predicted values are less than  $30 \mu\Omega\text{cm}$  for all the elements. The discrepancy between the calculated and experimental results is mainly due to the  $d$ -scattering at the Fermi energy, as emphasized in the early calculations of Moriarty<sup>32</sup> based on generalized pseudopotential method (a procedure analogous to that implemented

for transition metals). In contrast to the resistivity, the static structure factor of the simulated system agrees closely with the experiment, apart from the fact that slight discrepancies may arise from the small size of the simulated system.

Turning now to the influence of the parametrization of the potential, we can first point out that the difference between the numerical values of both sets is much smaller in the case of alkaline earths than other metals like alkali for instance. For this reason, the static structure does not appear to be very sensitive to it as we can see from the results of  $g(r)$  and  $S(q)$ , both being in very good agreement with experiment. So, for this kind of metals, we have to consider a much more sensitive property, and the self-diffusion coefficient could be this one. Unfortunately, the lack of experimental value prevents definitive conclusions. Nevertheless, it seems that individual parameters predict smoother variations along the periodic table than universal ones.

To conclude, we have performed molecular dynamics study of liquid alkaline-earth metals with an effective pair potential derived from the Fiolhais *et al.* electron-ion pseudopotential in order to check the transferability of the model. Considering that this pseudopotential is exempt from adjustable parameters, the good quality of our results of the structure factor is a strong argument in favor of the transferability of the Fiolhais *et al.* pseudopotential from the solid state to the liquid state for alkaline-earth metals as far as the pair potential and the ionic structure is concerned. The study of the dynamic properties and above all of the self-diffusion coefficient points out the relevance of this latter quantity to deal with the transferability of the pseudopotential. The existence of experimental data would be helpful.

\*Author to whom correspondence should be addressed. Email address: wax@dzeta.sciences.univ-metz.fr

<sup>1</sup>J.B. van Zytveld, J.E. Enderby, and E.W. Collings, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2**, 73 (1972).

<sup>2</sup>J.B. van Zytveld, J.E. Enderby, and E.W. Collings, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3**, 1819 (1973).

<sup>3</sup>Y. Waseda, K. Yokoyama, and K. Suzuki, *Philos. Mag.* **30**, 1195 (1974).

<sup>4</sup>S.P. McAlister, E.D. Crozier, and J.F. Cochran, *Can. J. Phys.* **52**, 1847 (1974).

<sup>5</sup>S. Hiemstra, D. Prins, G. Gabrielse, and J.B. van Zytveld, *Phys. Chem. Liq.* **6**, 271 (1977).

<sup>6</sup>J.G. Cook and M.J. Laubitz, *Can. J. Phys.* **54**, 928 (1976).

<sup>7</sup>G.A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, and W. van der Lugt, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4480 (1995).

<sup>8</sup>W. Jank and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **42**, 6926 (1990).

<sup>9</sup>V.K. Ratti and R. Evans, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3**, L238 (1973).

<sup>10</sup>L.E. Gonzalez, A. Meyer, M.P. Iñiguez, D.J. Gonzalez, and M. Silbert, *Phys. Rev. E* **47**, 4120 (1993).

<sup>11</sup>Hong Seok Kang, *Phys. Rev. B* **60**, 6362 (1999).

<sup>12</sup>M.M.G. Alemany, J. Casas, C. Rey, L.E. Gonzalez, and L.J. Callego, *Phys. Rev. E* **56**, 6818 (1997).

<sup>13</sup>C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren, and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14 001 (1995); **53**, 13 193(E) (1996).

<sup>14</sup>M. Boulahbak, N. Jakse, J.-F. Wax, and J.-L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* **108**, 2111 (1998).

<sup>15</sup>E.M. Tammam, J.-F. Wax, N. Jakse, and J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 24 (1999).

<sup>16</sup>J.-F. Wax and J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 30 (1999).

<sup>17</sup>S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).

<sup>18</sup>M. Hasegawa and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 14 (1972).

<sup>19</sup>D. Pines and P. Nozières, *Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).

<sup>20</sup>J.-L. Bretonnet and C. Regnaut, *Phys. Rev. B* **31**, 5071 (1985).

<sup>21</sup>Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).

- <sup>22</sup>J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods* (Wiley, New York, 1992).
- <sup>23</sup>K.A. Gschneider, *Solid State Phys.* **16**, 275 (1964).
- <sup>24</sup>M. Shimoji, *Liquid Metals* (Academic, London, 1977).
- <sup>25</sup>F. Nogueira, C. Fiolhais, J. He, J.P. Perdew, and A. Rubio, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 287 (1996).
- <sup>26</sup>B.J. Alder and T.E. Wainwright, *Phys. Rev. A* **1**, 18 (1970).
- <sup>27</sup>D. Levesque and W.T. Ashurst, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 977 (1972).
- <sup>28</sup>U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **46**, 2159 (1992).
- <sup>29</sup>N. Gupta, K.C. Jain, and N.S. Saxena, *Phys. Status Solidi B* **165**, 377 (1991).
- <sup>30</sup>M. Gerl and A. Bruson, in *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, edited by R.X. Ohse (Blackwell, Oxford, 1985).
- <sup>31</sup>S.J. Cook and P. Clancy, *Phys. Rev. B* **47**, 7686 (1993).
- <sup>32</sup>J.A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **6**, 4445 (1972); *ibid.* **38**, 3199 (1988).

## Temperature dependence of the diffusion coefficient in liquid alkali metals

J.-F. Wax,\* R. Albaki, and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de Metz, 1, Boulevard Arago, CP 87811, 57078 Metz Cedex 3, France

(Received 5 July 2001; published 29 November 2001)

The temperature dependence of the diffusion coefficient of liquid alkali metals is studied along a constant volume line and the liquid-gas coexistence curve as well. Molecular-dynamics simulations are used to compute the velocity autocorrelation functions from which the self-diffusion coefficients are deduced. Along both lines of transformation, the Arrhenius law appears to be unable to fit the temperature dependence whatever be the alkali element. The numerical results obtained for different values of density and temperature are in good agreement with experiments near the melting point and can be interpreted in terms of a power law at higher temperatures.

DOI: 10.1103/PhysRevB.65.014301

PACS number(s): 66.10.Cb, 61.25.Mv, 61.20.Lc

### I. INTRODUCTION

Experimental measurement of the self-diffusion coefficient  $D$  of liquid metals is a difficult task because of the high sensitivity of the phenomenon to external perturbations such as convection effects. Moreover,  $D$  is often deduced indirectly from a measured quantity such as a concentration profile. This leads to a low degree of accuracy and the number of systems investigated experimentally to date is consequently quite low (18 according to Chhabra<sup>1</sup>). As a result, the thermodynamical states investigated are also rare, and the temperature dependence of  $D$  in liquid metals is misunderstood. Indeed, available data are always restricted to very small temperature ranges, preventing the real nature of this relationship to be known.

A few phenomenological models have been proposed decades ago and a commonly used relationship is the Arrhenius law. This is in agreement with quasicrystalline models that consider the liquid as a kind of solid matter, but, as pointed out by Yu, Wang, and Stroud,<sup>2</sup> it does not seem to have physical grounding in the case of liquids. A numerical approach of the temperature dependence of  $D$  seems to be much easier with molecular-dynamics simulation, which is a very useful tool to compute the atomic transport properties, provided that a realistic description of the interactions is possible. Alkali metals are interesting in addressing this question since, on one hand, all of them have been investigated experimentally at least on a small temperature range,<sup>3</sup> and, on the other hand, the description of the interatomic interactions is nowadays well mastered for these systems. Moreover, a few theoretical studies have already been performed for some alkali metals along their liquid-vapor coexistence curve. For instance, using Shaw's pseudopotential, Tanaka<sup>4</sup> found that an Arrhenius-type formula was unable to fit the diffusion coefficient versus temperature for Rb while it was for Ar. More recently, molecular dynamics were used by Balucani, Nowotny, and Kahl<sup>5</sup> and Kahl and Kambayashi,<sup>6,7</sup> with Ashcroft's pseudopotential, to study liquid Na and Rb, respectively. Also Cs was investigated with *ab initio* molecular dynamics by Gomez *et al.*,<sup>8</sup> not to mention marginal works such as the studies of Yokoyama<sup>9</sup> and Sharma and Tankeshwar<sup>10</sup> for testing analytical models on molecular-dynamics predictions. Anyway, the temperature dependence of  $D$  was not often questioned.

In this work, we try to throw some light on this point by using pseudopotential of Fiolhais *et al.*<sup>11</sup> to describe the interionic interactions. This local pseudopotential, developed for the solid state in requiring the main electronic features to be correctly predicted, could be transferable to other environments as checked for alkali<sup>12,13</sup> and alkaline-earth<sup>14</sup> liquid metals. So, Fiolhais' pseudopotential seems to us to be reliable to deal with a wide range of temperatures through the phase diagram without requiring any fitting of parameters. It should be argued that the description of the interactions via the second-order pseudopotential theory is only valid for metallic states as long as the Friedel oscillations persist into the interionic potential. For this reason, each alkali metal is investigated along an isochoric line starting from the coexistence curve not far from the melting temperature. According to Redmer *et al.*,<sup>15</sup> the resistivity of Cs always remains less than 100  $\mu\Omega$  cm along this isochoric line. Second, we study a few states along the liquid-gas coexistence curve, ranging from the triple point up to the limit where the metal-nonmetal transition takes place.<sup>16</sup> As an example, the experimental resistivity<sup>15</sup> of Cs along the liquid-gas coexistence curve is about 10  $\mu\Omega$  cm at 573 K, 100  $\mu\Omega$  cm at 1673 K, and 1000  $\mu\Omega$  cm near the critical point (1924 K). So, doubt should not be cast on the metallic character of Cs for temperature less than 1700 K, i.e., for the states investigated in this study.

Once the interionic interactions are known, the microscopic behavior is predicted from molecular-dynamics simulations, which provide us with the necessary information to calculate the velocity autocorrelation function (VACF), its spectral density, its memory function, and to extract the self-diffusion coefficient.

The paper is organized as follows. Section II is devoted to the presentation of useful formulas. Section III deals with our results for the static structure, the VACF, and the related quantities in examining the dynamics of the particles. The results of the self-diffusion coefficient are analyzed more deeply accounting for the temperature and the density dependence separately. Summary of our conclusions is given in Sec. IV.

### II. FORMALISM

#### A. Interatomic pair potential

The elements of pseudopotential theory of simple metals have been presented by a number of authors,<sup>17-19</sup> but in or-



der to make this discussion coherent, it is necessary to recapitulate the approach to a certain extent. To zero order in the pseudopotential, the simple metal consists of metallic ions of valence  $Z$  embedded in a uniform free-electron gas and interacting with each other through their Coulomb repulsion. But the leading position-dependent term in the energy of an electronic state is of second order, so that the effective pair potential,  $u(r)$ , derived from the second-order perturbation theory, can be written as (atomic units are used, namely,  $\hbar = e = m_e = a_0 = 1$ )

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{qr} dq, \quad (1)$$

$F_N(q)$  being the normalized energy wave-number characteristic

$$F_N(q) = \left( \frac{q^2 V}{4\pi ZN} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] \left( \frac{1}{1-G(q)} \right) w^2(q), \quad (2)$$

$V/N = \Omega_0$  being the atomic volume. The central quantities are the electron-ion pseudopotential  $w(q)$ , the electron-gas dielectric function  $\varepsilon(q)$ , and the local-field correction  $G(q)$  that takes into account the exchange-correlation effects between conduction electrons.

The alternative to a rigorous calculation of  $w(q)$  is to introduce a parametrized pseudopotential insuring an analytical form for it. In this work, we use the pseudopotential of Fiolhais *et al.*<sup>11</sup> without any latitude for the values of the parameters, which have been chosen to ensure the transferability in the case of either alkali<sup>12,13</sup> and alkaline-earth metals.<sup>14</sup> The form factor of Fiolhais *et al.*<sup>11</sup> reduces to the simple form

$$w(q) = 4\pi ZR^2 \frac{N}{V} \left[ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right], \quad (3)$$

$R$  being the core-decay length. The parameters  $A$  and  $\beta$  are expressed in terms of  $\alpha$  as

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta, \quad (4)$$

$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)}. \quad (5)$$

The values of  $\alpha$  and  $R$  are fitted by Fiolhais *et al.*<sup>11</sup> in order to reproduce the dominant electronic-density features of the solid. Given that two possible routes are available to determine these quantities, the authors published two sets of parameters: the so-called universal and individual versions. In this work, we only present the results obtained with the individual version of the potential. The corresponding parameters are compiled in Table I. One further variable aspect of the pseudopotential formalism is the choice of the exchange-

TABLE I. Individual ( $R_i, \alpha_i$ ) parameters of Fiolhais *et al.*<sup>11</sup> potential.

Element	$\alpha_i$	$R_i (a_0)$
Li	4.113	0.342
Na	3.499	0.494
K	3.321	0.683
Rb	3.197	0.760
Cs	3.138	0.848

correlation function,  $G(q)$ . For some purpose, we employ the expression exempt from free parameters developed by Ichimaru and Utsumi.<sup>20</sup>

### B. Computation of the single-particle dynamic properties

Molecular dynamics (MD) is the most direct tool to calculate single-particle dynamic properties since it allows us to get the time evolution of the positions and velocities of each particle. In our simulations performed in the microcanonical ensemble, we consider  $N = 256$  atoms moving in a cubic box under periodic boundary conditions. For the study of the diffusion coefficient and the VACF, it appears<sup>14</sup> to be a large enough number of particles. The box sizes are fitted to the desired density  $\rho = N/V$  and the trajectories of the particles are implemented with Verlet's algorithm in its velocity form. Interactions are truncated at a node of the force. The cutoff radius is chosen between 2.5 and three times the first-node distance. Particles are initially distributed on a fcc lattice. During the thermalization stage that lasts 10 000 time steps, the system relaxes and the velocities are rescaled each 50 time steps towards the prescribed temperature. Since the dynamical properties under study, especially the self-diffusion coefficient, are very sensitive to the variations of the temperature, it is important to reach the temperature assigned from the mean kinetic energy per particle as precisely as possible. When the production stage is launched, positions,  $\mathbf{r}_i(t)$  and velocities,  $\mathbf{v}_i(t)$ , of the particles are taped each ten time steps. According to the number of particles in the simulation box, the standard deviation of the temperature is about a few tens of degrees. So, we will present our results versus the effective temperature and not the expected one. It is worth mentioning that the isothermal MD simulation, which requires the renormalization of the velocities in computing the VACF, is prescribed in regarding the evolution of a tagged particle.

In the MD simulations, the self-diffusion coefficient  $D$  can be determined either from the mean-square displacement ratio  $\sigma(t)$  by

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma(t)}{6t}, \quad (6)$$

where

$$\sigma(t) = \frac{1}{N} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t_0+t)]^2 dt_0, \quad (7)$$

or from the integral of the velocity autocorrelation function  $\psi(t)$  by

$$D = \frac{1}{6} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) dt, \quad (8)$$

where

$$\psi(t) = \frac{1}{N} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0+t) dt_0. \quad (9)$$

Although the results obtained with both relations have been shown to agree with each other, it is easier to compute  $D$  from  $\psi(t)$  than from  $\sigma(t)$  since Eq. (6) requires simulations on a longer time interval in order to reach the asymptotic slope of  $\sigma(t)$ . On the other hand, the VACF, rapidly decreasing to zero after a lapse of time appreciably shorter than that required by  $\sigma(t)$  to reach its asymptotic behavior, is only blurred by statistical noise.

The power-spectra and memory functions are of central importance in describing the response of the particles to an applied field in the linear approximation. From the Wiener-Khinchin theorem, it is seen that the frequency spectrum  $\tilde{\psi}(\omega)$  of the VACF is bounded and positive so that it can be regarded as a probability distribution function. Then the knowledge of  $\psi(t)$  allows to get its frequency spectrum through the Fourier analysis

$$\tilde{\psi}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (10)$$

and its memory function  $M(t)$  from the following Volterra equation

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = - \int_0^t M(t-\tau) \psi(\tau) d\tau. \quad (11)$$

The frequency spectrum and the memory function of the VACF contain important information about the dynamics of liquids. In principle,  $\tilde{\psi}(\omega)$  can be deduced from conventional neutron-scattering experiments at small wave vectors, but in practice this technique typically probes collective properties rather than single-particles properties. Consequently, the MD simulation is the only approach that can provide detailed picture of how individual particles move in liquids. Except for states near the critical point, a 2 ps time interval is generally sufficient to compute the  $\tilde{\psi}(\omega)$  [cf. Eq. (10)] and the self-diffusion coefficient [cf. Eq. (8)]. In order to minimize the statistical noise, the production stages of the simulations are 40 000 time steps long (typically 8 ps for Li and 36 ps for Cs) and the statistics is improved by  $S$  successive shifts of the time origin as

$$\psi(t) = \frac{1}{NS} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^S \mathbf{v}_i(t_j) \mathbf{v}_i(t_j+t). \quad (12)$$

According to Eq. (10), the frequency spectrum can be easily deduced by Fourier transform of  $\psi(t)$ . Extracting the memory function in solving the Volterra equation is a more

subtle task we performed with the Gregory formula. Interested reader will find all necessary details in the paper of Berne and Harp.<sup>21</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The preceding formalism is applied to alkali metals in using Fiolhais's pseudopotential as basic ingredient whose parameters are given in Table I. Thermodynamic states  $(T, \Omega_0)$ , shown in Table II, are chosen in a way that the results may be analyzed separately along two paths in the phase diagram. One is the liquid-gas coexistence curve for which both the temperature and the density change simultaneously and the other is an isochoric line starting from the coexistence curve. In Fig. 1, we present the pair-distribution functions,  $g(r)$ , obtained for the five elements near their melting point corresponding to states I of Table II. They are compared with Waseda's<sup>24</sup> experimental results. It should be pointed out that experiments were performed at slightly different conditions (Li:  $T=463$  K,  $\Omega_0=152.1$  a.u.; Na:  $T=378$  K,  $\Omega_0=279.1$  a.u.; K:  $T=343$  K,  $\Omega_0=527.7$  a.u.; Rb:  $T=313$  K,  $\Omega_0=649.5$  a.u.; Cs:  $T=303$  K,  $\Omega_0=810.9$  a.u.). As we can see, densities are within experimental uncertainties while temperatures differ from 40 K at the most. This might only slightly change the height of the peaks. So, except the height of the first peak of  $g(r)$  in the cases of Rb and Cs, the agreement with the experiments is very satisfactory. This justifies our confidence in the use of Fiolhais's pseudopotential to investigate the single-particle properties we are interested in.

#### A. Time-correlation functions

In this section, we present our results for the VACF, its frequency-spectrum and its memory function. For the sake of the simplicity, we only show the curves obtained for Na, since this element is representative of all the alkali metals and the discussion can easily be transposed to each other. If we consider first the VACF for the isochoric line, in Fig. 2, it appears that the oscillating behavior is always present for all the thermodynamic states under study. Negative correlation region interpreted as a rebound of the tagged particle against the cage formed by its nearest neighbors takes place up to high temperatures far away from the melting point. Beyond the threshold of 1515 K for Na, the first minimum of the VACF becomes positive, which is no more the result of the backscattering of particles within the cage of nearest neighbors. It should be rather seen as follows. After an initial slowing down of the particle produced by its environment, as if the particle was tied to a rubber band, the surrounding medium relaxes, pushing the tagged particle in its initial direction as after the breaking of the rubber band. In high-density systems, a smaller momentum exchange with the confining cage occurs when the kinetic energy of the particles is increased and the tagged particle do not suffer a velocity reversal when the temperature increases.

Along the liquid-gas coexistence curve, the evolution of  $\psi(t)$  is different since the VACF does not exhibit oscillations

TABLE II. Thermodynamic states under study. The data corresponding to the coexistence curve are extracted from Shpil'rain *et al.*<sup>22</sup> for Li, Na, K, and Rb, and from Winter *et al.*<sup>23</sup> for Cs. The temperatures are the expected ones while the values between brackets are the effective ones.

State	Li		Na		Coexistence line		Rb		Cs	
	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)
I	500 (493)	152.4	400 (402)	280.4	350 (353)	530.9	350 (354)	653.3	323 (328)	814.7
II	1000 (1025)	167.8	800 (813)	312.5	700 (661)	589.4	600 (618)	704.8	373 (366)	828.3
III	1500 (1454)	188.1	1200 (1181)	352.8	1050 (1082)	663.1	850 (836)	768.3	573 (572)	887.4
IV	2000 (1921)	211.6	1600 (1611)	409.8	1400 (1329)	766.2	1100 (1102)	842.6	773 (791)	949.6
V	2500 (2463)	240.2	2000 (1991)	505.9	1750 (1753)	925.0	1350 (1339)	945.0	973 (954)	1028.2
VI	3000 (2990)	288.6	2400 (2366)	825.5	2100 (2127)	1312.7	1600 (1579)	1101.7	1173 (1166)	1120.9
VII	3500 (3509)	443.9					1850 (1805)	1397.1	1373 (1426)	1232.1
VIII									1673 (1661)	1553.0

State	Li		Na		Isochoric line		Rb		Cs	
	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)	$T$ (K)	$\Omega_0$ (a.u.)
IX	653 (675)	158.6	569 (562)	284.6	536 (536)	561.9	512 (544)	698.4	373 (366)	828.3
X	853 (845)	158.6	769 (755)	284.6	736 (753)	561.9	712 (667)	698.4	573 (558)	828.3
XI	1053 (1076)	158.6	969 (979)	284.6	936 (970)	561.9	912 (904)	698.4	773 (783)	828.3
XII	1253 (1250)	158.6	1169 (1194)	284.6	1136 (1157)	561.9	1112 (1133)	698.4	973 (968)	828.3
XIII	1453 (1438)	158.6	1369 (1396)	284.6	1336 (1347)	561.9	1312 (1325)	698.4	1173 (1124)	828.3
XIV	1653 (1670)	158.6	1569 (1515)	284.6	1536 (1524)	561.9	1512 (1522)	698.4	1373 (1333)	828.3
XV	1853 (1867)	158.6	1769 (1774)	284.6	1736 (1737)	561.9	1712 (1710)	698.4	1673 (1708)	828.3
XVI	2053 (2009)	158.6	1969 (1981)	284.6	1936 (1941)	561.9	1912 (1813)	698.4		

any more over 1600 K. The influence of the surrounding medium becomes less pronounced since there is neither backscattering nor reexcitation of the motion of the particle. The medium only introduces disorder, inducing a monotonous decrease of the VACF. When the density decreases, we can expect an initial Gaussian decay of the VACF during which the representative particle undergoes a quasi-Brownian motion in the fluctuating force field of its nearest neighbors. Such features have already been observed by

Kahl and Kambayashi<sup>6</sup> and Sharma and Tankeshwar<sup>10</sup> for Rb, with Ashcroft's pseudopotential, as well as by Gomez *et al.*<sup>8</sup> for Cs, with orbital-free *ab initio* molecular dynamics. The latter used Fiolhais's pseudopotential to describe the electron-ion interaction and two variants of density-functional theory to describe the electron-electron interaction. Our results for the VACF agree very well with the most sophisticated of their combinations, increasing confidence in the interionic pair potential used in this work.

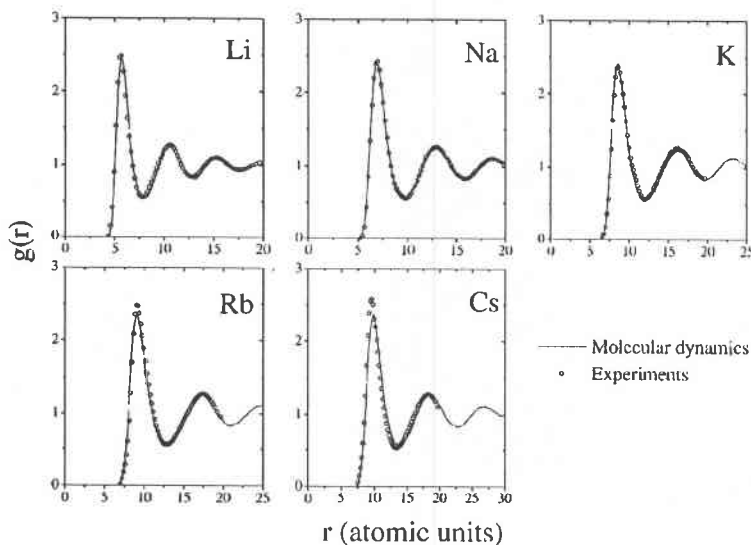


FIG. 1. Pair-distribution function  $g(r)$  near the melting point. Full lines are our molecular-dynamics results. Circles are the experimental results of Waseda.<sup>24</sup>

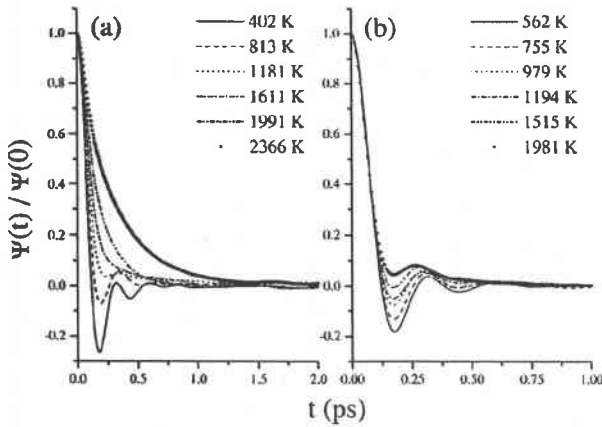


FIG. 2. Normalized VACF for Na as representative of the four other alkali metals. Part (a) of the figure corresponds to the coexistence curve (states I, II, III, IV, V, and VI of Table II) while part (b) presents the results relative to the isochoric evolution (states IX, X, XI, XII, XIV, and XVI).

Dealing with the existence of an asymptotic  $t^{-3/2}$  behavior of  $\psi(t)$  as observed for hard spheres<sup>25</sup> and Lennard-Jones<sup>26</sup> fluids, this is obviously not the case for the first two states (402 K and 813 K). If it might be right for 1181 K and 1611 K, it is certainly wrong for 1991 K and 2366 K because for these last two states, we remarked a curvature of the VACF in a log-log plot indicating a departure of the  $t^{-3/2}$  behavior.

Of particular importance is the nonzero value of  $\tilde{\psi}(\omega = 0)$  indicative of the diffusive motion of the particles inherent in liquids. Indeed, combining Eqs. (8) and (10), it can be shown that  $\tilde{\psi}(\omega = 0)$  is proportional to the self-diffusion coefficient  $D$ . Besides, long phonon lifetimes appear as peaks in the frequency-spectrum distribution. In order to discuss simultaneously curves corresponding to very different temperatures, we present (Fig. 3) the normalized frequency spectra  $\tilde{\psi}^N(\omega) = \mu \tilde{\psi}(\omega) / (3\pi k_B T)$ ,  $\mu$  being the atomic mass. This normalization such as  $\int_0^\infty \tilde{\psi}^N(\omega) d\omega = 1$  is recommended

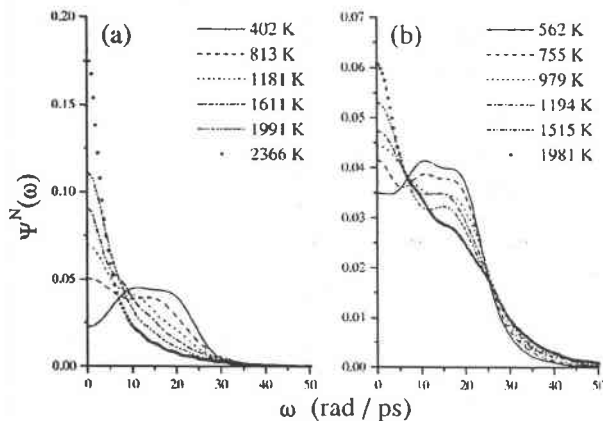


FIG. 3. Spectral density of the VACF for Na, normalized to a unit area. Same legend as Fig. 2.

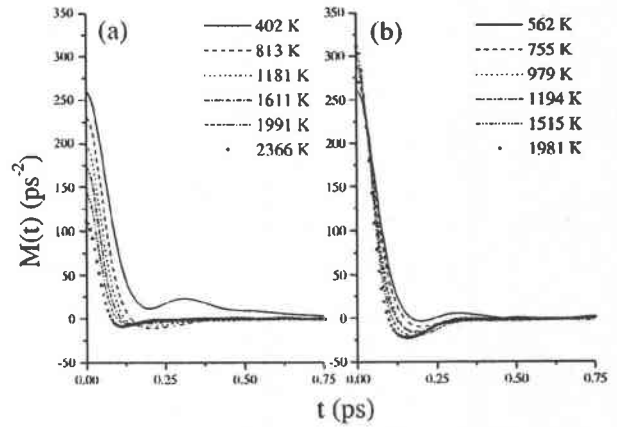


FIG. 4. Memory function of the VACF for Na. Same legend as Fig. 2.

by Egelstaff.<sup>27</sup> The low-frequency diffusive modes and the high-frequency vibrational modes are clearly apparent. At the melting point (state I), the general shape of  $\tilde{\psi}^N(\omega)$  with a broad, slightly split peak is recovered, and the curves exhibit peaks at the expected frequencies as well as a nonzero low-frequency value. Our results compare favorably with the data existing in the literature of Kambayashi and Kahl<sup>28</sup> for Cs, and of Ranganathan, Pathak, and Varshni<sup>29</sup> for Na and Cs. The positions of the split peaks are about 31–49, 10–18, 6.7–10.8, 4–6.8, and 3–4.8  $\text{rad ps}^{-1}$  for Li, Na, K, Rb, and Cs, respectively. This tendency follows the increase of the mass of the atoms, the higher the mass, the lower the frequency. Looking at the evolution with the temperature along the liquid-gas coexistence curve, we observe that the vibratory modes are progressively replaced by an essentially diffusive mode that increases with the temperature. If we consider now the isochoric evolution, although the increase of the temperature is important, the vibrating feature persists without significant shift of the position of the peaks that turn into shoulders. These observations agree with the analysis proposed about the VACF.

In Fig. 4, we present the memory function  $M(t)$  of the VACF for different temperatures. All of them are extracted in the same way, and it appears that  $M(t)$  is a positive function only near the melting point (402 K for Na). In the other states investigated, it decreases rapidly, presents a negative minimum, and rapidly goes to zero. This feature is also observed in the case of the four other alkali metals. Thus, near the melting point, the curves exhibit the standard features of the memory function, namely, an initial steep decrease associated to the binary collisions, followed by a slowly varying part on a longer time scale described by the mode-coupling concept and attributed to essentially collective effects such as density fluctuations. Our results are in good agreement with those obtained with other potentials by Ranganathan *et al.*,<sup>29</sup> Shimajo *et al.*,<sup>30</sup> and Balucani *et al.*<sup>31</sup> It is generally argued that the relevant mechanism responsible for the time decay of  $M(t)$  is provided from the fast binary collisions, which depends strongly of the details of the pair potential and much less of the macroscopic parameters such as the density of the fluid.<sup>32</sup>

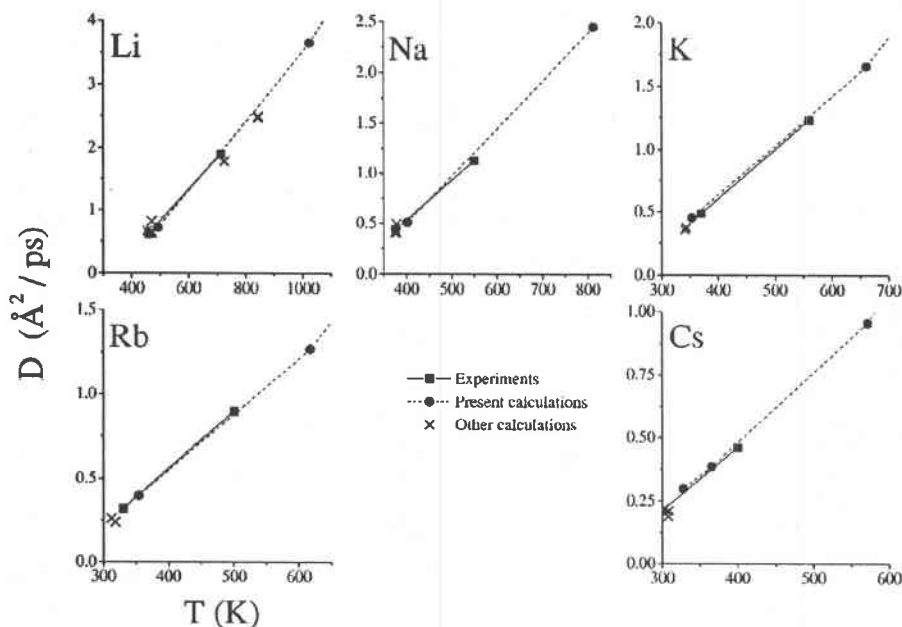


FIG. 5. Self-diffusion coefficient as a function of temperature in the range of the experimental results.<sup>3</sup> The squares correspond to the extreme values of the temperature interval in which experiments are available. Full circles correspond to our calculations. The crosses represent previous calculations with other potentials or approaches in this range of temperatures for Li,<sup>35, 37</sup> Na,<sup>29,31,37</sup> K,<sup>31,37</sup> Rb,<sup>31,37</sup> and Cs.<sup>28,29,31,37</sup>

At higher temperatures, the memory function becomes partly negative. The only published results we are aware of are those of Tanaka<sup>33</sup> for Rb, obtained with Shaw's pseudopotential, which agree with ours. According to him, the negative part could be the result of the vanishing of small frequency-relaxation processes that only exist near the melting point. A negative part has also been observed in the memory function of the self-part of the intermediate scattering function  $F_s(q, t)$  (see Ref. 34 for instance). It should also be stressed that the short time decay appears to be faster when the temperature is increased, whatever the transformation performed in the phase diagram, consistently with the reduction of the collision time. But the temperature and the density play an equally important role in the mechanism dealing with the dynamical properties. If only the temperature is increased, the minimum of  $M(t)$  is getting deeper and the Einstein frequency  $\omega_0$  [which is the limit of  $M(t)$  as  $t \rightarrow 0$ ] is increasing. However, along the coexistence curve where both the temperature and the density are changing together,  $\omega_0$  decreases strongly while the depth of the minimum remains quite unchanged. Comparing the results at 1991 K (state V) and 1981 K (state XVI) gives us a clear indication on the role of the density with (i) the depth of the low density first minimum about a quarter of the large-density one, and (ii)  $\omega_0^2$  about half of its large-density analogue. While the time decay of the binary contributions is nearly the same for both states, the time decay associated with the collective excitations becomes weaker at low density. It could be useful to compare these results with the predictions of the mode-coupling formalism in order to address the question of the evolution of the coupling mechanisms with the surrounding medium.

### B. Diffusion coefficient

We now present our results for the self-diffusion coefficient. First, we will compare them with the experimental data

as well as other theoretical predictions. Second, we will discuss their temperature dependence. In Fig. 5, our results are shown in comparison with a few isolated determinations and experimental values over the temperature interval where they are available. Our values are within expected uncertainties and the agreement with experiment appears to be very satisfactory. Moreover, the comparison with other theoretical results indicates that the approach used in this work is correct. In particular, the interaction potential seems to describe very well the dynamics of the alkali metals at the melting point.

Before presenting the temperature dependence of the self-diffusion coefficient  $D$ , it is worth recalling that the liquid-gas coexistence curve is only explored in a range where the microscopic theory of liquid metals takes place. The results of  $D$  are compared in Fig. 6 with similar studies already mentioned<sup>4,5,7</sup> for Na, Rb, and Cs. The agreement with the earlier studies is very good, and the same standard behavior is observed for each alkali metal.

Several attempts to investigate the temperature dependence of  $D$  have been carried out with phenomenological models derived from solid-state physics (see Shimoji<sup>38</sup> for a review) or with analytical models based on the microscopic theory of liquid state (see Yokoyama<sup>9</sup> for Na and Rb, and Sharma and Tankeshwar<sup>10</sup> for Rb). In addition, various formulas have been proposed to describe the temperature dependence of  $D$  that can be encompassed within two groups, one is the Arrhenius law

$$D = D_\infty \exp(-Q/k_B T), \quad (13)$$

where  $Q$  is the activation energy and  $D_\infty$  the large temperature limit of  $D$ , and the other one is the power law

$$D = D_m \left( \frac{T}{T_m} \right)^n, \quad (14)$$

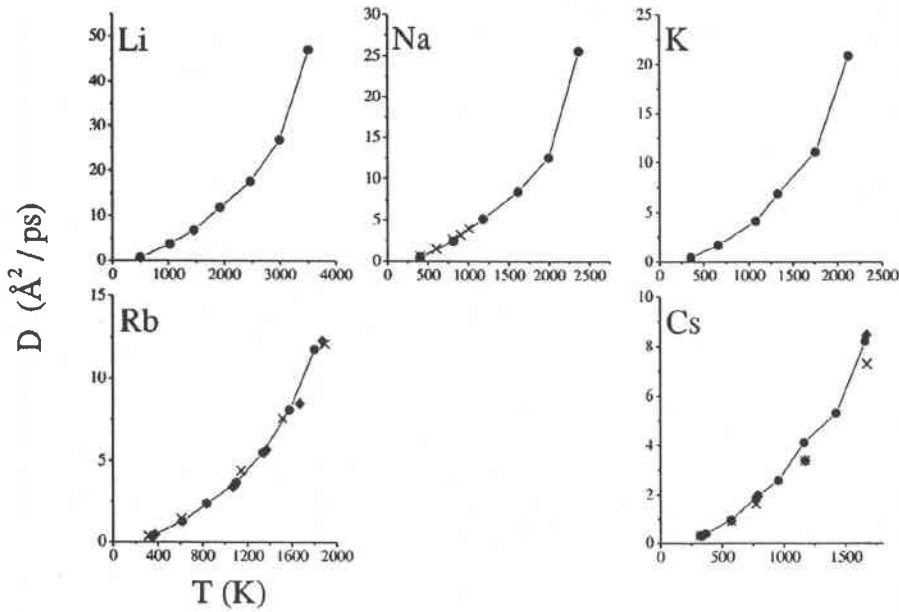


FIG. 6. Self-diffusion coefficient as a function of temperature along the liquid-vapor coexistence curve compared to existing similar studies. Full circles are our results (line is only a guide for the eyes). Crosses stand for other published works on Na,<sup>5</sup> Rb,<sup>4</sup> and Cs (Ref. 8) as well as diamonds for Rb (Ref. 7) and Cs (Ref. 8). Note that the two set of results obtained for Cs by Gomez *et al.*<sup>8</sup> differ in the description of the screening effects.

where  $T_m$  and  $D_m$  are the melting temperature and the corresponding value of  $D$ , respectively, and  $n$  gives a due account of the variation of the coefficient of diffusion. For historical reasons, the Arrhenius law was often used to display the experimental data of  $D(T)$  but it does not appear now to be valid for the alkali metals. In order to specify the general trend of the temperature dependence of  $D$  obtained by molecular-dynamics simulation, we draw  $\log D$  versus  $\log T$  and also  $1/T$  in Figs. 7 and 8. Along the liquid-gas coexistence curve, our results predict unambiguously that the Arrhenius law does not fit properly the computer experimental data for all the alkali metals. The analysis of these data naturally raises the question of the density dependence. Therefore, the results along the isochoric line, reported in Fig. 8, could help us to clarify this point. If a power law cannot be denied, the difference between both formulas is

less pronounced, indicating that the thermally activated diffusion mechanism and the underlying Arrhenius law cannot be totally ruled out on a isochoric line. Anyway, as long as a small temperature range is considered, it is impossible to prefer one rather than the other since both laws correctly fit the results within experimental or statistical uncertainty.

The coefficients  $D_m$  and  $n$  of Eq. (14) are reported in Table III. It is found out that  $n$  is about 2 for each alkali metal along the liquid-gas coexistence curve, pointing out a kind of universal behavior, while  $n$  becomes smaller ( $n \sim 1.5$ ), with a larger dispersion, along the isochoric line where only the temperature changes. It should be mentioned that if the liquid-gas coexistence curve itself is a remarkable line in the phase diagram leading to a corresponding states law, no special choice for the starting point of the present isochoric line has been made here. However, it should also

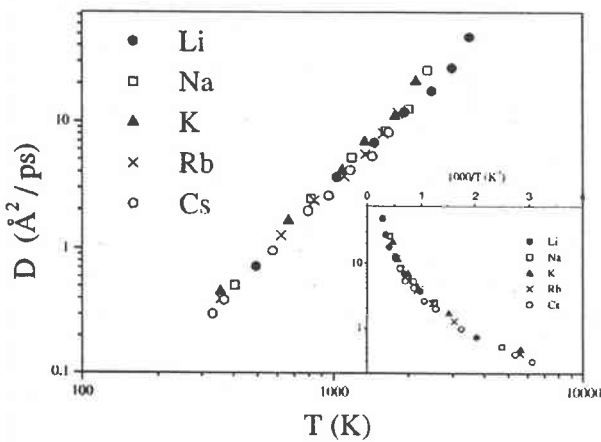


FIG. 7. Self-diffusion coefficient as a function of temperature along the liquid-vapor coexistence curve as a log-log plot. The inset presents  $\log D$  versus  $1/T$ .

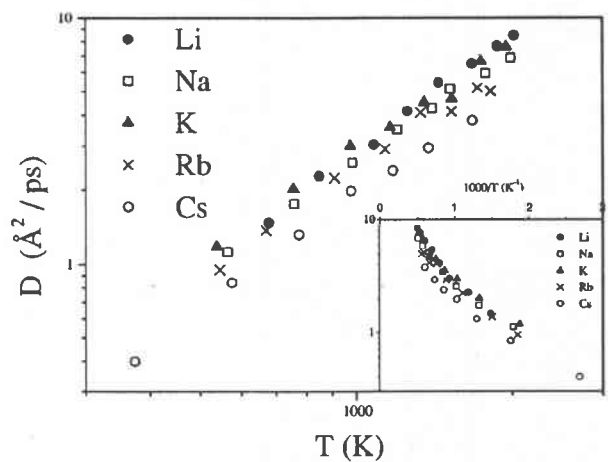


FIG. 8. Self-diffusion coefficient as a function of temperature along an isochoric line as a log-log plot. The inset presents  $\log D$  versus  $1/T$ .

TABLE III. Parameters of the fit of the results of  $D$  versus  $T$  with relation (14).  $D_m$  is in  $\text{\AA}^2/\text{ps}$ .

Element	Coexistence line		Isochoric line	
	$D_m$	$n$	$D_m$	$n$
Li	0.625	2.039	0.804	1.603
Na	0.435	2.093	1.606	1.452
K	0.397	2.073	0.635	1.406
Rb	0.309	2.023	0.470	1.405
Cs	0.264	2.003	0.311	1.500

be argued that our study is performed along a line that does not coincide exactly with the coexistence curve of the model. On one hand, the phase diagram of the model fluid does not coincide with that of the real system and, on the other hand, the effective temperature of the simulation is slightly different of the desired one. Computation of the phase diagram of a system with density-dependent interactions is a very difficult task. Contrary to the isochoric transformations, the liquid-gas coexistence curves could be questioned, but we believe that the difference between both model and experimental curves should not be large.

In the investigation of the dynamical properties of liquids, it has been sometimes suggested the possible existence of an interionic potential whose functional form is universal under appropriate scaling, for each class of systems. For the Lennard-Jones potential, the natural energy and length scales are the depth of the potential well  $\epsilon$  and the distance  $\sigma$  of the first node.<sup>39</sup> But for the alkali metals, the interionic potential is density dependent and the natural scales for length and energy by which the potential may be sorted out are merely speculative.<sup>32</sup> Recently, Bermejo *et al.*<sup>40</sup> argued for the curvature about the main minimum of the interionic potential, which must be considered in great detail if one wishes to relate the collective excitations in liquid metals with the microscopic dynamics. Other details, such as the softness of the

repulsive part or the extent of the potential seem to be of scant importance. Anyway, it appears that all five alkali metals exhibit a universal behavior, as attested in Fig. 7, but, to our knowledge, it is the first time that such a tendency is shown independently of any reduced unit.

#### IV. CONCLUSION

In this work, we have presented a study of the temperature dependence of the diffusion properties in liquid alkali metals. Molecular-dynamics simulation has been used in conjunction with an interionic potential derived from pseudopotential of Fiolhais *et al.*<sup>11</sup> and Ichimaru and Utsumi's<sup>20</sup> screening. As far as it is possible, this approach confirms its ability to describe the interactions in alkali metals in the whole set of thermodynamic states studied. By investigating the dynamical properties along an isochoric transformation and the liquid-gas coexistence curve, we have observed the relative influence of the temperature and the density on the VACF, the frequency spectrum, the memory function, and the self-diffusion coefficient. First, the so-called "cage effect" is principally governed by the density effect, whereas the temperature alone hardly cancels it out. Second, the memory function becomes rapidly negative as temperature increases, with a different behavior depending on whether the system is near the melting point or not. This feature requires further investigations in order to understand which microscopic mechanisms are predominant. Third, the temperature dependence of the self-diffusion coefficient seems not to be described by the Arrhenius law, but rather by a power law. In order to check this point, high-temperature experimental investigations of liquid alkali metals would, more than ever, be helpful. Rb and Cs could be some potential subjects in this important class of systems since they are well mastered along the liquid-gas coexistence curve and, as pointed out here again, they could be considered as representative of the whole set of alkali metals within which universal behaviors seem to exist.

\*Author to whom correspondence should be addressed. Email address: wax@dzeta.sciences.univ-metz.fr

<sup>1</sup>R.P. Chhabra, *Diffusion Liquid Metals* **82**, 121 (1991).

<sup>2</sup>W. Yu, Z.Q. Wang, and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **54**, 13 946 (1996).

<sup>3</sup>M. Gerl and A. Bruson, in *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, edited by R.X. Ohse (Blackwell, Oxford, 1985).

<sup>4</sup>M. Tanaka, *J. Phys. F: Met. Phys.* **10**, 2581 (1980).

<sup>5</sup>U. Balucani, G. Nowotny, and G. Kahl, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 3371 (1997).

<sup>6</sup>G. Kahl and S. Kambayashi, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10 897 (1994).

<sup>7</sup>G. Kahl, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10 923 (1994).

<sup>8</sup>S. Gomez, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez, M.J. Stott, S. Dalgic, and M. Silbert, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 163 (1999).

<sup>9</sup>I. Yokoyama, *Physica B* **293**, 338 (2001).

<sup>10</sup>S.K. Sharma and K. Tankeshwar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10 839 (1996).

<sup>11</sup>C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. MacLaren, and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14 001 (1995); **53**, 13 193(E) (1996).

<sup>12</sup>M. Boulahbak, N. Jakse, J.-F. Wax, and J.-L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* **108**, 2111 (1998).

<sup>13</sup>E.M. Tammam, J.-F. Wax, N. Jakse, and J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 24 (1999).

<sup>14</sup>J.-F. Wax, R. Albaki, and J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62**, 14 818 (2000).

<sup>15</sup>R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, R. Winter, F. Noll, and F. Hensel, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1659 (1992).

<sup>16</sup>W.C. Pilgrim, M. Ross, L.H. Yang, and F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3685 (1997).

<sup>17</sup>W.A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (Benjamin, New York, 1966).

<sup>18</sup>N.W. Ashcroft and D. Stroud, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1978), Vol. 33.

<sup>19</sup>J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams* (Springer-

- Verlag, Berlin, 1987).
- <sup>20</sup>S. Ichimaru and K. Utsumi, Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981).
- <sup>21</sup>B.J. Berne and G.D. Harp, Adv. Chem. Phys. **17**, 63 (1970).
- <sup>22</sup>E.E. Shpil'rain, K.A. Yakimovich, V.A. Fomin, S.N. Skovorodjko, and A.G. Mozgovoï, in *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, edited by R.X. Ohse (Blackwell, Oxford, 1985).
- <sup>23</sup>R. Winter, W.C. Pilgrim, and F. Hensel, J. Phys.: Condens. Matter **6**, A245 (1994).
- <sup>24</sup>Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- <sup>25</sup>B.J. Alder and T.E. Wainwright, Phys. Rev. A **1**, 18 (1970).
- <sup>26</sup>D. Levesque and T.W. Ashurst, Phys. Rev. Lett. **33**, 977 (1974).
- <sup>27</sup>P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State* (Interscience, New York, 1967).
- <sup>28</sup>S. Kambayashi and G. Kahl, Phys. Rev. A **46**, 3255 (1992).
- <sup>29</sup>S. Ranganathan, K.N. Pathak, and Y.P. Varshni, Phys. Rev. E **49**, 2835 (1994).
- <sup>30</sup>F. Shimojo, K. Hoshino, and M. Watabe, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1821 (1994).
- <sup>31</sup>U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, Phys. Rev. A **46**, 2159 (1992).
- <sup>32</sup>U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, Phys. Rev. B **47**, 3011 (1993).
- <sup>33</sup>M. Tanaka, Prog. Theor. Phys. **69**, 439 (1980).
- <sup>34</sup>W. Gudowski, M. Dzugutov, and K.E. Larsson, Phys. Rev. E **47**, 1693 (1993).
- <sup>35</sup>M. Canales, L.E. Gonzalez, and J.A. Padro, Phys. Rev. E **50**, 3656 (1994).
- <sup>36</sup>J.A. Anta and P.A. Madden, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6099 (1999).
- <sup>37</sup>S. Ranganathan and K.N. Pathak, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 1309 (1994).
- <sup>38</sup>M. Shimoji, in *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, edited by R.X. Ohse (Blackwell, Oxford, 1985).
- <sup>39</sup>R.D. Mountain, Inst. Phys. Conf. Ser. **30**, 62 (1977).
- <sup>40</sup>F.J. Bermejo, M.L. Saboungi, D.L. Price, M. Alvarez, B. Roessli, C. Cabrillo, and A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **85**, 106 (2000).





# Test of transferability of the evanescent core pseudopotential from solid state to liquid state

R. Albaki, J.-F. Wax,\* and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de Metz,  
1, Boulevard F. D. Arago, CP 87811, 57078 Metz Cedex 3, France

(Received 18 January 2002; published 26 June 2002)

We present the results of a test of transferability of three versions of the local evanescent core (EC) pseudopotential constructed by Nogueira, Fiolhais, and Perdew [Phys. Rev. B 59, 2570 (1999)] for the solid state. The test is a quantitative analysis of the static structure factor and the velocity autocorrelation function of rubidium along the liquid-vapor coexistence curve predicted by molecular dynamics simulation. The results clearly show that the individual EC pseudopotential predicts the structure of the bulk liquid metal in good agreement with the experimental data, while the two universal EC pseudopotentials give an unsatisfactory description of the liquid state due to the drastic change of the effective pair potential that occurs with decreasing density.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.014201

PACS number(s): 61.20.Lc, 61.25.Mv, 71.15.Dx

The static and dynamic properties of liquid metals can be successfully investigated by standard simulation techniques provided that effective interionic potentials are available. Clearly, these potentials are density dependent and exhibit long-range Friedel oscillations that are a manifestation of the Fermi surface of the conduction electrons. Both features have to be dealt with careful treatment. Especially for simple metals, interionic potentials are well justified for most properties and their functional form is well established from the pseudopotential concept. In the last twenty years, the significant success of liquid-state theory in examining the detailed properties of liquid metals is due to the pseudopotential approach<sup>1-3</sup> to a large extent.

For most theoretical models of simple metals, the electron-ion interaction is replaced by a weak scattering pseudopotential, which is often chosen to take the form of square well inside a certain radius and take the Coulomb interaction expression outside this radius. Two main routes are used to construct pseudopotentials: (i) in computing the pseudopotential directly from information about atomic spectra or atomic calculations and (ii) in forcing the pseudopotential to reproduce some measured properties of the system. It is intriguing that pseudopotentials derived from a specific property can be used to determine either another property or the same property of the system in a different chemical environment. Thus, one must be cautious in transferring pseudopotentials from the solid state to the liquid state, in spite of successful calculations.

Recently, Fiolhais *et al.*<sup>4</sup> proposed a local pseudopotential fitting three dominant density parameters for 16 simple metals in the solid state: (i) the valence  $Z$ , (ii) the radius  $r_s$  of the sphere, which on average contains one valence electron, and (iii) the electron number  $N_{\text{int}}$  averaged over the interstitial region between the Wigner-Seitz polyhedron and the largest inscribed sphere. In contrast to many other models, this local pseudopotential is constructed so that (i) the core repulsion presents an exponential decay at large distances and (ii) the suitable core potential smoothly joins to the resulting potential outside the core. For each element, the pseudopotential is fixed by two parameters  $R$  and  $\alpha$ , which are chosen by using either the conventional crystal structure (individual param-

eters) or the fcc structure (universal parameters). With the imposed conditions, the pseudopotential contains no adjustable parameters. The so-called evanescent core (EC) pseudopotentials of Fiolhais *et al.*,<sup>4</sup> namely, EC(I) and EC(U1), have the definite advantages of predicting correctly binding energies, bulk moduli and their pressure derivatives, chemical potentials and phonon frequencies in solid state,<sup>5,6</sup> as well as the resistivity<sup>7</sup> and the ionic structure<sup>8,9</sup> in liquid metals, and the melting of a quasi-2D metallic system<sup>10</sup> though the pseudopotential is optimized for the bulk solid state environment. Recognizing later that the parameters  $R$  and  $\alpha$  depend on the valence  $Z$  and the average electron density  $\rho$  [ $=3/(4\pi r_s^3 Z)$ ], Nogueira, Fiolhais, and Perdew<sup>11</sup> propounded a new version of the universal evanescent core pseudopotential [EC(U2)] in which the parameters  $R(r_s, Z)$  and  $\alpha(r_s, Z)$  are tabulated functions of  $r_s$  and  $Z$ . Recently, Chekmarev, Oxtoby, and Rice<sup>12</sup> have questioned the adequacy of the EC(U2) model to predict the structure of inhomogeneous liquid metals. Their conclusion is that it is necessary to carry out the simulations at unphysical temperatures to achieve a good agreement with the measured pair correlation functions.

In this paper, our intent is to examine the extent to which the three versions of the evanescent core local pseudopotential EC(I), EC(U1), and EC(U2), can be transferred successfully from the solid state to the liquid state. In the pseudopotential formalism, the density dependence of the effective pair potential in simple liquid metals enters through the screening effects of the valence electrons and, occasionally, through the pseudopotential parameters  $R(r_s, Z)$  and  $\alpha(r_s, Z)$ . A direct probe of the transferability of the EC pseudopotential is possible in considering the ionic positional correlations obtained from the static structure factor. Among alkali metals, rubidium is the most extensively studied fluid in the literature and its structure factor has been measured for a wide range of temperatures and densities.<sup>13-15</sup> Here we have calculated the structure factor  $S(q)$  and the velocity autocorrelation function (VACF)  $\psi(t)$  of rubidium by molecular dynamics (MD) simulation for some thermodynamic states along the liquid-vapor coexistence curve where the density changes drastically. This choice

TABLE I. Thermodynamic states investigated in this study: temperature  $T$ , density  $d$ , and radius of the electronic sphere  $r_s$  (a.u.: atomic units).

State	I	II	III
$T$ (K)	373	773	1373
$d$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.45	1.28	0.99
$r_s$ (a.u.)	5.404	5.740	6.179

is crucial to test the transferability of the EC pseudopotential from one physical property to another and from one environment to another. The required elements of the pseudopotential theory are discussed at length in Refs. 1–3 and will not be repeated here. For useful details about the construction of an effective pair potential and the MD calculations of the structure factor and the VACF, the reader is referred to our previous articles.<sup>9,16</sup>

For the purpose of discussion, we show in Table I the relevant input data concerning three thermodynamic states of expanded fluid Rb. The states considered (373, 773, and 1373 K) are selected among those investigated recently by Hosokawa *et al.*<sup>15</sup> from the triple point up to a limit far below the critical point, where the metallic behavior of Rb is certain. It is commonly accepted that the Friedel oscillations persist into the effective pair potential at mass densities of about 2–3 times the critical density ( $d_c = 0.29 \text{ g cm}^{-3}$ ). Note that the parameters of the EC(U2) pseudopotential are extracted from an AIP document<sup>17</sup> in which  $R$  and  $\alpha$  are tabulated for several values of the radius  $r_s$  and the valence  $Z$ . One further important aspect of the pseudopotential approach for evaluating the effective pair potential is the choice of the local-field correction accounting for the density dependent exchange-correlation effects.<sup>18</sup> In all our calculations, we have used the local-field correction of Farid *et al.*<sup>19</sup> established by fitting the equation of state of the uniform electron gas.

Figure 1 shows the density dependence of the effective pair potentials issued from the three specified versions of the pseudopotential. Actually, in spite of the fact that both the temperature and the mass density vary simultaneously along the liquid-vapor coexistence curve, the relevant parameter for the variation of the pair potential  $u(r)$  is the electron density related to  $r_s$ . Here we attempt to determine to what extent the success of the effective pair potential could be attributed to the density dependence of the parameters of the pseudopotential. Considering at first the EC(I) and EC(U1) models, we observe an enhancement of the first potential well and a shift of the first zero towards small distances, as the electron density decreases. It is interesting to note that the second zero of  $u(r)$  for the EC(I) model is fixed contrarily to what happens for the EC(U1) model. Also, it is found that the potential well is somewhat deeper for the EC(I) model than for the EC(U1) one whereas its repulsive part is harder. Turning to the long-range oscillatory tail, these two potentials look similar because the density dependence of the Friedel oscillations is evident through the asymptotic form of  $u(r) \sim [w(2k_F)]^2 \cos(2k_F r)/r^3$ , where the Fermi wave vector  $k_F \sim \rho^{1/3}$ . The amplitude but not the phase depends on the

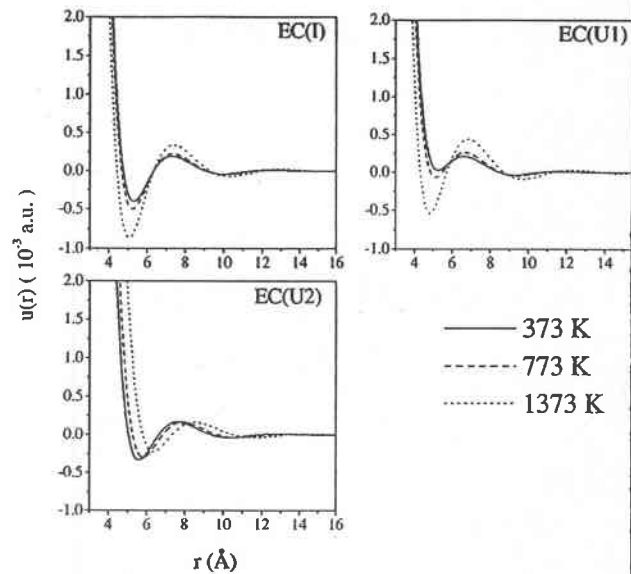


FIG. 1. Interionic pair potentials for the three thermodynamic states investigated with each kind of parameters studied.

form factor of the pseudopotential  $w(2k_F)$  evaluated on the Fermi surface.

We now examine the interionic potential coming from the EC(U2) model. The major difference with respect to the EC(I) and EC(U1) models, which is revealed by inspection of Fig. 1, is a shift of the interionic potential towards large distances as the electron density decreases. For a quantitative analysis of the shifting, we have shown, in Table II, the position  $\sigma$  of the first zero of  $u(r)$  and the well depth  $\epsilon$  of the first minimum for the three potentials under study. Among interionic potentials widely used for liquid metals, the one of Price, Singwi, and Tosi<sup>20</sup> based on the local pseudopotential of Ashcroft<sup>21</sup> has been used extensively with success in studying the static and dynamic properties of liquid alkali metals.<sup>22–24</sup> Other nonlocal pseudopotentials have also been found to be quite successful for describing the structural properties of expanded Rb.<sup>25–27</sup> A comparative analysis of the discernible features of the interionic potentials points out that the effective potential issued from the EC(U2) model does not have the necessary density dependence because of its important shift towards large distances as the electron density decreases, contrarily to that of the other potentials. We consider *a priori* this change to be anomalous although an increase of the nearest-neighbor distance is expected intuitively since, in liquid metals, the geometrical arrangement of the ions generally does not change with density and interionic distances vary as  $\rho^{-1/3}$ .

To test the adequacy of the EC pseudopotential, it is not desirable to use the three resulting interionic potentials to calculate some properties of liquid Rb such as the structure factor and the VACF using the molecular dynamics simulation. Following our previous work,<sup>9</sup> we have adopted the Verlet algorithm in the velocity form and the standard periodic boundary conditions. Particles are initially located on an fcc lattice, and the cutoff radius is chosen between 2.5 and 3 times the first zero distance of  $u(r)$ . According to Allen and Tildesley,<sup>28</sup> long-range corrections such as Ewald summation

TABLE II. Pseudopotential parameters  $\alpha$  and  $R$  (a.u.: atomic units). Interionic potential features: position of the first node  $\sigma$ , depth of first well  $\epsilon$ , and Grüneisen parameter  $\gamma_G$ . Coordination number  $N$  and self-diffusion coefficient  $D$ .

EC type	State	$\alpha$	$R$ (a.u.)	$\sigma/r_s$	$\epsilon$	$N$	$D$ ( $10^{-8}$ m $^2$ s $^{-1}$ )	$\gamma_G$
I	I	3.197	0.760	0.883	-3.988	7.01	0.35	2.09
	II	3.197	0.760	0.822	-4.991	5.80	1.78	1.98
	III	3.197	0.760	0.722	-8.593	3.77	6.03	1.75
U1	I	2.749	0.823	/	+0.259	6.61	0.57	2.68
	II	2.749	0.823	0.848	-0.716	5.02	2.39	2.35
	III	2.749	0.823	0.702	-5.410	3.09	6.49	1.82
U2	I	3.205	0.800	0.942	-3.320	7.02	0.10	2.16
	II	3.152	0.848	0.922	-2.952	5.68	1.71	2.18
	III	3.082	0.933	0.945	-2.226	5.83	3.96	2.22

method are useless when  $u(r) \sim r^{-3}$  for large  $r$ . Two systems have been used, respectively, with 256 particles for the simulation of the dynamic properties and 2048 particles for the static properties in order to obtain a large enough extension of the pair correlation function  $g(r)$ . In both cases, the length of the simulation is chosen such that the uncertainty on  $g(r)$  and  $\psi(t)$  is less than 1% while the Fourier transform might increase it a few percent in the low- $q$  range of  $S(q)$ .

The most interesting features of the observed density dependence of expanded Rb structure are a linear decrease of the coordination number and a virtually unchanged position of the first peak of  $g(r)$  when the density is decreased along the liquid-vapor coexistence curve. The agreement between theoretical and experimental results for  $g(r)$ —not shown here—is reasonably good, especially for the EC(I) model, taking account of the inaccuracy due to numerical Fourier transform of the experimental data. To investigate in more details the blurring of the liquid structure during the expansion, we performed the calculation of the coordination number  $N$ . As can be seen from Table II,  $N$  decreases linearly with decreasing density for the EC(I) model in accordance with the experimental findings, whereas it remains quite unchanged between 1.28 and 0.99 g cm $^{-3}$  for the EC(U2) model.

To carry out a more precise comparison between theoretical results and experiments, another crucial structural characteristic of expanded Rb is the density dependence of the structure factor. Once the simulated pair correlation functions  $g(r)$  are obtained, we proceed next to calculate the structure factors  $S(q)$  by performing Fourier transform of  $g(r)$ . Comparisons of the theoretical results of  $S(q)$  with the recent x-ray diffraction measurements,<sup>15</sup> starting from wave numbers greater than 0.5 Å $^{-1}$ , are shown in Fig. 2 for the three thermodynamic states investigated. Just above the melting point, it should be noted that the position of the first peak of  $S(q)$  is quite well predicted by the three EC models while its magnitude is correctly reproduced by the EC(I) model only. In contrast, the greatest discrepancy is observed for the EC(U2) model for which the amplitude of the first peak is overestimated. It is clearly evident that the best agreement is obtained with the EC(I) model even if it slightly deteriorates for the lowest density. Such a discrep-

ancy is not surprising as it is well known that a pseudopotential cannot describe an expanded metal near the critical point. The reason is that the metal-nonmetal transition, which occurs along the liquid-vapor coexistence curve, is caused by

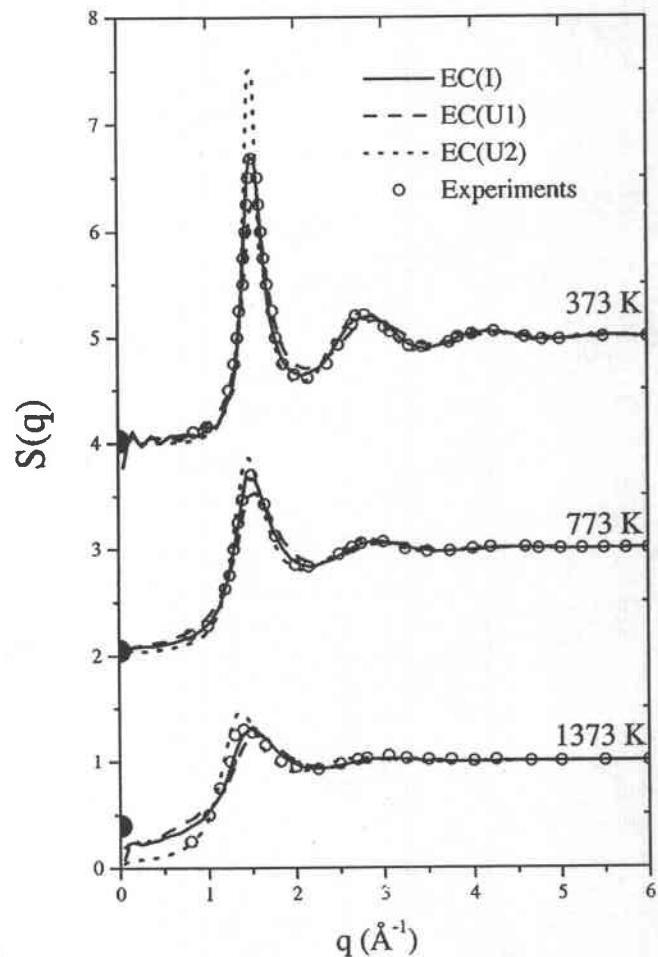


FIG. 2. Structure factor for each state with each set of parameters and compared with experiments. The curves are vertically shifted by an amount of 2. Experimental uncertainty is not published by Hosokawa *et al.* (Ref. 15). Full dots correspond to the experimental low- $q$  limit reported by Matsuda *et al.* (Ref. 29).

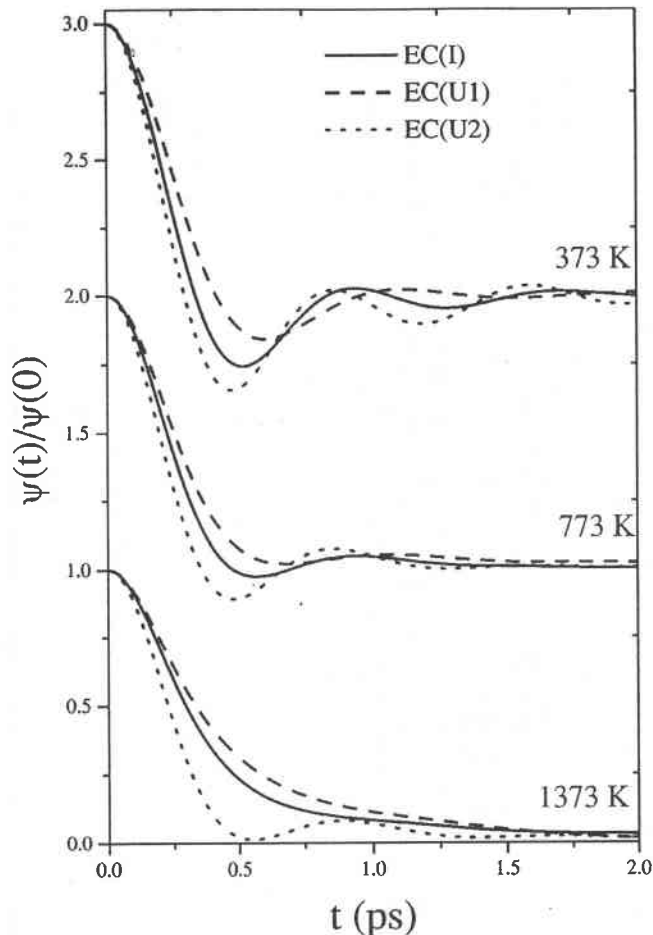


FIG. 3. Normalized velocity autocorrelation functions. Each set of curves are vertically shifted by an amount of 1.

a drastic change of the electronic structure leading to a modification of the long-range interionic potential. In addition, it cannot be ruled out that the low- $q$  behavior of  $S(q)$ , especially as the density fluctuations intensify, is subject to the inherent difficulties of the MD simulation such as the limited number of particles. As compared to other theoretical works for expanded Rb, our results of  $S(q)$  stemmed from the EC(I) model are better than those of Matsuda *et al.*<sup>29</sup> obtained from their local pseudopotential, and as good as those of Cheng, Chen, and Lai<sup>26</sup> obtained from a nonlocal pseudopotential using MD simulation.

We now continue to probe the importance of the density dependence of the EC pseudopotential in examining the evolution of the VACF of Rb as a function of the electron density. As for the structure factor, no model is invoked to calculate  $\psi(t)$ . With MD simulation, we have optimum conditions to provide accurate information on this particular individual dynamic property and to focus on the important issue of the density dependence of the interionic potential. Figure 3 displaying the results of such simulations for the three EC models indicates a drastic change in the form of the VACF as the electron density decreases. The common features of  $\psi(t)$  in simple liquid metals near the melting point are a negative minimum followed by an oscillatory decay that reflects the nature of the actions by surrounding neigh-

bors. This negative correlation region found to be present only in very dense fluids can be pictorially interpreted as being due to the bounce of the tagged particle against the cage formed by its nearest neighbors. This feature appears to be consonant with the solid-state picture used to understand the mechanisms of single-particle dynamics in liquids. However, the oscillatory feature of  $\psi(t)$  reduces as the electron density decreases, approaching a slow decay predicted by the theory to be directly proportional to  $t^{-3/2}$  at rather long times. Thus, at low electron densities, the particles in front of the tagged particle are pushed and the particles behind are drawn, so that the tagged particle move over long distances without collisions. Just above the melting point, it can be seen from Fig. 3 that the positions of the oscillations in the three simulated VACF do not match between each other and that their amplitudes are different. It is also evident that  $\psi(t)$  coming from the EC(U2) model does not predict the monotonic decay at the lowest electron density, as observed for the two other models as well as in other works.<sup>25,30</sup> Incidentally we have shown in Table II the self-diffusion coefficient given by the area under the VACF curve. It should be noted that  $D$  is sensitive to the interionic potential used for simulation and that its density dependence is more important for the EC(U2) model than for the EC(I) model, respectively, and 17 times between the two extreme densities. Comparison with the MD predictions of Kahl,<sup>24</sup> the results obtained from the EC(I) model are in excellent concordance.

In short, the density dependence of the EC(U2) pseudopotential parameters appears to have an undesirable effect on the predicted behavior of expanded liquid metals. While the density dependence of the electron gas dielectric function seems to be satisfactory to describe the structural and dynamical properties along the liquid-vapor coexistence curve, its incorporation into the parameters of the EC pseudopotential leads to physically unacceptable features of the structure factor and VACF. In fact, the EC(U2) model should be able to predict these properties if an effective larger electron density was used in place of the true density. Intuitively, as the global volume of the fluid expands, it appears that the packing fraction of EC(U2) fluid remains constant, while it should decrease as it does for the two other models. This implies that the compressibility of EC(U2) does not increase quickly enough as can be assessed from the low- $q$  limit of  $S(q)$ . This also explains the persistence of the oscillatory behavior of the VACF. These drawbacks do not appear with the EC(I) and EC(U1) parameters, which are independent on density.

Recently, Bernejo *et al.*<sup>31</sup> attempted to determine whether the success of an interionic potential could be attributed to other features than both the softness of the repulsive core and the oscillatory tail. In this respect, they consider as a criterion to appreciate the reliability of a potential  $u(r)$  the Grüneisen parameter under the simple form  $\gamma_G = -(r_m/6)u'''(r_m)/u''(r_m)$ , which is valuable if the nearest neighbor interactions are only retained and where the primes stand for the derivatives of  $u(r)$  at its minimum  $r_m$ . It can be seen from Table II that  $\gamma_G$  decreases with decreasing density for the EC(I) and EC(U1) models whereas it increases for the EC(U2) model. On the basis of our analysis, we believe

the discrepancies observed with the EC(U2) model are largely due to the specific variation of the packing fraction  $\eta$  of the system, whose an indicator given by  $(\sigma/r_s)^3$  can be deduced from Table II. The density dependence of the two-parameters pseudopotential reveals an important increase of  $\eta$  when the density diminishes. It seems to us that the optimum behavior for liquid metals should be a more or less slow decrease of  $\eta$  with decreasing density, a situation met when the effect of the density is only taken into account in the dielectric function, as for the EC(I) and EC(U1) models. Thus, we expect that the variation of the parameters  $R$  and  $\alpha$  with  $r_s$  is probably exaggerated in the case of the EC(U2) model, and that the first node of the interionic potential should scarcely move when the density varies. In this con-

nection, it should be stressed that the energy dependent non local pseudopotential of Shaw has this particular characteristic.<sup>25</sup> Useful as it is for the calculation of the energetic properties of solids, the EC(U2) model is not the most appropriate one to investigate the structural properties of liquid metals. The drawbacks reported in this article in the case of rubidium have also been observed for other simple metals. The conclusion to be drawn from the results obtained in this work is that the density dependence of the electron gas dielectric function is crucial to yield quantitative prediction of the static and dynamic properties of expanded liquid metals. On the other hand, the dependence of the parameters of the EC pseudopotential seems rather prejudicial to this determination.

\*Author to whom correspondence should be addressed. Email address: wax@dzeta.sciences.univ-metz.fr

<sup>1</sup>M. Shimoji, *Liquid Metals* (Academic Press, London, 1977).

<sup>2</sup>N.W. Ashcroft and D. Stroud, *Solid State Physics* (Academic, New York, 1978), Vol. 33, p. 1.

<sup>3</sup>J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams* (Springer-Verlag, Berlin, 1987).

<sup>4</sup>C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. MacLaren, and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14 001 (1995); **53**, 13 193(E) (1996).

<sup>5</sup>F. Nogueira, C. Fiolhais, J. He, J.P. Perdew, and A. Rubio, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 287 (1996).

<sup>6</sup>L. Pollack and J.P. Perdew, *Int. J. Quantum Chem.* **69**, 359 (1998).

<sup>7</sup>L. Pollack, J.P. Perdew, J. He, M. Marques, F. Nogueira, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **55**, 15 544 (1997).

<sup>8</sup>M. Boulahbak, N. Jakse, J.F. Wax, and J.L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* **108**, 2111 (1998).

<sup>9</sup>J.F. Wax, R. Albaki, and J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62**, 14 818 (2000).

<sup>10</sup>D.S. Chekmarev, D.W. Oxtoby, and S.A. Rice, *Phys. Rev. E* **63**, 051502 (2001).

<sup>11</sup>F. Nogueira, C. Fiolhais, and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **59**, 2570 (1999).

<sup>12</sup>D.S. Chekmarev, D.W. Oxtoby, and S.A. Rice, *Phys. Rev. B* **61**, 10 116 (2000).

<sup>13</sup>Y. Waseda, *The Structure of Non-crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).

<sup>14</sup>G. Frantz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel, and E. Schneider, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **41**, C8-194 (1980).

<sup>15</sup>S. Hosokawa, W.C. Pilgrim, F. Hensel, J.L. Hazemann, D. Raoux, M. Mezouar, T. Le Bihan, and D. Husermann, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 159 (1999).

<sup>16</sup>J.F. Wax, N. Jakse, and J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **55**, 12 099

(1997).

<sup>17</sup>See EPAPS Document for data computed by Nogueira, Fiolhais, and Perdew, available in EPAPS Document No. E-PRBMDO-59-106903 [(Phys. Rev. B **59**, 2570 (1999)]. This document may be retrieved via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>) or from <ftp.aip.org> in the directory /epaps/. See the EPAPS homepage for more information.

<sup>18</sup>J.F. Wax and J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 30 (1999).

<sup>19</sup>B. Farid, V. Heine, G.E. Engel, and I.J. Robertson, *Phys. Rev. B* **48**, 11 602 (1993).

<sup>20</sup>D.L. Price, K.S. Singwi, and M.P. Tosi, *Phys. Rev. B* **2**, 2983 (1970).

<sup>21</sup>N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966).

<sup>22</sup>R.T. Arlinghaus and P.T. Cummings, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 797 (1987).

<sup>23</sup>U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **46**, 2159 (1992).

<sup>24</sup>G. Kahl and S. Kambayashi, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10897 (1994); **6**, 10 923 (1994).

<sup>25</sup>M. Tanaka, *J. Phys. F: Met. Phys.* **10**, 2581 (1980); *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **69**, 439 (1980).

<sup>26</sup>K.W. Cheng, H.C. Chen, and S.K. Lai, *Physica B* **179**, 125 (1992).

<sup>27</sup>S. Ranganathan, K.N. Pathak, and Y.P. Varshni, *Phys. Rev. E* **49**, 2835 (1994).

<sup>28</sup>B.J. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, New York, 1987).

<sup>29</sup>M. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino, and M. Watabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 827 (1992).

<sup>30</sup>S.K. Sharma and K. Tankeshwar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10 839 (1996).

<sup>31</sup>F.J. Bermejo, M.L. Saboungi, D.L. Price, M. Alvarez, B. Roessli, C. Cabrillo, and A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 106 (2000).



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2002) xxx-xxx

---



---

 JOURNAL OF  
 NON-CRYSTALLINE SOLIDS
 

---



---

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

## Dynamic properties of expanded liquid cesium

R. Albaki, J.-F. Wax, J.-L. Bretonnet \*

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Institut de Physique, Université de Metz, 1, Boulevard D.F. Arago, CP 87811, 57078 Metz cedex 3, France

### Abstract

The dynamic correlations of Cs are investigated along the liquid–vapour coexistence curve in terms of the velocity autocorrelation function (VACF). First, the microscopic theory of liquid metals is used to generate the interionic pair potential,  $u(r)$ , and then molecular dynamics (MD) are used to calculate the corresponding pair correlation function,  $g(r)$ , the VACF,  $\psi(t)$ , and the self-diffusion coefficient,  $D$ . In addition, the evolution of  $\psi(t)$  and  $D$  with density is predicted using a simple analytical model based on single-particle motion. The results are found to be in good agreement with our MD simulation data.

© 2002 Published by Elsevier Science B.V.

IDT: E345; M291; D280

PACS: 61.25.Mv; 61.20.Lb

### 1. Introduction

In the last decade, the dynamic properties of liquid metals have been studied from a theoretical point of view with increasingly interesting techniques of liquid-state theory, such as molecular dynamics (MD) simulations and non-phenomenological theories based on time-dependent correlation functions. As is well known, the self-diffusion coefficient is a macroscopic manifestation of the autocorrelations of the single particle velocity. For the theoretical approach, we use a simple model developed by Zwanzig [1] and Mohanty [2], and exploited later by Tankeshwar et

al. [3,4], to derive transport coefficients in classical fluids from the time correlation functions.

However, one of the basic problem in studying the dynamic properties of liquid metals is the lack of appropriate interionic potentials. Especially for expanded liquid metals, the main difficulty is to have a reliable density and temperature dependent potential, which is deduced from a realistic pseudopotential used to describe the electron–ion interaction. Motivated by the success of the transferable local pseudopotential of Fiolhais et al. [5] to predict the static structure of liquid metals at the melting point [6], we examine the extent to which it can be transferred successfully from the solid state to expanded liquid states for considering the dynamic properties of Cs.

The aim of this paper is thus to present theoretical results for the single particle properties of expanded Cs along the liquid–vapour coexistence

\* Corresponding author. Tel.: +33-3 8731 5887; fax: +33-3 8731 5801.

E-mail address: breton@dzeta.sciences.univ-metz.fr (J.-L. Bretonnet).

48 curve. Since computer simulations are obviously  
49 helpful for probing the influence of the interionic  
50 potential on the dynamic properties, we report the  
51 results of a series of MD that can be compared  
52 with the results of the analytical model of atomic  
53 motion.

## 54 2. Single-particle properties

55 From a phenomenological approach, the self-  
56 diffusion coefficient  $D$  can be written as

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \psi(t) dt, \quad (1)$$

58 where  $m$  is the mass of a particle and  $\psi(t)$  is the  
59 normalized velocity autocorrelation function  
60 (VACF). In order to calculate properly the VACF,  
61 we use a MD simulation for which the only input  
62 data, apart from the fixed parameters and the  
63 chosen initial conditions, is the interionic poten-  
64 tial. Such calculations, presented in our previous  
65 study [7], supply what is probably the most de-  
66 tailed 'experimental' information currently avail-  
67 able about single particle properties in liquids,  
68 provided that an appropriate interionic potential is  
69 used. Beside the MD simulation, the most  
70 straightforward method of evaluating  $\psi(t)$  is to  
71 make of it an even power series expansion in time,  
72 namely

$$\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} A_{2n} t^{2n}, \quad (2)$$

74 where  $A_{2n}$  is the second moment of the VACF. If,  
75 in principle, the  $A_{2n}$  can be calculated for any liq-  
76 uid, practically it is only feasible to evaluate  
77  $A_0 (= 1)$ ,  $A_2$  and  $A_4$ , so that the truncated series  
78 (Eq. (2)) is a poor representation of  $\psi(t)$  except for  
79 short times. We refer the reader to the book by  
80 Balucani and Zoppi [8] for an adequate presenta-  
81 tion of the memory function approach encom-  
82 passing the short-time dynamics of the VACF and  
83 the explicit forms of  $A_2$  and  $A_4$  in terms of pair  
84 potential and many-body correlation functions.

85 A function having the same behaviour as the  
86 VACF was first suggested by Douglas [9], and  
87 justified later by Zwanzig [1] in regarding the ionic

diffusion through a jumping process. This function  
is

$$\psi(t) = \frac{\cos(bt)}{\cosh(at)}, \quad (3)$$

where  $a$  is the jump frequency of a particle from  
one cell to another and  $b$  is the vibration frequency  
of a particle in a cell. Comparing the Taylor ex-  
pansion of Eq. (3) to Eq. (2), we obtain directly the  
parameters  $a$  and  $b$ ,

$$a^2 = \frac{1}{4} \left[ \frac{A_4}{A_2} - A_2 \right], \quad (4)$$

$$b^2 = \frac{1}{4} \left[ 5A_2 - \frac{A_4}{A_2} \right]. \quad (5)$$

At low temperature and high density, the VACF of  
the liquid metals has a damped oscillatory behav-  
iour in accordance with Eq. (3), but when the  
temperature increases the situation changes to a  
monotonic decay of the VACF, which can be  
predicted by the following functional form, with  
 $b^2 = -b'^2$ ,

$$\psi(t) = \frac{\cosh(b't)}{\cosh(at)}. \quad (6)$$

In practice, it is possible to recover these two  
regimes with the Taylor expansion of Eq. (3) if we  
realize that their difference amounts to the sign of  
 $b^2$  only. Eq. (3) holds if the value of  $b^2$  is positive,  
whereas Eq. (6) is valid when  $b^2$  becomes negative.  
In the following, we will show that the VACF  
predicted by the model is only controlled by the  
sign of  $b^2$ , which is positive ( $5A_2^2 > A_4$ ) for low  
temperatures and becomes negative ( $5A_2^2 < A_4$ ) for  
high temperatures. Our intention is to look for the  
borderline between the two regimes, along the  
liquid-vapour coexistence curve of Cs, in close  
connection with the pair potential employed to  
determine the second and fourth moments of the  
VACF.

Lastly, it is clear from Eq. (1) that the expres-  
sions of the diffusion coefficient for the two re-  
gimes are respectively

$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{\pi}{2a} \frac{1}{\cosh\left(\frac{b}{a}\right)} \quad \text{if } b^2 > 0, \quad (7)$$



$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{\pi}{2a} \frac{1}{\cos\left(\frac{b'}{a} \frac{\pi}{2}\right)} \quad \text{if } b^2 = -b'^2 < 0. \quad (8)$$

### 127 3. Results

128 The calculations of the VACF and the self-dif-  
 129 fusion coefficient have been carried out via two  
 130 independent routes (MD simulation and the ana-  
 131 lytic model) on the basis of an effective interionic  
 132 potential,  $u(r)$ , calculated by the pseudopotential  
 133 theory. In this work, we used (i) the pseudopo-  
 134 tential of Fiolhais et al. [5], whose parameters are  
 135 determined in the solid state, and (ii) the local-field  
 136 function of Farid et al. [12]. The procedure of  
 137 evaluation of the interionic potential is the same as  
 138 in our preceding articles [6,10], and the thermo-  
 139 dynamic states under study are drawn from Ref.  
 140 [11]. It is found that the specific features of the  
 141 density dependence of  $u(r)$  along the liquid–va-  
 142 pour coexistence curve are those of the expanded  
 143 liquid alkali metals. As shown in Table 1, the well  
 144 depth,  $\varepsilon$ , becomes deeper and the position of the  
 145 node, situated at  $r = \sigma$ , moves towards short dis-  
 146 tances for temperatures and densities going from  
 147 the melting point to the critical point. Eventually,  
 148 the quantities  $\varepsilon$  and  $\sigma$  will be adopted as length and  
 149 energy scaling parameters in order to characterize  
 150 the time scale  $\tau (= \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon})$  often used in com-  
 151 puter simulation. As can be seen, the magnitude of  
 152  $\tau$  depends on the macroscopic quantities such as  
 153 the temperature and the density through the de-  
 154 tails of the interionic potential.

155 Using the interionic potential, we then calculate  
 156 the pair correlation function, the VACF and the

self-diffusion coefficient by MD simulation. Typi- 157  
 cal results for the pair correlation function, not 158  
 shown here, are in close agreement with the ex- 159  
 periments, namely a strong decrease and a very 160  
 small shift towards higher distances of the first 161  
 peak as well as an important decrease of the 162  
 number of nearest neighbours, on approaching the 163  
 critical point. The results of  $\psi(t)$  and  $D$  obtained 164  
 by computer simulation are displayed in Fig. 1 and 165  
 Table 1. According to our previous studies [7], the 166  
 accuracy of  $D$  computed by MD simulations is 167  
 estimated to be about 5%. 168

In order to present a comparison of results 169  
 stemmed from MD simulation with those gener- 170  
 ated from the aforesaid analytical model, we have 171  
 shown in Table 1 the second and fourth moments 172  
 of the VACF,  $A_2$  and  $A_4$ . While the expression of 173  
 $A_2$  involves the interionic potential and the pair 174  
 correlation function, that of  $A_4$  requires the triplet 175  
 correlation function,  $g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , in addition. In ab- 176  
 sence of a precise knowledge of  $g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , we used a 177  
 superposition approximation allowing us to ex- 178  
 press  $g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  in terms of the pair correlation 179  
 function issuing from MD simulation. Owing to 180  
 the values of  $A_2$  and  $A_4$  displayed in Table 1, it can 181  
 be easily checked that the borderline between the 182  
 two dynamic regimes lies between 1173 and 1373 183  
 K. 184

### 4. Discussion 185

With Eqs. (4) and (5), it is possible, of course, to 186  
 deduce that  $a$  increases and  $b$  decreases when the 187  
 critical point is approached along the liquid–va- 188

Table 1  
Cs expanded states investigated

$T$ (K)	$\sigma$ ( $10^{-10}$ m)	$\varepsilon$ ( $10^{-21}$ J)	$\tau$ ( $10^{-12}$ s)	$\tau^2 A_2$	$\tau^4 A_4$	$D$ ( $10^{-8}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$D^{\text{MD}}$ ( $10^{-8}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
323	5.179	1.445	6.400	697.51	1084780	0.264	0.277
373	5.170	1.591	6.289	655.93	991468	0.320	0.383
573	5.133	1.703	5.843	515.55	725468	0.708	0.847
773	5.038	1.946	5.365	401.86	519421	1.289	1.635
973	4.989	2.286	4.902	302.83	346600	1.989	2.382
1173	4.876	2.738	4.377	219.48	214723	3.034	4.024
1373	4.755	3.364	3.851	156.01	134624	4.594	5.775
1673	4.479	5.742	2.777	65.04	30963	7.706	8.457

Corresponding parameters of the interionic potential:  $\sigma$  indicates the position of the first node and  $\varepsilon$  is the depth of the potential well. The time scale  $\tau (= \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon})$  allows us to determine the second and fourth moments,  $A_2$  and  $A_4$ , of the VACF model.

189 pour coexistence curve. Such an evolution of the  
 190 jump frequency,  $a$ , and the vibrational frequency,  
 191  $b$ , seems to be plausible in reference to Zwanzig's  
 192 model [1], since the relaxing cage of nearest  
 193 neighbors is found to be present only in dense  
 194 fluids at low temperatures. Near the melting point,  
 195 where the particles are trapped in the cage, the  
 196 model predicts a backscattering effect, i.e., a neg-  
 197 ative minimum in the decay of the VACF, whereas  
 198 it predicts a monotonous decay at the critical re-  
 199 gion.

200 The evolution in time of the VACF is in ac-  
 201 cordance with the simulation results, with a  
 202 threshold of temperature ( $\sim 1300$  K) beyond which  
 203 the backscattering effects disappear. The density  
 204 corresponding to this limit is about 3 times the  
 205 critical density, a value ( $\sim 0.4$  g cm $^{-3}$ ) where the  
 206 nearly-free electron model for electronic transport  
 207 properties fails [16], reflecting thus the importance  
 208 of the electron correlation effects in the elaboration  
 209 of the pair potential. Indeed, the behaviour of the  
 210 VACF can be largely attributed to the nature of  
 211 the pair potential operating between the particles.  
 212 Exploring which specific details of the interionic  
 213 potential drive the dynamics of liquid metals,  
 214 Bermejo et al. [17] reach the conclusion that it is  
 215 probably the curvature of the main minimum of  
 216 the potential, while the short-range repulsive part  
 217 and the long-range oscillatory part are of lesser  
 218 importance. These assumptions should be consid-  
 219 ered in the fullest detail for the case of the ex-  
 220 panded liquid metals.

221 In Fig. 1, it seems evident that the short-time  
 222 features of the VACF are well reproduced by the  
 223 model, which is able to mimic with a good ap-  
 224 proximation the behaviour of the MD simulation.  
 225 In contrast, the model is limited for describing the  
 226 long-time behaviour. Although a significant dif-  
 227 ference is apparent between both the simulation  
 228 and the model VACFs near the melting point, the  
 229 corresponding diffusion coefficients have practi-  
 230 cally the same value as the experimental data  
 231 ( $D \sim 0.235 \times 10^{-8}$  m $^2$ s $^{-1}$ ) quoted by Kahl et al.  
 232 [13]. For comparison, we mention two other re-  
 233 sults obtained by more sophisticated methods  
 234 [14,15], respectively  $D \sim 0.23$  and  $D \sim 0.32 \times 10^{-8}$   
 235 m $^2$ s $^{-1}$ . When approaching the critical point, the  
 236 difference between both results of the diffusion

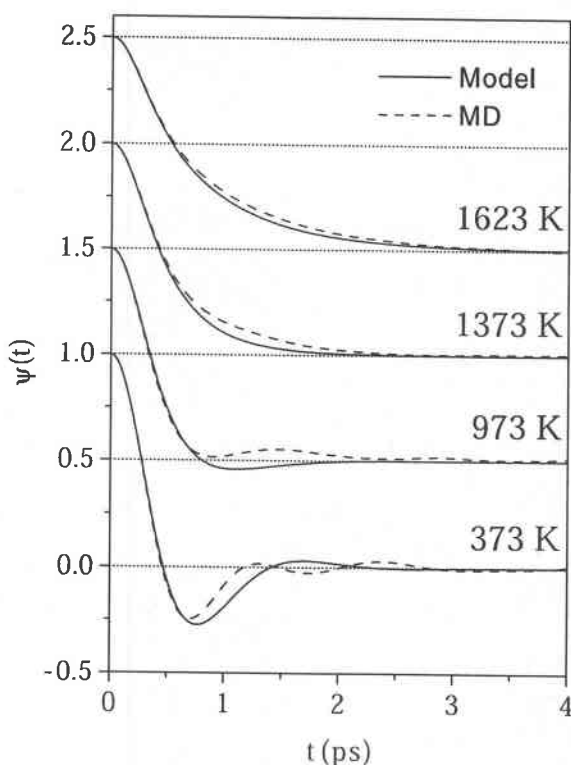


Fig. 1. Normalized VACF for Cs at four temperatures along the liquid-vapour coexistence curve. MD results are presented as dashed lines whereas the solid lines correspond to the results obtained with the analytical results.

coefficient slightly increases even if the curves of 237  
 the VACF displayed in Fig. 1 show a striking re- 238  
 semblance to each other. 239

## 5. Conclusion 240

241 Studies of the diffusional dynamics in Cs along 241  
 the liquid-vapour coexistence curve were pre- 242  
 sented. For the sake of comparison, we have pre- 243  
 sented simultaneously our results of the VACF 244  
 and the diffusion coefficient obtained with MD 245  
 simulation and from a simple model that relates 246  
 the jump and vibrational frequencies to the first 247  
 two moments governing the short-time behaviour 248  
 of the VACF. It is found that the model predicts 249  
 the values of the diffusion coefficient and the evo- 250  
 lution in time of the VACF in good agreement 251

252 with simulation data. In this work, the Fiolhais et  
 253 al. [5] pseudopotential and the Farid et al. [12]  
 254 local-field correction seem to be a good association  
 255 since they provide a quite satisfactory description  
 256 of the dynamic properties for expanded Cs beyond  
 257 the onset of electron localization. So, the large  
 258 change of the geometrical arrangement with den-  
 259 sity along the liquid-vapour coexistence line gives  
 260 a clear indication on the transferability of the Fi-  
 261 olhais pseudopotential from the solid state to any  
 262 environment.

### 263 References

- 264 [1] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 79 (1983) 4507.  
 265 [2] U. Mohanty, Phys. Rev. A 32 (1985) 3054.  
 266 [3] K. Tankeshwar, B. Singla, K.N. Pathak, J. Phys.: Con-  
 267 dens. Matter 3 (1991) 3173.  
 268 [4] S.K. Sharma, K. Tankeshwar, J. Phys.: Condens. Matter 8  
 269 (1996) 10839.  
 270 [5] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. MacLaren,  
 271 M. Brajczewska, Phys. Rev. B 51 (1995) 14001;  
 272 Phys. Rev. B 53 (1996) 13193;
- F. Nogueira, C. Fiolhais, J.P. Perdew, Phys. Rev. B 59 273  
 (1999) 2570. 274
- [6] M. Boulahbak, N. Jakse, J.F. Wax, J.L. Bretonnet, J. 275  
 Chem. Phys. 108 (1998) 2111. 276
- [7] J.F. Wax, R. Albaki, J.L. Bretonnet, Phys. Rev. B 62 277  
 (2000) 14818. 278
- [8] U. Balucani, M. Zoppi, Dynamics of the Liquid State, 279  
 Clarendon Press, Oxford, 1994. 280
- [9] D.C. Douglas, J. Chem. Phys. 35 (1960) 81. 281
- [10] J.F. Wax, J.L. Bretonnet, J. Non-Cryst. Solids 250-252 282  
 (1999) 30. 283
- [11] R. Winter, C. Pilgrim, F. Hensel, C. Morkel, W. Gläser, J. 284  
 Non-Cryst. Solids 156-158 (1993) 9. 285
- [12] B. Farid, V. Heine, G.E. Engel, I.J. Robertson, Phys. Rev. 286  
 B 48 (1993) 11602. 287
- [13] G. Kahl, S. Kambayashi, G. Nowotny, J. Non-Cryst. 288  
 Solids 156-158 (1993) 15. 289
- [14] B.J.C. Cabral, J.L. Martins, Phys. Rev. B 51 (1995) 872. 290
- [15] S. Gomez, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez, M.J. Stott, S. 291  
 Dalgic, M. Silbert, J. Non-Cryst. Solids 250-252 (1999) 292  
 163. 293
- [16] R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, R. Winter, F. Noll, F. 294  
 Hensel, J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 1659. 295
- [17] F.J. Bernejo, M.L. Saboungi, D.L. Price, M. Alvarez, B. 296  
 Roessli, C. Cabrillo, A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 297  
 106. 298  
 299



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2002) xxx-xxx

---



---

 JOURNAL OF  
 NON-CRYSTALLINE SOLIDS
 

---



---

www.elsevier.com/locate/jnoncrsol

## Diffusion coefficient of liquid alkali metals near the melting point

J.-F. Wax \*, R. Albaki, J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière, Condensée, Université de Metz, 1, boulevard D.F. Arago, CP 87811, 57078 Metz cedex 3, France

### Abstract

The diffusion of atoms in liquid Li, Na, K, Rb, and Cs is investigated near the melting point. The pair interactions are described with the pseudopotential of Fiolhais et al. [Phys. Rev. B 51 (1995) 14001; 53 (1996) 13193(E)] and the properties of the alkali elements are calculated by molecular dynamics simulation. The static structure, the velocity autocorrelation function, its spectral density, as well as its memory function are computed. It is found that the diffusion coefficients extracted from these functions are in good agreement with the experimental data. Besides, the existence of a scalable behaviour for these properties is discussed.

© 2002 Published by Elsevier Science B.V.

IDT: L150; C240; D210

PACS: 61.25.Mv; 66.10.Cb

### 1. Introduction

A great deal of physical properties of liquid alkali metals have been measured [1], and among them the dynamic properties. On the other hand, the relative simplicity of the electronic structure of these metals confers on them the status of an ideal benchmark for models and theories. For instance, it has often been proposed that alkali metals could present scalable properties [2–6].

In this work, we are interested in the prediction of the velocity autocorrelation function, its spectral density, its memory function, and the self-

diffusion coefficient. We examine the question of the universality of these properties in the set of alkali metals from Li to Cs. The interactions are described with the pseudopotential of Fiolhais et al. [7] that has proven its ability to describe alkali metals. Indeed, this potential developed for the solid state appears to be also adequate for the liquid, since it appears to be highly transferable in the case of either alkali [8,9] and alkaline-earth metals [10]. In order to compute the desired properties, we use molecular dynamics that allow us to get the microscopic motion of the atoms.

### 2. Formalism

We use the so-called individual version of the pseudopotential developed by Fiolhais et al. [7] to

\* Corresponding author. Tel.: +33-3 8731 5850; fax: +33-3 8731 5801.

E-mail address: wax@dzeta.sciences.univ-metz.fr (J.-F. Wax).

Table 1

Individual parameters ( $R_1$ ,  $\alpha_1$ ) of Fiolhais et al.'s [7] pseudopotential, temperature  $T$  and atomic volume  $V/N$ , reduced units of distance  $r_{\min}$  and time  $\tau$ , Einstein frequency  $\omega_0$ , calculated  $D$  and experimental  $D_{\text{exp}}$  diffusion coefficients

Element	$\alpha_1$	$R_1$ (Å)	$T$ (K)	$V/N$ (Å <sup>3</sup> )	$r_{\min}$ (Å)	$\tau$ (ps)	$\omega_0\tau$	$D\tau/r_{\min}^2$	$D_{\text{exp}}\tau/r_{\min}^2$
Li	4.113	0.191	493	22.55	3.39	0.440	18.5	$2.76 \times 10^{-2}$	$2.95 \times 10^{-2}$
Na	3.499	0.261	402	41.50	4.01	1.050	16.96	$3.32 \times 10^{-2}$	$3.48 \times 10^{-2}$
K	3.321	0.361	353	78.59	4.99	1.821	17.25	$3.32 \times 10^{-2}$	$3.16 \times 10^{-2}$
Rb	3.197	0.402	353	96.71	5.31	2.868	16.53	$4.03 \times 10^{-2}$	$3.98 \times 10^{-2}$
Cs	3.138	0.449	328	120.60	5.76	4.016	16.88	$3.62 \times 10^{-2}$	$3.36 \times 10^{-2}$

43 describe the electron-ion interaction. It is a func-  
 44 tion of two parameters  $\alpha$  and  $R$ , whose values  
 45 (Table 1) are fitted in order to reproduce the  
 46 dominant electronic features of the solid. The ex-  
 47 change and correlation part of the electron-electron  
 48 interaction is described by Ichimaru and  
 49 Utsumi's [11] local-field correction  $G(q)$ .

50 In order to compute single particle dynamic  
 51 properties, we use molecular dynamics, which  
 52 provides us directly with the time evolution of the  
 53 positions and velocities of each particle. We per-  
 54 formed the simulations in the NVE microcanoni-  
 55 cal ensemble with  $N = 256$  particles. After a 10 000  
 56 time steps with a long relaxation stage during  
 57 which the velocities are rescaled each 50 time steps  
 58 to the expected temperature, the production stage  
 59 is launched and positions and velocities are mea-  
 60 sured each 10 time steps.

61 The velocity autocorrelation function (VACF)  
 62 is defined by

$$\psi(t) = \frac{1}{N} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) dt_0 \quad (1)$$

64 and is related to the self-diffusion coefficient,  $D$ , as

$$D = \frac{1}{6} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) dt. \quad (2)$$

66 Its spectral density is obtained from its Fourier  
 67 transform

$$\tilde{\psi}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

69 and its memory function,  $M(t)$ , is defined through  
 70 the following Volterra equation

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = - \int_0^t M(t-\tau) \psi(\tau) d\tau. \quad (4)$$

72 For the states investigated in this study, which  
 73 are near the melting point, the knowledge of  $\psi(t)$   
 74 on a 2 ps time interval is sufficient to compute  $D$ ,  
 75  $\tilde{\psi}(\omega)$ , and  $M(t)$ . The production stage is 40 000  
 76 time steps long and the statistics is improved by  
 77 successive shifts of the time origin.

78 If the spectral density can easily be deduced by  
 79 a Fourier transform of  $\psi(t)$ , extracting the mem-  
 80 ory function is a more subtle task. One will find all  
 81 necessary details in the paper of Berne and Harp  
 82 [12].

### 3. Results 83

84 The thermodynamic states investigated are 84  
 85 summarized in Table 1. This table also presents the 85  
 86 corresponding Einstein frequencies,  $\omega_0$ , and self- 86  
 87 diffusion coefficients,  $D$ . In order to check the 87  
 88 universality of the behaviour of the alkali metals, 88  
 89 we need to define scaling parameters that lead to 89  
 90 reduced units. For masses and distances, it is 90  
 91 natural to use the atomic mass,  $m$ , and the inter- 91  
 92 atomic distance, represented by the position  $r_{\min}$  of 92  
 93 the first minimum of  $u(r)$ . There are two possible 93  
 94 options of choosing the energy unit: the first one is 94  
 95  $\varepsilon = u(r_{\min})$  identified as the depth of the first 95  
 96 minimum of  $u(r)$  and the second one is more 96  
 97 general and relates to the temperature [2]. We 97  
 98 choose the latter one, i.e.  $\varepsilon = k_B T$ , so that the 98  
 99 reduced time unit is  $\tau = r_{\min}(m/k_B T)^{1/2}$ . These values 99  
 100 are summarized in Table 1. Subsequently, we will 100  
 101 present all our results expressed in these reduced 101  
 102 units. 102

103 Fig. 1 presents the effective pair potentials  $u(r)$   
 104 and the pair distribution functions  $g(r)$ . The  
 105 VACF are shown in Fig. 2, while Figs. 3 and 4 105

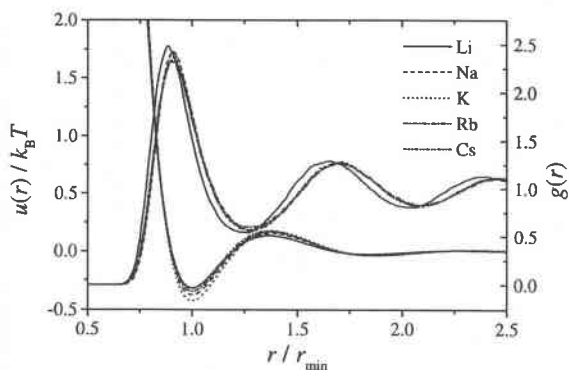


Fig. 1. Reduced pair interaction potentials  $u(r)$  (left axis) and pair distribution functions  $g(r)$  (right axis) for Li (solid line), Na (dashed line), K (dotted line), Rb (dash-dotted line), and Cs (dash-dot-dotted line).

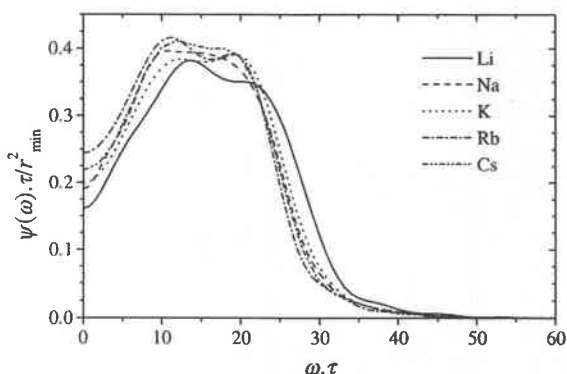


Fig. 3. Spectral densities of the VACF; same legend as Fig. 1.

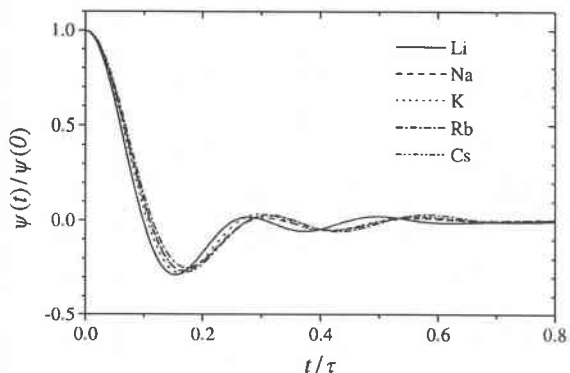


Fig. 2. Velocity autocorrelation functions; same legend as Fig. 1.

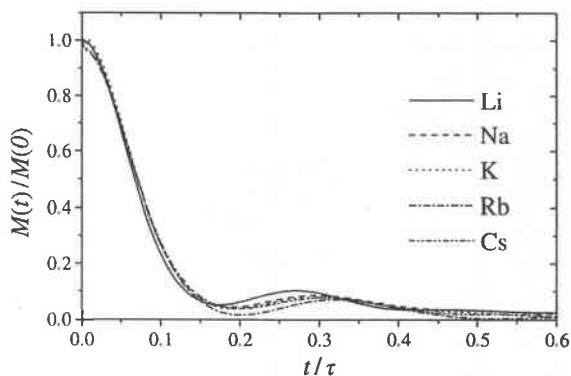


Fig. 4. Memory functions of the VACF; same legend as Fig. 1.

106 display the spectral densities and memory func-  
107 tions, respectively.

108 **4. Discussion**

109 While with other potentials such as Price et al.'s  
110 [2] or Shaw's [4], there is quite an exact coincidence  
111 of the curves of  $u(r)$  for all the alkali metals, except  
112 maybe for Li, we observe here that slight differ-  
113 ences appear. If the global shapes are the same and  
114 the repulsive parts are quite identical, elsewhere  
115 the differences are only a few percent.

116 As observed in other works [8,13], the pair  
117 distribution functions are in excellent agreement

118 with experiments (not shown here). While the  
119 scaling appears to be effective in the cases of Na,  
120 K, Rb, and Cs, Li exhibits slight differences. This  
121 situation has already been observed and it explains  
122 why Li is often kept out of studies on liquid alkali  
123 metals. As already mentioned by Wax et al. [4], the  
124 specific behaviour of Li has to be related to the  
125 packing fraction  $\eta$  of the fluid. Indeed, if one de-  
126 fines  $\eta = \pi d^3 N / (6V)$ , it appears to be 0.51, 0.52,  
127 0.50, and 0.51 for Na, K, Rb, and Cs, respectively,  
128 but 0.56 for Li, with  $d$  defined as in Ref. [4].

129 Dealing with the VACF, Li is once more the  
130 most different element of the set, mainly because of  
131 a noticeable phase shift of the oscillations. Nev-  
132 ertheless, the amplitude of the oscillations, and  
133 especially the depth of the backscattering mini-  
134 mum, are quite the same for the five elements.

135 Spectral densities and memory functions con-  
 136 firm these trends. We can point out a typical broad  
 137 split peak in the spectral density in the range be-  
 138 tween 10 and 20 rad  $\tau^{-1}$ , around the value of the  
 139 Einstein frequency  $\omega_0$ . The low frequency limit,  
 140  $\bar{\psi}(\omega = 0)$ , is related to the self-diffusion coefficient.  
 141 The calculated values are in good agreement with  
 142 experimental ones and with other published stud-  
 143 ies [2,3].  $D$  also presents scaling properties, which  
 144 are less pronounced. Indeed, it is very sensitive to  
 145 the variations of temperature and it should be  
 146 argued that the investigated thermodynamic states  
 147 do not exactly correspond to the same state on a  
 148 reduced phase diagram.

149 The memory functions present the well-known  
 150 features, consisting in a rapid decay that is the  
 151 result of binary collisions and a long tail attributed  
 152 to coupling with collective modes such as density  
 153 fluctuations. The fact that the binary contribution  
 154 coincides very well for Na, K, Rb, and Cs has to be  
 155 related to the similitude of the repulsive part of  
 156 their respective pair potentials and between their  
 157 packing fractions.

## 158 5. Conclusion

159 In this paper, we pursued two distinct goals.  
 160 The first goal was to compare the predictions ob-  
 161 tained with Fiolhais' pseudopotential with experi-  
 162 mental results when available. We confirmed our  
 163 opinion that this potential provides us with a good  
 164 description of the interactions of alkali metals and  
 165 that it is transferable to the liquid state. The sec-  
 166 ond goal was to check the existence of scaling

properties in the alkali metals. We observed that 167  
 Na, K, Rb, and Cs exhibit universal behaviour, 168  
 provided that the distances and time are correctly 169  
 scaled. On the other hand, Li is always slightly 170  
 different and this might be related to the electronic 171  
 structure of its core, namely, the lack of  $p$ -elec- 172  
 trons. As noticed by Wax et al. [4], this induces a 173  
 higher packing fraction in the case of Li (also 174  
 observed here) that modifies the static and the 175  
 dynamic properties as well. 176

## References

- 177
- [1] R.X. Ohse, Handbook of Thermodynamic and Transport 178  
 Properties of Alkali Metals, Blackwell, Oxford, 1985. 179
  - [2] U. Balucani, A. Torcini, R. Vallauri, Phys. Rev. A 46 180  
 (1992) 2159. 181
  - [3] U. Balucani, A. Torcini, R. Vallauri, Phys. Rev. B 47 182  
 (1993) 3011. 183
  - [4] J.-F. Wax, N. Jakse, J.-L. Bretonnet, Phys. Rev. B 55 184  
 (1997) 12099. 185
  - [5] H.B. Singh, A. Holz, Phys. Rev. A 28 (1983) 1108. 186
  - [6] L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez, M. Silbert, J.A. Alonso, J. 187  
 Phys. Condens. Matter 5 (1993) 9261. 188
  - [7] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. MacLaren, 189  
 M. Brajczewska, Phys. Rev. B 51 (1995) 14001, 53 (1996) 190  
 13193(E). 191
  - [8] M. Boulahbak, N. Jakse, J.-F. Wax, J.-L. Bretonnet, J. 192  
 Chem. Phys. 108 (1998) 2111. 193
  - [9] E.M. Tammam, J.-F. Wax, N. Jakse, J.-L. Bretonnet, J. 194  
 Non-Cryst. Solids 250-252 (1999) 24. 195
  - [10] J.-F. Wax, R. Albaki, J.-L. Bretonnet, Phys. Rev. B 62 196  
 (2000) 14818. 197
  - [11] S. Ichimaru, K. Utsumi, Phys. Rev. B 24 (1981) 7385. 198
  - [12] B.J. Berne, D. Harp, Adv. Chem. Phys. 17 (1970) 63. 199
  - [13] J.-F. Wax, R. Albaki, J.-L. Bretonnet, Phys. Rev. B, in 200  
 press. 201